

饮水中过量氟化物去除设计手册

黄承武 译

周葆珍 校

中国预防医学科学院 情报室
环境卫生监测所

中国预防医学中心卫生研究所

3.5
W

否认的声明

本报告经美国环境保护局给水办公室审阅，並批准出版。这一批准不表明书中内容必定反映美国环境保护局的观点和方针，其中所提到的行业名称和商品並不指定作为使用的赞同或推荐。

序

1972年5月美国国立牙科研究所估计有1,100个集体给水设备、服务人口约420万超出推荐的氟化物最高污染水平。大多数这些给水设备位于Arizona, Colorado, Illinois, Iowa, New Mexico, California南部, South Dakota和Texas等州。

美国公共卫生署倡议制订出饮水中氟化物最高污染水平。随后，美国环境保护局按照饮水安全法（公共法93-523）颁布美国暂行一级饮水条例时采用了这些标准。

由于持续摄入高浓度氟化物的水造成10岁左右儿童的斑齿而制订了氟化物标准。继续摄入更高浓度氟化物导致牙齿结构破坏，随之出现残疾性氟中毒、体重减轻、甲状腺功能失调、肾功能障碍和最后死亡。

可以得到一些降低饮水中高浓度氟化物供选用的方法以便减少对健康的有害影响。适宜方法的选择，主要取决于当地的条件。

已经证实在选用的方法中有一个方法对降低水中氟化物浓度有效，并可符合美国一级饮水条例，涉及活性氧化铝的应用。下述报告阐明这个方法。

环境保护局倡议出版本报告以便提供饮水除氟成功方法的资料。

Ranvir Singh, 生产工程师

给水办公室 (WH-550) 州方案分部

中译本前言

美国环保局1978年2月出版《从饮水中去除过量氟化物》和1984年8月出版《用活性氧化铝去除饮用给水的氟化物设计手册》两书，提供了美国用活性氧化铝处理高氟饮用水的设计及运行资料。

我国地方性（水性）氟中毒遍及26个省、自治区和直辖市，约四千五百万人饮高氟地下水。近年来，天津、河北、甘肃等地用活性氧化铝除氟，已取得初步成效。浙江、山东等地可大量生产氧化铝滤料。然而，各地在除氟设备的设计、滤料再生及废水处理方面还比较落后。我所环境卫生研究室的同志把这两本书合为一册译成中文，供各地借鉴，希望对我国防治水性氟病方面能起到有益的作用。

中国预防医学中心卫生研究所

1985年5月

内容提要

用活性氧化铝法可从饮用给水中去除过量氟化物。然而，方法的运行费用和实用情形还不十分清楚。对传统的活性氧化铝处理流程作简单改进的方法即可提高氧化铝的除氟容量，从通常取得的400grains/ft³提高到2,000grains/ft³滤料以上。这样，运行费用可被人们接受，曾在California州，沙漠中心和Arizona州，Vail市的处理装置中通过成功的运行写成总结。

目 录

否认的声明	(i)
序	(i)
内容提要	(ii)
内容	(ii)
引言	(1)
除氟技术	(1)
流程开始运行的步骤	(5)
处理水的混合	(5)
废水排放	(6)
材料和结构	(6)
对技术员的要求	(6)
运行费用	(6)
结论	(7)
表格	(1,4)
照片	(2,3)
(ii)	

引 言

全美国的集体给水从1977年6月24日起都要符合环境保护局1975年12月24日颁布的美国暂行一级饮水条例。在饮用给水中制订了十种无机物的最高污染水平,氟化物是其中之一。氟化物最高污染水平变动于1.4至2.4mg/L,取决于最高日气温(见表I)。为了必须执行规定的最高污染水平,在技术和经济方面是可以做到的。

表 I 氟化物最高污染水平

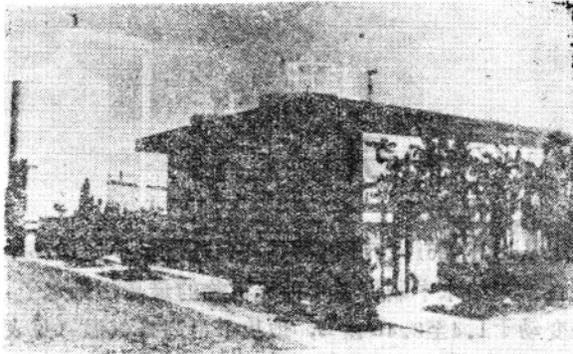
平均最高日气温		水平, mg/L
华氏温度, °F	摄氏温度, °C	
53.7和以下	12.0和以下	2.4
53.8~58.3	12.1~14.6	2.2
58.4~63.8	14.7~17.6	2.0
63.9~70.6	17.7~21.4	1.8
70.7~79.2	21.5~26.2	1.6
79.3~90.5	26.3~32.5	1.4

由于已经知道饮水中含过量氟化物引起儿童斑齿⁽¹⁾, 研究出许多去除氟化物的方法。其中一个去除给水中氟化物的方法是采用活性氧化铝。本法安全、实用和简便。有两套运行装置已经有多年生产除氟水成本低经验。第一套运行了八年, 是设在California州, 沙漠中心Tamarisk湖的装置(见照片1)。第二套运行了5年, 是设在Arizona州, Vail市, Rincon自来水公司的装置。另外, 第三套是Arizona州, Gila Bend城正在修建的装置, 在1978年3月就设计了运行状态(见照片3)。在小型试验设备连续运行的基础上开展的工作, 使这些地点的每一套装置都完善了处理及再生过程(见照片4)。因而可能在上述三套装置中采用相同的氧化铝处理工艺继续改进设计和运行技术。

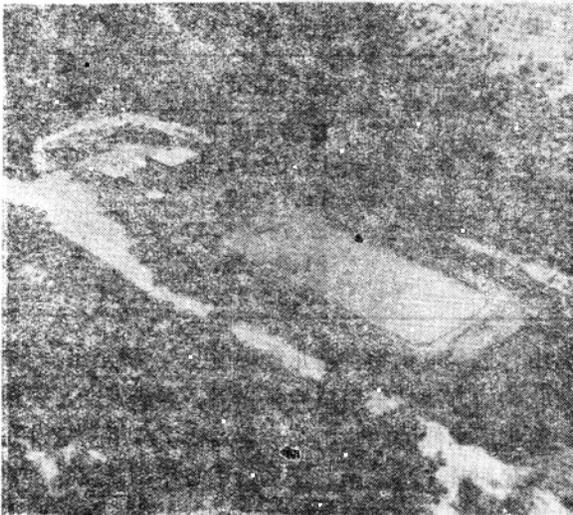
除氟技术

本报告根据小型试验设备的实验和采用美国铝公司生产的F-1型活性氧化铝颗粒除氟(28~48目)装置的数据。

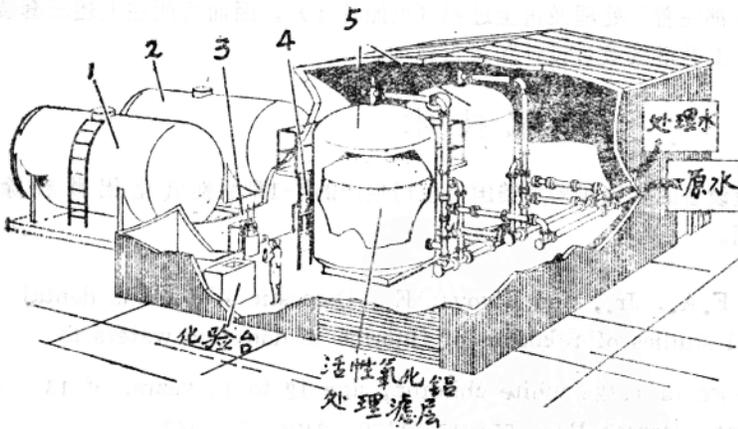
¹ Dean L.T., Arnold, F.A., Jr., and Elvove, E., Domestic Water and dental caries. V. Additional studies of relations of fluoride in domestic waters to dental caries experience in 4,425 white children, age 12 to 14 years, of 13 cities in 4 states. Pub. Health Rep. 57:1155-1179, Aug. 7, 1942.



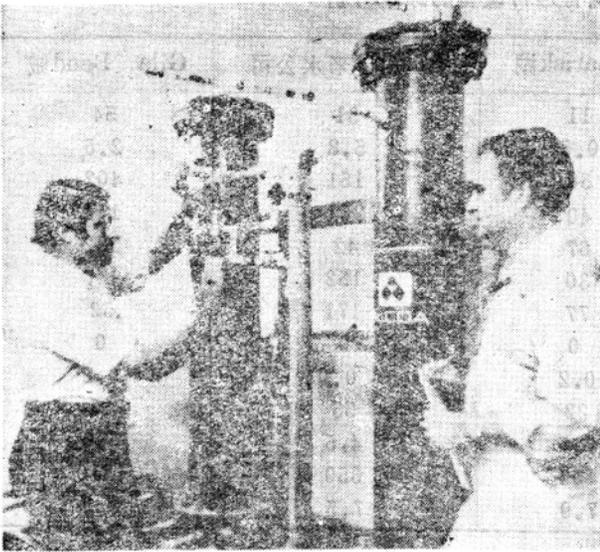
照片1 California州, 沙漠中心, Tamarisk湖的水处理装置



照片2 Arizona州, Vail市, Rincon自来水公司



1.酸罐 2.碱罐
3.酸泵和一天加酸罐 4.碱泵和一天加碱罐 5.滤罐
照片3 Gila Bend城饮水除氟处理装置



照片 4 Arizona州,Gila Bend城 小型试验所用的装置

A 处理方式——对未用过的,或再生后的氧化铝滤层

注入硫酸使原水pH调至5.0-6.0范围时,就会呈现最佳的除氟环境。目前得到最好的结果出现于小心地控制原水pH为5.5。在此环境条件下,氟离子在活性氧化铝表面的吸引最适宜,并且使竞争性离子的干扰降至最低程度。在现实的应用中,氧化铝滤层的除氟容量持续地超过2,000 grains/ft³ (5.19 mg/g),有时某些周期曾超过3,000 grains/ft³ (7.79 mg/g)。

当原水pH变化至6.0以上或5.0以下,除氟容量会很快降低。例如,根据以往的实验表明在pH7.0,滤层容量约为500 grains/ft³。即使可能出现除氟效率相同,可是转折点提前到达,处理周期缩短了。在每一套设备处理运行的部分时间中,测得出水含氟量低于0.1 mg/L时除氟效率接近100%。这种效率在化学特性不同的水中均可达到,该化学特性包括不同的氟化物浓度(见表 I)。表面停留的时间(水通过滤层的流动时间,不计滤层体积)也是一个制约因素;确定五分钟作为最高除氟效率实际可行的最短时间。原水自上而下通过滤层,出现最好的处理结果。应注意避免罐壁和沟道效应。

最初出水的pH较高,且无多大除氟效果(详见下面的中和方式)。经过一个短小时后,pH和余氟将降低到可以接受的浓度。此时适合于饮用的出水可直接送入储水池或配水系统。氟化物还将迅速降至很低的浓度,并停留在较低的浓度,直到转折点出现;在该点氟化物浓度将逐步升高,一直到该处理运行终止。

处理后出水的pH将降至6.0,或者可能更低一些。由于这一范围的水将产生腐蚀性,必须调节pH至适宜水平(譬如说7.3);通过加入氢氧化钠来实现pH调节,或者是后面叙述的混合法。

除氟技术的基本原理是:

1 尽可能选择活性氧化铝表面吸留氟离子最佳的环境。

2 防止竞争性离子占据为氟离子保留的氧化铝表面。

3 膨胀的氧化铝滤层再生,回到处理运行之前,采取一切必要措施排除所有的氟离子。

虽然有不少用于该流程的一般性原理,但其重要性不如上述三条。

除氟运行包括四种方式:处理、反洗、再生及中和。这里提供每一种方式及其主要准则的详细内容。

表 I 现有运行设备的原水分析

处理设备名称	Tamarisk湖	Ricon自来水公司	Gila Bend城
Ca (mg/L)	11	51	54
Mg (mg/L)	0.5	5.8	2.5
Na (mg/L)	58	151	402
SO ₄ (mg/L)	40	261	144
Cl (mg/L)	67	42	582
硬度 (mg/LCaCO ₃)	30	152	146
甲基橙碱度 (mg/LCaCO ₃)	77	171	52
酚酞碱度 (mg/LCaCO ₃)	0	0	0
Fe (mg/L)	0.2	<0.05	0.2
SiO ₂ (mg/L)	22	55	21
F (mg/L)	7.5	4.5	5.0
溶解性总固体 (mg/L)	409	650	1210
pH	7.9	7.5	8.0

B 反洗方式

每次再生前用原水反洗很重要，其原因有二点。第一，原水中的一些悬浮物被氧化铝滤层滤出，这些悬浮物将会堵塞滤层，因此必须予以清除。第二，即使在以上的过滤中没有发生这种现象，但水自上而下流动使滤层压紧。因此，自下而上的反洗引起滤层膨胀，消除任何罐壁和沟道效应的倾向。反洗流量8~9gpm/ft²氧化铝滤层表面，将使滤层膨胀50%左右即可。此操作必须小心，防止反洗中的颗粒滤料冲出处理设备。在正常情况下，10分钟内可完成反洗。

C 再生方式

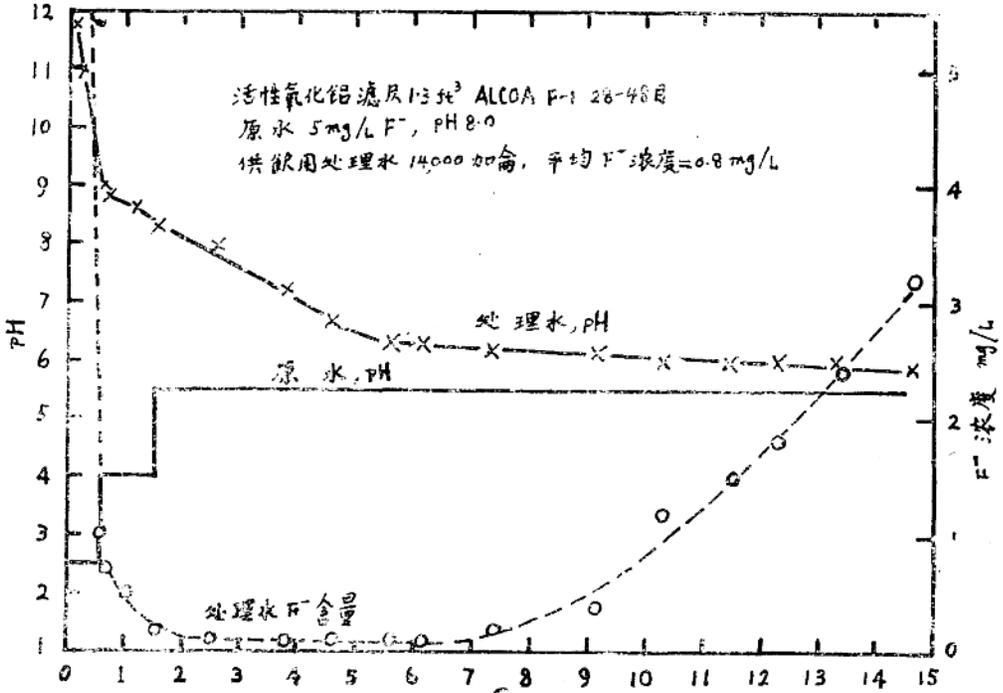
再生的目的是使任何部分的滤层回到处理方式前，排除所有吸附的氟离子。最成功的再生是由两步完成的。第一步再生是紧接着反洗滤层尚在膨胀期间，采用自下而上的操作。接着用原水自下而上淋洗滤层。然后，排放滤罐内的淋洗水，使水面下降到滤料顶部。第二步采用自上而下的再生，操作完毕后，紧接着进行中和方式。再生步骤都用1%（重量计）氢氧化钠溶液每ft²滤料表面的流量为2.5gal/min。对于高度为5ft的标准滤层，每一再生步骤需要35分钟。两步再生中间的自下而上的原水淋洗滤层为30分钟，每ft²滤料表面的流量为5gal/min。如滤层的高度与此标准不同，流量和时间应作调整。通常再生溶液是在管线中用原水稀释50%氢氧化钠。为了避免50%氢氧化钠的凝固，其温度必须保持在70°F以上。

D 中和方式

本步骤的目的是使氧化铝滤层尽快回到处理方式不使滤料溶解。当第二步（自上而下）再生结束时，所有的氟化物应该从滤层中排除。此时将滤罐内的液体排出，使液面再次降至滤料顶部。然后，使pH调到2.5的原水以正常的处理流量自上而下进入滤罐（见图5）。整个滤层的pH范围在12.5~13.0之间，而滤层顶部开始中和并转为处理方式。在这一作用发生时，处理水的氟化物开始降到原水含氟量以下。处理水的pH也开始下降。当氟化物浓度降到条例规定的限值时，出水即适合于饮用，可直接进入储水池和配水系统。处理水的pH可

能仍然很高(9.0~9.5)；然而这种水可以与另一套处理设备(后面将要提到)pH低的处理水混合。

处理水pH为9.0~9.5，原水pH可调至4.0，此时滤层在迅速发生中和，处理水pH降至8.5，原水pH应调至5.5，该周期的剩余过程一直保持在此水平。



通过滤层的水流量，千加仑

图5. Anizon州Gila Bend城，代表性小型试验的运行

流程开始运行的步骤

开始把滤料装入处理设备时，滤罐应预先放进半罐原水。当活性氧化铝从上面倒入时，水消散了活性氧化铝由于润湿产生的热，从而防止了滤层板结，有助于由颗粒滤料分离出粉粒，防止了由于压缩而引起暗沟会合，并促使滤料有叠层。一旦滤料装好，必须给以反洗，膨胀一定的时间，直到所有的氧化铝细粉从未用过的滤层中冲走。然后，原水采用相反的方向自上而下进入，对未使用过的滤料开始降氟处理的运行。

处理水的混合

在除氟装置的运行中，另一个起作用的特点是混合水。混合操作可在大型储水池或处理水总管中进行。在处理运行中，处理水在一个长时间内氟化物浓度远远地低于适宜浓度。出现转折点时，处理水在一个长时间内缓慢地升高含氟量。人们发现处理水可继续流入储水池或配水系统直到含氟量为最高容许浓度的1.5~2倍，在此情况下，最终全部处理水的氟化物平均浓度仍能符合规定的浓度（即最高容许浓度的一半）。当存在大型储水池时，可以储存处理周期的大量出水，就可在池中进行混合。在储水池较小的地点，如有两套或多套处理设

备，可采用分阶段再生方法，也可得到同样的结果。就是说，一个再生后的处理设备将产生含氟量很低的处理水；同时另一套设备处于处理周期的较后阶段，产生含氟量较高的处理水。在处理水总管中混合来自这两套设备的出水，可以维持氟化物平均含量接近于规定的浓度。同样地，一套设备在运行初期出现pH高的处理水可与另一套设备在运行较后期pH低的出水混合。这种混合的好处时间并不长，混合水流的pH将会很快地调节到可接受的水平。

废水排放

由反洗、再生和最初中和产生的废水不适合饮用，必须废弃。反洗水只由原水组成，可排放到现有的雨水排放系统中。再生废水中唯一令人讨厌的特征是高浓度的氟离子，它不宜送回地下水层。pH高可加以中和。排放高氟废水必须符合当地废水排放标准，而各地不一。现有的除氟装置是在有衬里的蒸发池中使废水浓缩。浓缩的废水最终将转移到可接受的排放地点，或者回收氟化物。

废水的体积约占整个装置产水量的4%。

材料和结构

处理装置的费用随设计使用结构材料的质量而变化。然而，不发生故障、费用低的除氟装置的运行，只能通过适宜地选择符合该流程运行需要的材料来实现。首先，包括浓硫酸和氢氧化钠设备在内的材料应该在下列条件方面适用于此项工作：

- 1 饮用水的设备，
- 2 环境温度（热膨胀的预防措施），
- 3 暴露于阳光（或者加以防护），
- 4 pH 2-13，
- 5 易于管理（用最少的后勤工作从事拆卸或更换）。

以上包括的化学物品储存罐和处理设备应符合化学品制造厂的操作规程，

对技术员的要求

对于饮水除氟装置的合格技术员要求最好在现有的处理装置中受过完整的除氟流程培训。技术员必须掌握泵、管线设备、仪器设备和电力辅助设备的使用。技术员必须完全了解有关硫酸（各种浓度）和氢氧化钠（各种浓度）的特性。必须详尽地懂得包括工作服、设备、解毒剂等的安全知识和能够使用。技术员必须经过常规水分析包括至少两种测定氟化物浓度方法的培训。技术员在除氟处理运行期间及计算运行费用时，需要用简单的数学处理记录保存。最基本的要求是必须可靠和负责。

运行费用

运行费用包括化学品、电力、滤料补给、更换另件和劳力，现时的价格在8~20美分/1,000加仑处理水。每套装置的运行费用将由由于氟化物浓度、设备容量、处理水量、电力设备费、劳力费、运送化学品的费用等不同，而出现一定的出入。

一个运行费用低的实例可从Gila Bend除氟装置的估算，15美分/1,000加仑处理水得到

否认的声明

这本手册中的资料曾经全部或部分由美国环境保护局根据 68-03-2917 号合同给予 AWARE 有限公司专款。本手册经环境保护局的关注和行政性审查，批准为环境保护局文件出版。本书提到的行业名称或商品并不指定作为使用的赞同或推荐。

前 言

由于关心美国人民的健康和福利受到污染的危害而成立了美国环境保护局。不洁净的空气、污浊的水和受害的农田是我们的自然环境受灾难的证据。这种环境的复杂性及其各组分的相互影响需要对此问题作集中的和综合的治理。

解决问题的第一步是从事研究和开发，这项工作包括对这个问题的明确解释，估计其影响，寻求解决措施。市政环境研究所研制了防治、处理和管理城市及集体废水和有害固体废弃物污染物的排放措施，以便保护和处理公共饮用给水，并使不利于经济、社会、健康和感官的影响减少到最低程度。本手册是这一领域研究成果之一，为科研人员和集体用户之间提供最有发展前途的技术交流。

本世纪八十年代地下水的污染曾作为美国的主要环境问题。受污染的地下水作公共饮用水源，必须去除污染物使其降至饮水安全法（公共法 93-523）规定的标准浓度以下。氟化物浓度超出有利于牙齿的适宜水平时，将使幼儿和12岁以下儿童的新牙形成产生危害。本设计手册循序渐进展现供设计集体给水去除过量氟化物的集中处理装置的实用方法。

Francis T. Mayo

市政环境研究所主任

内容提要

本手册为采用活性氧化铝法去除过量氟化物的水处理装置提供具体设计和运行所需要的程序。投资及运行费用低,操作简便,易于严格控制出水的氟化物浓度是本法极为重要的特点。氧化铝法处理流程需要在原水通过滤料前将其pH调至5.5;处理后,回调至适宜的pH水平。在开始处理阶段,该流程去除原水中95%以上氟化物。如最初出水中氟化物很低,可用混合措施。处理持续进行直至活性氧化铝小粒吸附氟化物达到饱和。用氢氧化钠再生,释放和全部排除的氟离子进入应予废弃的废水中。再生以后,滤料的pH降至恢复处理性能的范围,新的周期即可开始。

手册包括设计要求的详述和运行及管理细则。手册讨论了投资和运行费用,包括许多可选项,它们可能对相同的处理设备升高或降低费用。还对废水排放问题作了探讨。

目 录

章	页	章	页
前言	(1)	2.3 其它处理方法	(10)
内容提要	(2)	2.4 参考文献	(12)
目录	(2)	3 集中处理设备的设计	(13)
图表	(3)	3.1 引言	(13)
表格	(4)	3.2 草稿设计	(15)
致谢	(4)	3.3 初步设计	(15)
1 引言	(5)	3.3.1 处理设备的初步设计	(16)
1.1 目的和范围	(5)	3.3.2 初步的设备安排	(22)
1.2 基本情况	(5)	3.3.3 初步投资费的估算	(23)
1.3 给水的氟化物	(6)	3.3.4 初步设计的修改	(24)
1.4 健康的影响	(6)	3.4 最后设计	(24)
1.5 氟化物的降低	(7)	3.4.1 处理设备的最后设计	(26)
1.6 参考文献	(7)	3.4.2 最后设计图纸	(30)
2 除氟处理方法	(9)		
2.1 引言	(9)		
2.2 颗粒活性氧化铝	(9)		

3.4.3	投资费的最后估算	(30)	5.9.1	水厂日志	(44)
3.4.4	最后设计的修改	(30)	5.9.2	运行记录	(44)
3.5	参考文献	(30)	5.9.3	水分析记录	(44)
4	集中处理设备的投资费	(31)	5.9.4	运行费记录	(44)
4.1	引言	(31)	5.9.5	通信联系的文件档案	(46)
4.2	费用可变项的讨论	(31)	5.9.6	管理机构的报告	(46)
4.2.1	水化学	(33)	5.9.7	其它文件格式	(46)
4.2.2	气候	(33)	5.10	处理装置的维修	(46)
4.2.3	地震带	(33)	5.11	设备维修	(46)
4.2.4	土壤条件	(33)	5.12	滤料维修	(46)
4.2.5	现有的设施	(33)	5.13	化学品供应	(46)
4.2.6	反洗和再生排放的设想	(34)	5.14	房屋管理	(46)
4.2.7	化学品供应后勤工作	(35)	6	集中处理装置的运行费	(48)
4.2.8	手工与自动控制的比较	(35)	6.1	引言	(48)
4.2.9	财政方面的考虑	(35)	6.2	运行费的讨论	(48)
4.3	饮水集中除氟装置根据流量相应的投资费	(36)	6.2.1	化学品费	(48)
4.4	参考文献	(36)	6.2.2	运行劳力费	(50)
5	处理装置的运行	(37)	6.2.3	公用事业费	(52)
5.1	引言	(37)	6.2.4	滤料补给费	(52)
5.2	开始试运	(37)	6.2.5	更换另件和其它材料费	(53)
5.3	处理方式	(40)	6.3	运行费的总计	(53)
5.4	反洗方式	(42)	附件A	辅助设备包括组件概述	(55)
5.5	再生方式	(42)	附件B	处理设备设计实例	(59)
5.6	中和方式	(43)	附件C	原水调pH耗酸量的讨论	(63)
5.7	对技术员的要求	(44)	附件D	饮水集中处理装置根据流量的投资费细目表	(66)
5.8	化验室的要求	(44)	附件E	英制换算为米制表	(68)
5.9	运行记录	(44)			

图 表

编 号	页	编 号	页
3-1	水分析报告格式 (14)		
3-2	基本水流示意图 (16)		
3-3.1	过程和仪器示意图(零	件及项目说明)	(17)
	3-3.2	过程和仪器示意图(零	件及项目说明)
			(18)

3-4	处理罐和滤层设计的 计算	(19)	5-3	意图 饮水除氟装置运行记 录	(41) (45)
3-5	初步设备安排计划	(20)	5-4	5,000加仑化学品储存 罐-液体体积	(47)
3-6	初步设备布置图	(23)	6-1	每个周期处理水体积与氟化物 水平的粗略估计曲线	(51)
3-7	化学品混合T形管详图	(28)	A-1	流程示意图	(56)
4-1	在理想地点除氟的费 用	(35)	C-1	pH随总碱度和游离二氧 化碳而变化曲线	(64)
4-2	一个代表性地点的除氟 费用	(36)			
5-1	阀号示意图	(38)			
5-2	基本运行方式水流示 意图				

表 格

1.1	氟化物最高污染水平	(5)
3.1	饮水除氟处理装置初步投资费估算实例, 初步投资费的估算	(23)
4.1	对于理想地点饮水除氟处理装置最后投资费的估算实例, 最后投资费的估算	(32)
5.1	饮水除氟装置阀运行操作表	(39)
5.2	计算的向下流水的压力下降数据	(40)
6.1	Alcoa F-1, 28~48目活性氧化铝价格	(53)
6.2	运行费列表	(53)
D.1	饮水集中除氟处理装置根据流量估算投资费四舍五入至1,000美元	(66)
D.2	饮水集中除氟处理装置根据流量估算最低投资费四舍五入至1,000美元	(67)

致 谢

向所有参加制订和改进本手册人员的努力表示感谢。这些工作人员包括:

手册编写

AWARE 有限公司, Tennessee州, Nashville市

科研题主持人: Ann N. Clarke 博士

编写工作人员: Marlayne Clarke, Dee Biggert, Sue Prosch, Jackie Thomas

技术指导

环境研究情报中心 科研题主任: James Smith, 环境保护局环境研究情报中心, Ohio州, Cincinnati市, 技术科研题主任: Steve Hathaway, 环境保护局市政环境研究所, Ohio州, Cincinnati市

第一章 引言

1.1 目的和范围

本手册的编写提供了现时设计饮用给水除氟集中处理装置的资料。

本手册是一份独立的专书。其中提出的详细设计资料涉及应用颗粒活性氧化铝选择性去除过量氟化物的技术。采用过一些其它处理方法，但是没有一种在经济效益和方法的效率上可以与活性氧化铝法媲美。几种常用的方法及其局限性在第2章作了叙述。

如果饮用水中存在过量氟化物、其它无机或有机污染物，活性氧化铝法可能不是最佳的处理方法。这些给水必须根据逐个评定来选择适用的处理方法，或者是几种方法的结合。这种技术超出了本手册的范围。

人们曾经对家庭应用活性氧化铝技术表示过兴趣，但这方面的资料未包括在本手册的内容中。

1.2 基本情况

根据美国暂行一级饮水条例，制订了饮用给水中十种无机物的最高污染水平，包括了氟化物。其最高污染水平出入于1.4—2.4mg/L，取决于年平均日最高气温(见表1.1)。由于已知饮水中含过量氟化物造成儿童的斑齿^[1]，研究了多种除氟方法。活性氧化铝法是其中之一。

表1.1 氟化物最高污染水平

平均日最高气温		氟化物水平 mg/L
°C	°F	
12.0	53.7	2.4
12.1~14.6	53.8~58.3	2.2
14.7~17.6	58.4~63.8	2.0
17.7~21.4	63.9~70.6	1.8
21.5~26.2	70.7~79.2	1.6
26.3~32.5	79.3~90.5	1.4

虽然许多研究人员发现氧化铝相当有效地使处理水中氟化物降至很低浓度，但对于采用活性氧化铝方法的操作步骤存在着混乱情事。Churchill^[2]在1936年关于用活性氧化铝除氟的专利中谈到，为了最佳的处理结果应当选用pH 5—6.5。E.A.Savinelli和A.R.Black^[3]