

# 镁铝铁类水滑石对苯酚的吸附特性及机理研究

杨溢<sup>1</sup>, 高艳娟<sup>2\*</sup>, 赵杏雪<sup>1</sup>, 田云福<sup>1</sup>

(1. 西山煤电(集团)有限责任公司, 山西太原 030012;

2. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024)

**摘要:**通过共沉淀法制备了层状双金属氢氧化物 Mg/Al/Fe-LDHs, 考察了 LDHs 投加质量、苯酚初始质量浓度、溶液 pH 和反应温度 ( $T$ ) 对苯酚吸附特性的影响。结果表明, LDHs 投加质量为 0.5 g、苯酚初始质量浓度为 10 mg/L、pH=8.0、 $T=35^{\circ}\text{C}$  最佳吸附条件下, 平衡吸附量达 17.41 mg/g。吸附过程符合一级动力学方程, 吸附速率为  $0.0217\text{ min}^{-1}$ , 平衡吸附量为 9.30 mg/g。吸附前后材料的 XRD 和 FT-IR 表征结果表明, LDHs 吸附苯酚机理不仅涉及表面吸附, 还包括 LDHs 板层结构重建和羟基离子置换。

**关键词:** 苯酚; 层状双金属氢氧化物; 吸附动力学; 等温吸附; 吸附机理

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0183-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.033

## Adsorption performance of phenol by Mg/Al/Fe-layered double metal hydroxides (LDHs) and potential mechanism

YANG Yi<sup>1</sup>, GAO Yan-juan<sup>2\*</sup>, ZHAO Xing-xue<sup>1</sup>, TIAN Yun-fu<sup>1</sup>

(1. Xishan Coal Electricity Group Company Limited, Taiyuan 030012, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Mg/Al/Fe-layered double metal hydroxides (LDHs) are prepared via co-precipitation method. The influences of LDHs dosage, initial concentration of phenol, pH value of solution and reaction temperature on phenol adsorption are investigated. Results show that the maximum adsorption capacity reaches  $17.41\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  under the optimal adsorption conditions that the dosage of LDHs is 0.5 g, the initial concentration of phenol is  $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=8.0 and  $T=35^{\circ}\text{C}$ . It is verified that the adsorption process fits the first-order kinetic equation, with an adsorption rate of  $0.0217\text{ min}^{-1}$  and an equilibrium adsorption capacity of  $9.30\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . The results through XRD and FT-IR characterization on the material before and after adsorption indicate that the adsorption mechanism of phenol by LDHs involves surface adsorption, structure reconstruction of LDHs layers and replacement of hydroxyl ion.

**Key words:** phenol; layered double metal hydroxides; adsorption kinetics; isothermal adsorption; adsorption mechanism

煤化工废水水质十分复杂, 含有大量酚类、长链烷烃类、芳香烃类、杂环类、氨氮、氰等有毒有害物质, 是一种典型的高浓度难生物降解的工业废水<sup>[1]</sup>。其中, 复杂的酚类化合物已成为优先处理和重点控制目标, 特别是对于 Lurgi 煤制气废水, 酚类物质质量浓度高达数千 mg/L, 占总化学需氧量的 50% 以上。酚类污染物具有高环境危害性、难降解和易生物积累等特点, 释放到环境中会严重威胁自然生态系统和人类生活, 因此受到环保领域的重点关注<sup>[2]</sup>。

层状金属氢氧化物 (LDHs) 是近年来发展迅速的无机功能材料, 具有耐酸碱性、热稳定性以及主体

层板可调变性和层间客体阴离子可交换性等特点<sup>[3]</sup>, 广泛应用于吸附<sup>[4]</sup>、催化<sup>[5]</sup>、阻燃<sup>[6]</sup>、医药<sup>[7]</sup>等领域。LDHs 作为典型的阴离子吸附剂, 有空隙结构发达、比表面积大、吸附率高等特点, 在处理阴离子方面具有独特优势。在一定温度下 LDHs 焙烧后会转变为金属氧化物, 当进入水环境会恢复其原有的层状结构, 称为“记忆效应”, 因此, 水处理中常利用“记忆效应”去除某些污染物。如李玉才等<sup>[8]</sup>研究了 LDHs 对孔雀石绿模拟染料去除效果; 刘吉明等<sup>[9]</sup>研究了 LDHs 对矿井水中氟离子和硫酸根离子的吸附特性; 王蒙等<sup>[10]</sup>探索了 LDHs 对磷酸盐的吸附效能。但目前对 LDHs 吸附苯酚的研

收稿日期: 2022-06-20; 修回日期: 2023-04-14

基金项目: 山西省基础研究项目 (20210302124133)

作者简介: 杨溢 (1988-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事煤矿、电力、煤焦化废水处理及煤基固废处置方面的研究, 512205959@qq.com; 高艳娟 (1988-), 女, 博士, 讲师, 主要从事工业废水处理及资源化利用研究, 通讯联系人, yanjuangao-@163.com。

究报道较少。

为此,笔者采用共沉淀法制备了 Mg/Al/Fe-LDHs,考察了 LDHs 投加质量、苯酚初始质量浓度、溶液 pH 和反应温度对 LDHs 吸附苯酚的影响。通过 X-射线衍射分析、傅里叶红外光谱分析和电镜扫描等手段对合成的吸附剂进行特性表征,并结合吸附动力学模型分析探索了 LDHs 吸附苯酚的机理。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料与仪器

材料:六水合硝酸镁、九水合硝酸铁、九水合硝酸铝、碳酸钙、氢氧化钠、盐酸、硫酸亚铁、碘化钾、硫酸铜、乙醚、三氯甲烷、氯化氨、氨基安替比林、磷酸、硫酸、溴酸钾、溴化钾、硫代硫酸钠等,均为分析纯。

仪器:UV-26001 紫外-可见分光光度计,岛津仪器苏州有限公司生产;SX<sub>2</sub> 型马弗炉,天津市中环实验电炉有限公司生产;THZ-C 型恒温水浴振荡器,江苏省太仓市实验设备厂生产;GZX-9076 型数显鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂生产;PHS-3C 型 pH 计,上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂生产;X 射线衍射仪,日本岛津公司生产;傅里叶红外光谱仪,美国 PerkinElmer 公司生产;扫描电子显微镜,日本电子株式会社生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 Mg/Al/Fe 类水滑石的制备

采用共沉淀法制备 Mg/Al/Fe 层状双金属氢氧化物。根据天然类水滑石化合物组成离子的摩尔比 [ $n(\text{M}^{2+}) : n(\text{M}^{3+})$  一般为 3 : 1], 按照  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 3 : 0.8 : 0.2$  称取一定量的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,溶于约 150 mL 去离子水中得到溶液 A;另称取 2 mol/L NaOH 和 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合制成溶液 B。将 A、B 溶液同时缓慢滴入装有 300 mL 去离子水的烧杯中,匀速搅拌并保持 pH 稳定在 10。滴定结束继续搅拌 1 h 后置于 65℃ 干燥箱静置 24 h。取出冷却后反复洗涤抽滤至滤液呈中性,将得到的滤饼于 80℃ 烘干 12 h 后得到 Mg/Al/Fe LDHs。将初步制备的 Mg/Al/Fe LDHs 置于马弗炉中,在 500℃ 焙烧 4 h 得到焙烧产物。以未焙烧类水滑石为对照,通过观察焙烧前后晶体结构改变(XRD 图谱变化)验证 LDHs 制备是否成功。

#### 1.2.2 Mg/Al/Fe 类水滑石的分析表征

利用 XRD 分析 LDHs 样品及吸附后材料的晶相结构变化。取适量干燥后的样品用玻璃片压平,置于仪器中连续扫描。具体测试条件为:Cu 靶 K $\alpha$  射线,管电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA,扫描的角度 5~70°,扫描速度 80°/min。利用 FT-IR 分析样品官能团的变化。将真空干燥的样品与色谱纯 KBr 在钨灯光照射下充分混匀研磨并压片制样(KBr:样品质量比 1 : 150~1 : 200),扫描范围 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。利用 SEM (JEOL JSM-6360,日本)观察样品形貌特征。将少量样品均匀涂敷在样品盘上粘贴的导电胶上后,喷金增强样品导电性,置于样品台观测。具体测试条件为:高真空模式 3.0 nm@30 kV,WD = 8 mm,低真空模式 4.0 nm@30 kV,WD = 5 mm;放大倍数 5~3 000 000 倍;加速电压 0.5~30 kV;束流为 1pA~1 $\mu$ A。

#### 1.2.3 Mg/Al/Fe 类水滑石吸附苯酚试验设计

以焙烧后的 LDHs 为吸附剂,分别考察 LDHs 投加质量(0.1、0.5、1.0 g)、苯酚初始质量浓度(2、10、20、30、50 mg/L)、溶液 pH(3、4、5、7、9、11)和反应温度(25、30、35、40、50℃)对苯酚吸附特性的影响。分别移取 50 mL 不同质量浓度的苯酚溶液至 250 mL 锥形瓶中,加入适量 LDHs 后,用 HCl 和 NaOH 调节适宜 pH 后,置于恒温振荡器中开启吸附反应。每隔一段时间收集滤液,采用 4-氨基安替比林法在紫外-可见分光光度计上(510 nm)测定水中苯酚质量浓度,并用式(1)计算不同时间 LDHs 对苯酚的吸附量  $q_t$ ;在吸附平衡后用式(2)计算平衡吸附量  $q_e$ 。对吸附过程进行动力学和热力学拟合,并结合特性表征结果探索类水滑石吸附苯酚的机理。

$$q_t = (C_0 - C_t) \times V/m \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (2)$$

式中: $q_t$  和  $q_e$  分别为不同吸附时间及吸附平衡时 LDHs 对苯酚的吸附量,mg/g; $C_0$  为苯酚初始质量浓度,mg/L; $C_t$  和  $C_e$  分别为不同时间及吸附平衡时溶液中残留的苯酚质量浓度,mg/L; $V$  为反应体系体积,L; $m$  为 LDHs 投加质量,g。

为了解析 LDHs 对苯酚的吸附过程,分别通过吸附动力学模型(拟一级动力学、拟二级动力学和粒内扩散模型)和 Langmuir 吸附等温模型来描述吸附过程。

拟一级动力学和拟二级动力学公式分别为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_c^2 + t/q_e \quad (4)$$

式中:  $k_1$  为吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为拟二级吸附速率常数,  $\text{g}(\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

粒内扩散模型公式为:

$$q_t = k_f t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中:  $k_f$  为粒内扩散速率常数,  $\text{g}(\text{mg} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LDHs 投加质量对苯酚吸附特性的影响

不调控体系 pH、苯酚初始质量浓度为 10 mg/L、温度 25℃ 时, 投加不同质量 LDHs 对苯酚吸附效果的影响如图 1 所示。由图 1 可知, 苯酚去除率随 LDHs 投加质量的增加逐步增加, 但是计算所得平衡吸附量  $q_e$  不断降低。LDHs 投加质量从 0.1 g 提高到 0.5 g, 苯酚去除率从不足 20% 显著提升至 78.2%, 这是因为 LDHs 投加量增多导致其表面活性位点增多, 能够吸附更多的苯酚。LDHs 投加质量为 1.0 g 时苯酚去除率最高, 达 84.9%, 此时  $q_e$  最低, 仅为 1.68 mg/g, 较投加量为 0.5 g 的实验组降低了 85%。这是因为过多 LDHs 投加, 导致单位质量吸附剂分配到的苯酚质量浓度降低; 另一方面, 过多 LDHs 意味着颗粒间碰撞几率增加, 导致吸附材料凝聚降低比表面积, 造成苯酚吸附效率损失。

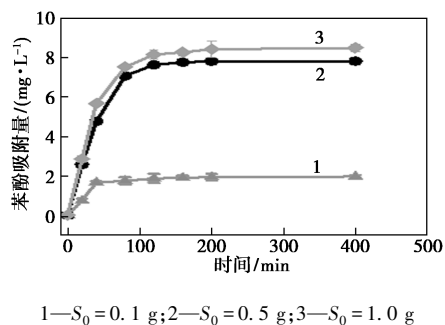


图 1 LDHs 投加质量对苯酚吸附效果的影响

### 2.2 苯酚初始质量浓度对吸附特性的影响

不调控体系 pH、LDHs 投加质量为 0.5 g、温度 25℃ 时, 苯酚初始质量浓度对吸附效果的影响如表 1 所示。由表 1 可知, 在 LDHs 投加质量一定时, 随着溶液初始质量浓度的增加, 苯酚吸附效率不断下降。苯酚初始质量浓度较低 (2 mg/L 和 5 mg/L) 时, 投加的 LDHs 对苯酚的吸附率达 90% 以上, 表明 LDHs 的吸附点位充足。当苯酚初始质量浓度从 10 mg/L 提高至 30 mg/L 时, 苯酚去除率从 88.5% 显著下降至 67%, 但  $q_e$  显著增加了 2.27 倍。初始质量浓度为 50 mg/L 时, 苯酚去除率低于 50%, 且

$q_e$  增幅急剧降低, 这是因为此时溶液体系中苯酚过剩, 而吸附剂活性点位不足。

表 1 苯酚初始质量浓度对吸附效果的影响

苯酚初始质量 浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	苯酚吸附质量 浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	苯酚残余质量 浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	苯酚去除率/ %
2	1.84	0.16	92.0
5	4.51	0.49	90.2
10	8.85	1.15	88.5
30	20.10	10.10	67.0
50	24.50	25.50	49.0

### 2.3 反应温度和溶液 pH 对苯酚吸附特性的影响

反应温度和溶液 pH 对苯酚吸附特性的影响如表 2 和表 3 所示。由表 2 可知, 随着温度升高, 苯酚吸附容量逐渐增加。pH = 7.0、LDHs 投加质量为 0.5 g、温度为 25℃ 时,  $q_e$  为 3.55 mg/g, 当温度升高到 40℃ 时, 平衡吸附量可达 3.61 mg/g。这一过程说明吸附过程涉及化学反应, 且是吸热反应。

表 2 温度对苯酚吸附特性的影响

吸附时间/ min	温度/℃				
	25	30	35	40	50
30	1.20	1.31	1.41	1.50	1.61
60	2.24	2.31	2.41	2.57	2.90
90	2.96	3.06	3.05	3.17	3.27

表 3 pH 对苯酚吸附特性的影响

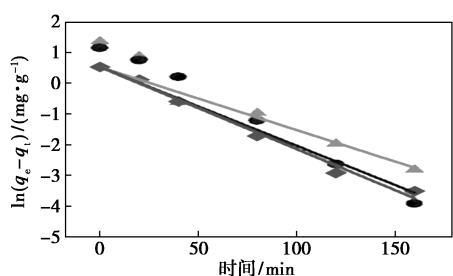
pH	平衡吸附量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	pH	平衡吸附量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
3	3.41	7	3.72
4	3.52	9	3.84
5	3.64	11	3.65

溶液 pH 对苯酚吸附效率影响较为显著。黄清军等的研究表明, Mg/Al-NO<sub>3</sub> 水滑石的零电荷点  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  为 11.9, 当  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , 电荷表面带正电; 研究涉及的 pH 均低于零电荷点, 故 LDHs 带正电<sup>[11]</sup>。因此, 在酸性环境中, 由于苯酚微弱电离产生的酚氧基负离子较少, 导致苯酚吸附量较低。由表 3 可知, 随着 pH 从 5.0 升高至 7.0, 平衡吸附量  $q_e$  逐渐从 3.64 mg/g 提高至 3.72 mg/g。pH 升高至 9.0 时,  $q_e$  达最大值 3.84 mg/g, pH 继续升高反而导致吸附量降低。这是因为随着苯酚的持续电离, 酚氧基负离子在溶液中累积, 与 LDHs 材料层板间的羟

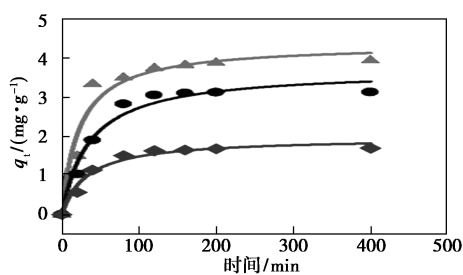
基负离子之间产生静电排斥,抑制了 LDHs 对苯酚的持续吸附,致使  $q_e$  降低。

### 2.4 Mg/Al/Fe 类水滑石吸附苯酚动力学

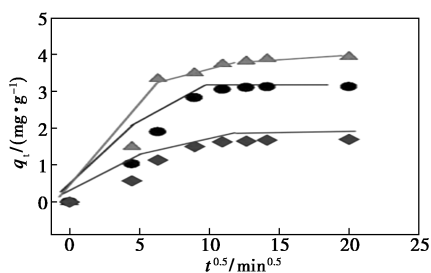
实验数据拟合的吸附动力学结果如图 2 所示,相关参数如表 4 所示。从图 2、表 4 可知,拟一级动力学的相关系数更高,且投加量为 0.5 g 的实验组的吸附速率常数最高,达  $0.31 \text{ min}^{-1}$ ,相应苯酚吸附容量为  $3.128 \text{ mg/g}$ ,与实验数据基本一致。虽然拟二级动力学的相关系数相对较低,但是吸附速率常数的排序为  $0.007 < 0.01 < 0.014$ ,进一步证实了投加量为 0.5 g 吸附组的优越性。由颗粒内扩散模型拟合曲线可知,  $q_t$  与  $t$  不是直线关系,表明 LDHs 吸附苯酚为一复杂过程,除了吸附扩散可能存在其他吸附机理<sup>[12]</sup>。进一步解析可知,吸附过程可分 3 个阶段:80 min 前,苯酚分子向 LDHs 表面扩散占主导,这与实验初始较高的苯酚质量浓度和充足的 LDHs 吸附位点有关;80~160 min 吸附速率减缓,表明吸附位点开始饱和;至 200 min 吸附基本达到平衡。



(a) 拟一级动力学



(b) 拟二级动力学



(c) 颗粒内扩散方程

1— $S_0=0.1 \text{ g}$ ; 2— $S_0=0.5 \text{ g}$ ; 3— $S_0=1.0 \text{ g}$

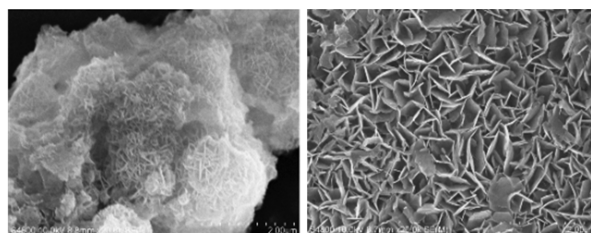
图 2 吸附动力学拟合曲线

表 4 Mg/Al/Fe 类水滑石吸附苯酚动力学拟合结果及相关参数

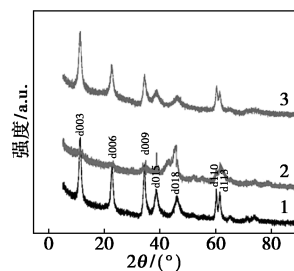
吸附剂 投加 质量 $S_0/\text{mg}$	拟一级 动力学方程		拟二级 动力学方程		颗粒内 扩散方程	
	$k_1/$ $\text{min}^{-1}$	$R^2$	$k_2/[L \cdot$ $(\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	$R^2$	$k_p/[ \text{mg} \cdot$ $(L \cdot \text{min})^{-1}]$	$R^2$
0.1	0.028	0.975	0.010	0.955	0.324	0.885
0.5	0.031	0.992	0.007	0.972	0.228	0.906
1.0	0.027	0.989	0.014	0.976	0.090	0.804

### 2.5 Mg/Al/Fe 类水滑石对吸附苯酚机理探索

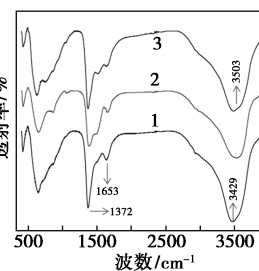
利用扫描电镜、XRD 和 FT-IR 分析 LDHs 吸附苯酚前后的特性变化,结果如图 3 所示。从图 3(a) 可以看见清晰的层状结构以及发达的空隙结构,为吸附苯酚提供了重要条件。由图 3(b)可知,新制备的 LDHs 具有峰形尖锐且对称的晶面衍射峰(003、006),表明合成产物具有较为理想的结晶度,晶相单一;衍射峰之间良好的倍数关系,经焙烧后晶体层状结构遭到破坏,仅剩余 MgO 特征结构,说明制备材料具备典型的层状双金属氢氧化物型特征<sup>[13]</sup>。吸附苯酚后,LDHs 特征峰重现,部分衍射峰强度相对未吸附前有所减弱,表明 LDH 层状结构部分恢复。焙烧 LDHs 的这种“记忆效应”使其与苯酚溶液接触后还原为层状结构,通过结构重建吸附苯酚进入层间。



(a) 电镜扫描图



1—新制备 LDHs; 2—焙烧后 LDHs; 3—吸附苯酚后 LDHs



1—新制备 LDHs; 2—焙烧后 LDHs; 3—吸附苯酚后 LDHs

图 3 LDHs 吸附苯酚前后特性变化

从图 3(c)可知,未吸附前波数为  $3429 \text{ cm}^{-1}$  的

波峰较为显著,该波段代表—OH的伸缩振动吸收峰,包括层间—OH和层间水分子的—OH<sup>[14]</sup>;吸附后该波峰转移至3 503 cm<sup>-1</sup>,与苯酚插入LDHs层间相关。1 653 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰代表结构水的变角振动和羧酸盐<sup>[15]</sup>,吸附苯酚后该振动带减弱,表明羧基参与了苯酚的吸附过程。此外,吸附后1 384 cm<sup>-1</sup>处振动带减弱,表明Mg—OH、Al—OH中的—OH参与了吸附过程。结合吸附后pH升高的现象,可推断吸附过程存在—OH被苯酚置换的可能性。

### 3 结论

(1) LDHs具有独特的“记忆效应”,但在苯酚废水处理中鲜有研究。故制备并研究了Mg/Al/Fe-LDHs对苯酚的吸附特性,得到LDHs投加质量为0.5 g、苯酚初始质量浓度为10 mg/L、pH=8.0、T=35℃为最佳吸附条件,平衡吸附量达3.13 mg/g,吸附过程满足拟一级动力学方程。

(2) 对比吸附前后LDHs的XRD及FT-IR图谱,解析了苯酚吸附过程中LDHs结构及官能团的特性变化,结合吸附动力学及pH影响分析,结果表明,Mg/Al/Fe-LDHs吸附苯酚涉及表面吸附、结构重建及羟基离子置换3种机理。

### 参考文献

- [1] Gracioso L H, Vieira P B, Baltazar M, *et al.* Removal of phenolic compounds from raw industrial wastewater by *Achromobacter* sp. isolated from a hydrocarbon-contaminated area [J]. *Water and Environment Journal*, 2019, 33(1): 40–50.
- [2] Mohammadi S, Kargari A, Sanaeepur H, *et al.* Phenol removal from industrial wastewaters: A short review [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2015, 53(8): 2215–2234.
- [3] 任锦, 梁良, 周瑜, 等. 功能化层状双金属氢氧化物材料的应用进展 [J]. *材料科学与工程学报*, 2019, 37(3): 509–516.
- [4] 吕鹏翼, 马文凯, 魏渤惠, 等. 改性电炉钢渣-多元LDHs对亚甲基蓝染料的脱色性能 [J]. *环境工程学报*, 2022, 16(3): 915–925.
- [5] Zhou L, Xie R, Wang L. Application of layered double hydroxides in electrocatalysis [J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(2): 275–282.
- [6] 朱启文, 杨保俊, 张告时, 等. 硅烷原位合成改性LDHs-PP复合材料阻燃性能研究 [J]. *现代化工*, 2022, 42(3): 205–210.
- [7] 李佳欣, 李蓓, 王纪康, 等. 水滑石(LDHs)及其衍生物在生物医药领域的研究进展 [J]. *化学学报*, 2021, 79(3): 238–256.
- [8] 李玉才, 李雨甜, 郭效军. Mg-Al LDHs/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系有效降解孔雀石绿模拟染料废水的研究 [J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(2): 326–331.
- [9] 刘吉明. 层状双金属氢氧化物的制备、表征及硫酸根和氟离子吸附性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [10] 王蒙, 詹旭, 杨龙, 等. MgZnAl-LDHs和MgZnAlFe-LDHs对磷酸盐的吸附 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(9): 2933–2941.
- [11] 黄清军, 廖梦尘, 曾虹燕, 等. 表面预处理对镁铝水滑石结构性质和缓释性能影响 [J]. *无机化学学报*, 2014, 30(7): 1542–1548.
- [12] Nora F, Lima V, Oliveira M, *et al.* Adsorptive potential of Zn-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for the removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103913.
- [13] Zaher A, Taha M, Farghali A A, *et al.* Zn/Fe LDH as a clay-like adsorbent for the removal of oxytetracycline from water: Combining experimental results and molecular simulations to understand the removal mechanism [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 12256–12269.
- [14] Tao X, Liu D, Cong W, *et al.* Controllable synthesis of starch-modified ZnMgAl-LDHs for adsorption property improvement [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457(1): 572–579.
- [15] Lin X, Luo X, Long Y. A sorbent of carboxymethyl cellulose loaded with zirconium for the removal of fluoride from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 415–422. ■
- [16] Sekar S, Panchu S E, Kolanthai E, *et al.* Enhanced stability of hydroxyapatite/sodium alginate nanocomposite for effective fluoride adsorption [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 58: 909–917.
- [17] Gao M, Wang W, Yang H, *et al.* Hydrothermal synthesis of hierarchical hollow hydroxyapatite microspheres with excellent fluoride adsorption property [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 289: 109620.
- [18] Singh S, Khare A, Chaudhari S. Enhanced fluoride removal from drinking water using non-calcined synthetic hydroxyapatite [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): 103704.
- [19] Mozaffari Majid M, Kordzadeh-Kermani V, Ghalandari V, *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020) [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 812: 151334.
- [20] Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390: 122156.
- [21] Zhang K, Wu S, He J, *et al.* Development of a nanosphere adsorbent for the removal of fluoride from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 475: 17–25.
- [22] Zare K, Banihashemi A, Javanbakht V, *et al.* Fluoride removal from aqueous solutions using alginate beads modified with functionalized silica particles [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1252: 132217.
- [23] Faizal A M, Kuttu S, Ezechi E H. Modelling of adams-bohart and youn-nelson on the removal of oil from water using microwave incinerated rice husk ash (MIRHA) [J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2014, 625: 788–791.
- [24] Yz A, Wl A, Xia J A, *et al.* Synthesis of strontium (Sr) doped hydroxyapatite (HAp) nanorods for enhanced adsorption of Cr(VI) ions from wastewater [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(12): 16730–16736. ■

(上接第182页)