

机械力化学法制备钙铝复合材料用于深度脱氟

郭琳, 张其武

武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070

中图分类号: X751 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0009-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.001

摘要 水体中氟化物含量超标一直是全球关注的环境问题之一,使用含钙物质生成氟化钙沉淀法,出水浓度一般在8~9 mg/L,不能满足饮用水中含氟低于1.5 mg/L的世卫标准。为此,本文基于机械力活化的概念,使用行星磨球磨钙铝氢氧化物合成加藤石材料 $[Ca_3Al_2(OH)_{12}]$,通过 OH^- 与 F^- 离子交换的新脱氟机理,实现了饮水达标的深度脱氟。在Ca:Al摩尔比为3:2、球磨1 h、转速为500 r/min的条件下,制备的材料可将氟离子浓度从10 mg/L降到0.32 mg/L。用高岭石代替氢氧化铝也能实现类似的深度脱氟,为含氟废水的高度净化提供了新的思路和可行性。

关键词 机械力球磨;深度脱氟;氟离子;加藤石相;高岭石

1 引言

氟作为自然界中分布最广泛的元素之一,主要以阴离子(F^-)存在于萤石(CaF_2)、冰晶石($Na(AlF_6)$)、以及氟磷灰石 $[Ca_{10}(PO_4)_6F_6]$ 等矿物中。氟元素是电负性最大的元素,化学性质活泼,极易与金属元素或无机元素发生反应^[1,2]。氟是生物生命体活动所必需的微量元素之一。人体摄入氟主要来源于饮水,氟在人体中主要分布于牙齿和骨骼中,适量的摄入氟元素,有利于维持正常的新陈代谢,对人体生长发育具有一定促进作用,但是人体若长期饮用高氟水,会造成各种疾病,比如氟斑牙、氟骨病,甚至导致氟中毒^[3,4]。世界卫生组织(WHO)的规定,饮用水中氟化物的最大允许浓度为1.5 mg/L。

针对含氟废水,国内外研究者已经研究出多种治理技术,目前主要包括沉淀法、吸附法、离子交换法、膜分离法和电化学法等。各种除氟工艺技术拥有各自的优势和局限性^[5-7]。比如,膜分离或电化学等方法能够实现深度脱氟,但工艺复杂,成本偏高,大规模应用有困难。沉淀法操作简单,成本低,能够大规模应用,但受限于沉淀物氟化钙的溶解度,出水浓度一般在8~9 mg/L,不能达到饮用水的标准。混合药剂沉淀是一种近些年来提出的沉淀方法。将钙盐和其它可以沉淀

氟离子的盐类,例如镁盐、铝盐和磷酸盐等混合使用作为沉淀剂。混合药剂会产生溶解度不同的沉淀,促进了整体沉淀反应的进行,同时可能产生的沉淀对氟化物沉淀有吸附作用,相比单一使用某种盐除氟的效果更好。通过使用氯化钙和磷酸盐联合药剂法处理含氟废水,钙离子、氟离子和磷酸根离子反应生成了氟磷酸钙沉淀,反应后的氟离子浓度可以降到5 mg/L^[8,9]。

机械力活化的手段越来越受到各方面的关注,利用机械能来诱发化学反应,或者诱导材料组织、结构和性能的变化,以此来制备材料或对材料进行改性处理,在非金属矿的加工利用方面有不少报道^[10-12]。通过机械力化学法,将 $Ca(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 在介质的作用下发生摩擦、碰撞等一系列物理化学反应、活化,促使材料晶格结构破坏致使其发生化学反应形成Ca-Al复合材料,并对低浓度的含氟废水进行高效率的除氟。这种工艺的开发,为材料的利用提供新的途径,为研究深度脱氟脱氟材料提供了一种新的思路,并对改善饮用水条件具有重要意义。

2 试验材料和方法

球磨Ca-Al复合材料所用试剂:氢氧化钙 $[Ca(OH)_2]$ 、氢氧化铝 $[Al(OH)_3]$,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。高岭土原料来自于湖南某高

收稿日期:2020-12-16

作者简介:郭琳(1996-)女,在读硕士研究生,主要从事水环境与土壤环境治理研究。

通信作者:张其武,教授,博士生导师,zhangqw@whut.edu.cn。

岭土矿,经 XRD 物相分析,样品中无杂质相,化学组成成分见表 1,其中 Al_2O_3 、 SiO_2 和含水量非常接近高岭石的理论组成。

表 1 高岭土样品的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of kaolin sample

Composition	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3
Mass/%	0.14	0.19	36.91	45.50	0.16	0.86
Composition	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	LOI	
Mass/%	0.24	0.44	1.15	0.59	13.82	

球磨活化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的试验是在行星式球磨机(飞驰 P-7,德国产)中进行,具体试验操作如下:总质量为 4 g 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 按照一定比例添加于球磨罐中,球磨转速为 600 r/min, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的比例按照 Ca : Al 摩尔比为 3 : 1、3 : 2、3 : 3;球磨时间分别为 10 min、1 h、2 h,及研钵研磨 10 min。球磨活化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和高岭土制备 Ca-Al 复合材料的试验在类似的试验条件下进行,其中高岭石中间的 Al 和 Ca 的摩尔比和双氢氧化物的 Ca-Al 摩尔比一致。

脱氟试验在常温下进行,在浓度为 10 mg/L、体积 100 mL 的氟离子溶液中添加 0.5 g 的制备样品,于磁力搅拌器上 500 r/min 进行搅拌到所定时间。然后,取适量溶液进行离心,将离心后的上层清液进行氟离子浓度测试,使用氟离子选择性电极(PXSJ-216F,上海雷磁),参照《水质 氟化物的测定 离子选择电极法》(GB7484—1987)。搅拌后的沉渣过滤于烘箱中烘干,和球磨样品同样进行 XRD、TG 等测试分析。

3 结果与讨论

3.1 氢氧化铝为铝原料

3.1.1 Ca : Al 摩尔比对材料脱氟性能的影响

首先探索了 Ca : Al 摩尔比对材料脱氟性能的影响,从图 1 中可以看出,单一的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在搅拌反应 2 h 后只能将氟离子的浓度降到 8.7 mg/L,在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 里添加 $\text{Al}(\text{OH})_3$,明显提高了氟离子的去除效果,随着 Ca : Al 摩尔比的增加氟离子的残留浓度降低。在 Ca : Al 摩尔比为 3 : 2 时,氟离子的残留浓度降低到 0.62 mg/L。Ca : Al 摩尔比增加到 3 : 3 时与 3 : 2 时相比,效果不再明显变化。这表明,球磨后的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 所制备的 Ca-Al 复合材料参与了深度脱氟的反应,相比 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的以氟化钙为沉淀产物的脱氟反应会受限于氟化钙溶度积的影响,平衡浓度居高不下,不能达到标准,而合成的材料能将氟离

子浓度降到 1 mg/L 以下,在 Ca : Al 摩尔比为 3 : 2 时,脱氟可以达到饮用水的氟含量标准,考虑到氢氧化铝的成本因素,确定 Ca : Al 摩尔比 3 : 2 为后续试验所用比例制备材料。

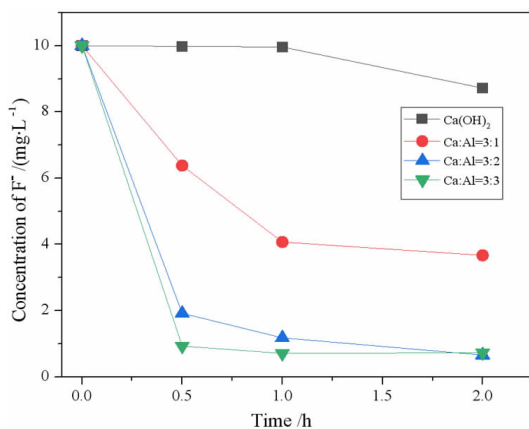


图 1 球磨活化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中不同 Ca : Al 摩尔比对去除氟离子去除效果随反应时间的变化(球磨时间 1 h, 搅拌时间 2 h)

Fig. 1 Effect of different Ca : Al molar ratio on removal of F⁻ in ball-activated Ca(OH)₂ and Al(OH)₃ as a function of reaction time (Grinding time is 1 h; stirred time is 2 h)

3.1.2 球磨时间对材料脱氟性能的影响

材料制备的球磨时间也是影响去除氟效果的关键因素。球磨时间作为变量,将球磨时间设置为 10 min、1 h、2 h 来制备材料,并和原料的手混样品进行对比。随着球磨时间的加长,材料中颗粒的粒径逐渐减小、比表面积变大,当球磨时间超过一定值时,比表面积增大不再是主要现象,高能球磨下可能诱导固相化学反应,因此需要确定最佳的球磨时间,获得对脱氟有效的物质组成。

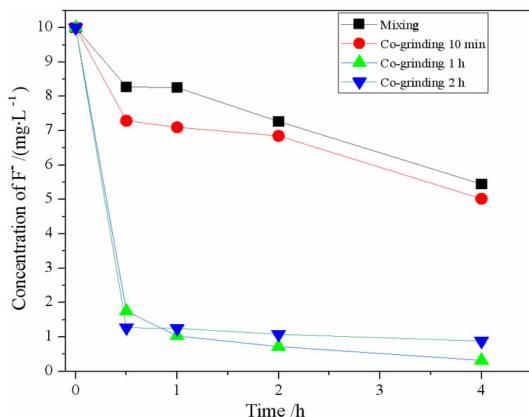


图 2 球磨时间对材料除氟的效果的影响(Ca : Al 摩尔比 3 : 2, 搅拌时间 2 h)

Fig. 2 Effect of grinding time on the defluorination performance (Ca : Al molar ratio is 3 : 2, stirred time is 2 h)

试验结果如图 2 所示。当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 充分混合 10 min, 残余的氟离子浓度约为 5.8 mg/L, 是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在氟离子溶液中协同作用达到的除氟效果。将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进行球磨, 随着球磨时间的增加, 氟离子的剩余浓度降低, 明显提高了去除氟离子的能力。样品球磨 1 h, 搅拌反应 2 h, 就可以降到 0.72 mg/L, 样品的去除效果最好, 达到饮用水的氟含量标准。球磨 2 h 的材料去除氟离子的剩余浓度不再明显降低。随着搅拌反应时间的增加, 氟离子浓度逐渐降低, 在搅拌 2 h 后氟离子浓度趋于平稳, 达到稳定状态。因此, 基于能耗考虑, 确定球磨时间 1 h 为最佳条件。

3.1.3 机理分析

通过以上试验确定了制备的材料具有深度脱氟的能力, 为了解所制备材料的组成物相, 对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的摩尔比为 3 : 2, 球磨时间为 1 h 条件下所制备的材料进行 XRD 测试分析。材料的 XRD 图谱如图 3 所示。从图中可以看出材料的中能确认的特征峰除了一部分原料 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之外, 生成物为钙铝复合氢氧化物 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 新物质(矿物名称加藤石: katoite), 而原料中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经过球磨之后不能在图谱中观察到。从原材来看, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经过球磨所产生的物质, 并且是所用原料中元素的比例, 而这种新生成的物质应该是将氟离子在低浓度的情况下进行高效去除的主要原因。

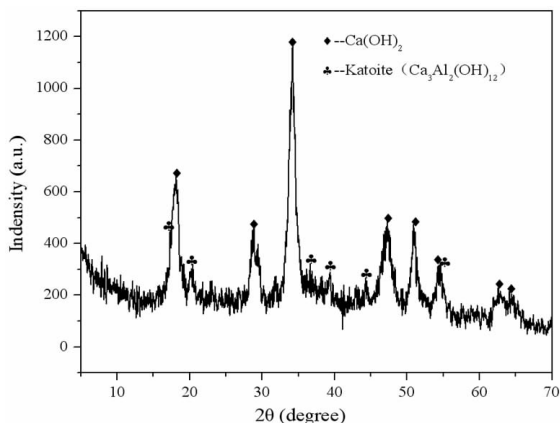


图 3 合成材料的 XRD 图谱(球磨时间 1 h, Ca : Al 摩尔比 3 : 2)

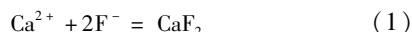
Fig. 3 XRD pattern of the synthesized material (grinding time is 1 h; Ca : Al molar ratio is 3 : 2)

为了对比合成得到的加藤石物相和一般氢氧化钙去除氟离子能力的差异, 并考虑到氟离子溶液的初始浓度对材料脱氟效果有重要的影响, 将材料在含有 100 mg/L、1 000 mg/L 的含氟溶液及超纯水中进行搅

拌反应 2 h 后所得的沉淀物进行分析, 图 4 显示了材料处理不同浓度氟离子溶液后的沉积物的 XRD 图谱。

由图 4 可知, 沉淀物中的物相有 katoite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$)、 CaF_2 和 Ca - Al 双氢氧化物/或水滑石 (Ca/Al LDH)。材料在超纯水中搅拌以后, 主要产生了 Ca/Al LDH 的峰和 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 的峰; 处理 100×10^{-6} g/L 的氟离子溶液以后的沉积物, 产生了 Ca/Al LDH 的峰和 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 的峰, 其 XRD 图谱出现的峰形基本上与前者一致, 但峰强明显变弱; 对于处理 $1\,000 \times 10^{-6}$ g/L 的氟离子溶液以后的沉积物, XRD 图谱中有明显增加的 CaF_2 的峰, CaF_2 峰的峰强很强, 相比之下其它相的峰的峰强很微弱。通过对比 3 种沉淀物加藤石相的峰, 选择了加藤石的 521 结晶面放大绘制了清晰图, 可以明显看到峰向高角度偏移, 说明加藤石的晶相形态发生了改变, 参与了化学反应。可以推断出, F^- 进入 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 替换了 OH^- , F^- 和 OH^- 的半径不同, 使其结晶面间距发生了变化, XRD 的峰形产生了明显的偏移。相比 3 种沉淀物的 Ca/Al LDH 的峰相, 也选择了图谱中属于 LDH 的最强峰另外绘制了清晰可确认的图, 没有发现到峰的偏移, 并且峰强逐渐变弱, 直至消失。这可以理解为, 随着氟离子的浓度升高, 会消耗更多 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 从而抑制 Ca/Al LDH 的生成至消失, 并且 Ca/Al LDH 没有参与去除氟离子的反应中。材料中只有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 参与了脱氟的反应。

根据所得到的推测, 可以列出以下反应式:



当氟离子浓度高的时候, 反应式(1)为主要反应, 消耗大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成 CaF_2 ; 当氟离子浓度低时, 反应式(2)为主要反应, 生成 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_x(\text{OH})_{12-x}$ 降低氟离子浓度。由此看出, 样品中的加藤石在对低浓度氟离子溶液去除氟离子中起关键作用, 发生的离子交换作用不同于高浓度时氟化钙沉淀的机理, 才能实现残留氟离子浓度低于 1 mg/L 的水准。

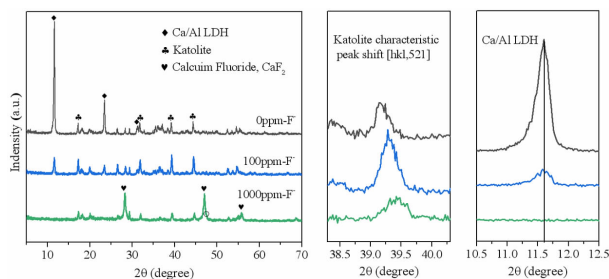


图 4 材料在不同浓度氟离子溶液中沉淀物的 XRD 图谱(球磨时间 1 h, 搅拌时间 2 h, Ca : Al 摩尔比 3 : 2)

Fig. 4 XRD patterns of the precipitates of materials under the

different concentrations of fluoride ion solutions (Grinding time is 1 h; stirred time is 2 h; Ca : Al molar ratio is 3 : 2)

3.1.4 共存阴离子对材料除氟性能的影响

氟污染水体中成分复杂,通常含有硫酸根、磷酸根或氯离子等多种共存离子。氟化钙沉淀的除氟工艺,阴离子会与氟离子产生竞争关系,影响材料除氟的性能。研究了这些共存离子对新合成材料脱氟的影响,结果如图5所示。材料的脱氟结果是0.32 mg/L,当溶液中含有共存离子时,对其产生轻微影响。在 PO_4^{3-} 存在时,氟离子浓度降到0.35 mg/L,几乎没有影响。在 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 存在时,剩余的氟离子大于不存在共存离子的浓度,共存离子的存在对材料除氟效果只有轻微抑制作用。这可以理解为, PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 尽管和 F^- 竞争 Ca^{2+} ,对合成的加藤石产品并没有表现出来竞争力,残余的氟离子的浓度均在1 mg/L以下,符合饮用水中氟含量的标准。这也间接证实了氟化钙沉淀机理不再是主要因素,共存的阴离子即便和钙离子有较强的吸附沉淀作用,减少了水相中的钙离子浓度,对合成的样品脱氟效果的影响极小,加藤石中的羟基和氟离子的交换作用成为主要机理,原则上不再受钙离子浓度的影响,进而也就不受和钙离子有亲和作用的阴离子的影响。显示材料对氟离子的选择性很好。

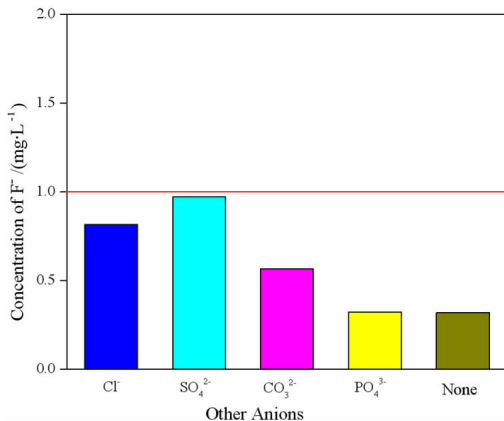


图5 共存阴离子对材料除氟性能的影响(样品制备条件 球磨1 h, Ca : Al 摩尔比 3 : 2, 搅拌时间 2 h)

Fig. 5 Effect of coexisting anions on the fluoride removal performance (Grinding time is 1 h; Ca : Al molar ratio is 3 : 2; stirred time is 2 h)

3.2 高岭石为铝原料

三水铝石作为氢氧化铝的原料可以用来制备上述深度脱氟材料,我国铝土矿资源虽然丰富,但三水铝石的储量较低,需要考虑来源更为丰富的原料。黏土矿物高岭石中间含有氢氧化铝成分,以前的机械力活化高岭石等层状含水硅酸盐矿物的研究中,已经确认这

一类矿物比较容易非晶化以及和氢氧化钙之间的化学反应。这里用高岭石替代氢氧化铝,探讨了合成深度脱氟材料的可能性。

3.2.1 Ca(OH)₂ 和高岭土的比例对材料脱氟性能的影响

首先考察了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和高岭土的比例对材料脱氟性能的影响,为了探究材料中钙铝的最佳比例,以达到脱氟最佳效果,将Ca与高岭土中Al含量的摩尔比作为变量条件,按照Ca : Al摩尔比为3 : 1、3 : 2、3 : 3的比例进行添加,制备材料,搅拌反应时间为12 h。试验结果如图6所示。从图中可以看出,单一的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在搅拌反应12 h后,氟离子的浓度降到5.5 mg/L,高岭土和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合球磨的样品明显将氟离子的浓度降了下来,提高了氟离子的去除效果。在Ca : Al摩尔比为3 : 2时,氟离子的残留浓度达到1.6 mg/L,降到了最低,达到了最佳效果,而Ca : Al摩尔比为3 : 1、3 : 3时的脱氟效果没有Ca : Al摩尔比为3 : 2时的脱氟效果好。这可以确定球磨后的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和高岭土可以对低浓度的氟离子进行去除,提高了原料的去除效率。通过本次试验确定 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和高岭土的最佳摩尔比例为Ca : Al摩尔比3 : 2,后续试验探究中按此比例制备材料。

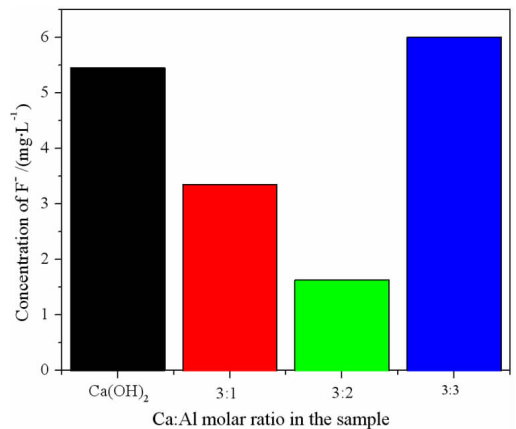


图6 球磨活化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和高岭土中不同Ca : Al摩尔比对去除氟离子影响(球磨时间1 h, 搅拌时间12 h)

Fig. 6 Effect of different Ca : Al molar ratios of ball-milled $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and kaolinite on the defluorination performance (Grinding time is 1 h; stirred time is 12 h)

3.2.2 机理分析

将球磨材料进行XRD测试分析,所得到的XRD图谱如图7所示。从图中可以看出,原料高岭石的特征峰全部消失,意味着高岭石和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之间发生了反应。图谱中特征峰为残存没有反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和

新物质加藤石相,可以理解为球磨中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和高岭土反应生成了新的物质,即成分为 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 的加藤石。和 3.1 节使用化学试剂氢氧化铝相比,使用高岭石的结果虽然很相近,但也有所不同,一个是氟离子残存浓度略高,超过了 $1 \times 10^{-6} \text{ g/L}$;另外,经过同卡片上加藤石相的峰进行对比,可以确认到峰向高角度偏移。高岭石和氢氧化钙的球磨反应产物加藤石相主要涉及到高岭石中的铝的参与,但和纯氢氧化铝的结果上的不同,让我们有理由推测高岭石的硅酸根也可能参与了反应,生成相同结构但成分更为复杂的石榴子

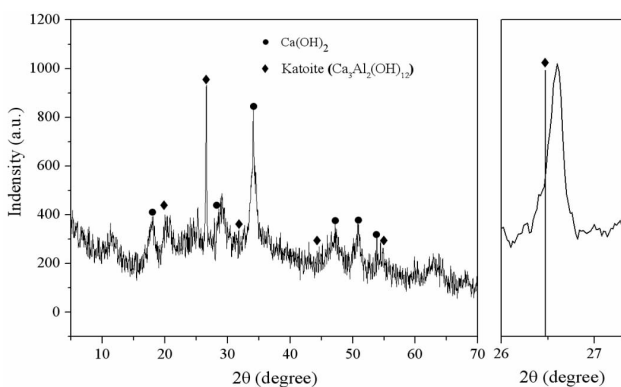


图 7 球磨氢氧化钙和高岭石的产物 XRD 图谱(球磨时间 1 h, Ca : Al 摩尔比 3 : 2)

Fig. 7 XRD pattern of the synthesized material from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and kaolinite(Grinding time is 1 h; Ca : Al molar ratio is 3 : 2)

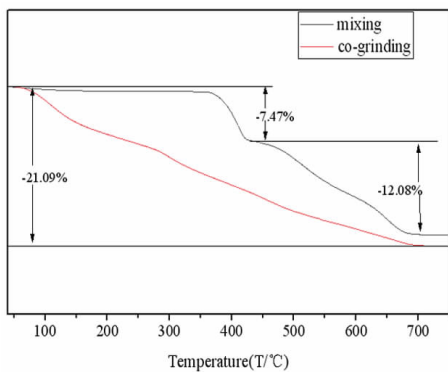


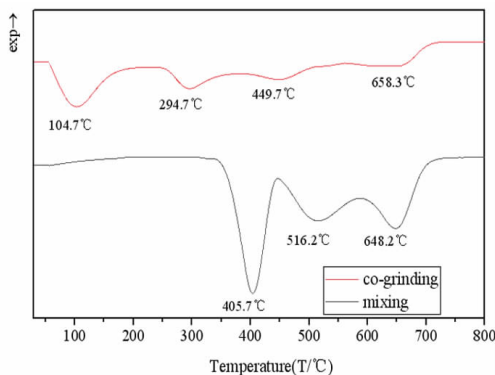
图 8 球磨样品和原样的 TG(a) 和 DSC(b) 结果(球磨时间 1 h, Ca : Al 摩尔比 3 : 2)

Fig. 8 TG (a) and DSC (b) of the ball milled sample and the original sample(Grinding time is 1 h; Ca : Al molar ratio is 3 : 2)

石相。新生成的加藤石中间的羟基同样能同溶液中的 F^- 进行离子交换,提高了在低浓度氟离子溶液除氟的效率。这就是材料能够深度除氟的主要原因。只是硅酸根参与后的石榴子石相中间的羟基含量会低于纯加藤石相,在深度脱氟效率上略有下降,但是仍远高于氟化钙沉淀的脱氟效果。

为了进一步确定材料中的物质组分,将球磨 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和高岭土所制备的材料和只进行简单混合的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和高岭土所制备的材料进行 TG - DSC 热重分析,测试结果如图 8 所示。

由图 8(a) 可知,原料的 TG 曲线出现了 2 个阶段的质量损失,350 ~ 450 °C 之间的质量损失与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水有关,损失 7.47% 的质量,450 ~ 650 °C 之间的质量损失与高岭土内羟基的脱出有关,损失 12.08% 的质量。相比之下,球磨后的材料从 80 °C 开始呈现出连续平缓的质量损失,到 680 °C 损失了 21.09% 的质量,这与原样的 TG 曲线相差颇大,这样的连续质量损失揭示了作为原料的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和高岭土在样品里已经消失,球磨作用诱导了它们之间的结合,生成了新的物质。图(b) DSC 的结果也有很大的变化,不仅峰值个数增加,且温度位置也有所变化,因此可以确定,通过球磨 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和高岭土所制备的样品中有新物质的存在,进一步佐证了材料能够深度脱氟的推测。



4 结论

机械力球磨 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 在 Ca : Al 摩尔比为 3 : 2、转速 500 r/min 的条件下球磨 1 h 可获得高效脱氟材料,加入到氟离子起始浓度为 10 mg/L 的溶液经搅拌 2 h 后能降到 0.32 mg/L,实现高效率的脱氟,满足饮用水中氟含量限值要求。通过测试分析,球磨生成的加藤石相 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 经过 F^- 与 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 中的羟基的离子交换,理解为脱氟的主要途

径,不同于传统含钙物质的氟化钙沉淀的脱氟机理,这一新的脱氟机理是实现深度脱氟满足饮用水的含氟要求的原因所在。

参考文献:

- [1] MEENAKSHI, MAHESHWARI R C. Fluoride in drinking water and its removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137: 456 - 463.
- [2] MEENAKSHI S, VISWANATHAN N. Identification of selective ion - exchange resin for fluoride sorption[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2007, 308: 438 - 450.
- [3] DWIVEDI A D, DUBEY S P, GOPAL K, et al. A comparative investi-

- gation for strengthening the adsorptive phenomenon by activated natural minerals and plant waste – carbon for defluoridation in water milieu[J]. *Desalination*, 2010, 263: 189 – 199.
- [4] 张小磊, 何宽, 马建华. 氟元素对人体健康的影响[J]. *微量元素与健康研究*, 2006(6): 69 – 70.
- [5] MEENAKSHI, MAHESHWARI R C. Fluoride in drinking water and its removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137: 456 – 463.
- [6] KIMAMBO V, BHATTACHARYA P, MTALO F, et al. Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation – State of the art[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2019, 9: 100223.
- [7] MOHAPATRA M, ANAND S, MISHRA B K, et al. Review of fluoride removal from drinking water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 91: 67 – 77.
- [8] 姜华, 刘佳, 苏国栋. 含氟废水的处理[J]. *化工生产与技术*, 2012(6): 8 – 31.
- [9] 闫秀芝, 王淑芬. CaCl_2 + 磷酸盐法处理含氟废水的探讨[J]. *环境保护科学*, 1998(2): 13 – 15.
- [10] 张其武. 碳酸钙矿物材料用于环境治理的新概念[J]. *矿产保护与利用*, 2018(4): 93 – 96.
- [11] ZHIWU LEI, GIOVANNI CAGNETTA, XUEWEI LI, Jet al. Enhanced adsorption of potassium nitrate with potassium cation on H_3PO_4 modified kaolinite and nitrate anion into Mg – Al layered double hydroxide[J]. *Applied Clay Sci.*, 2018, 154: 10 – 16.
- [12] YUJIE LI, YUJIE LI, XIAOMAN HE, et al. Enhanced phosphate removal from wastewater by using in situ generated fresh trivalent Fe composition through the interaction of Fe(II) on CaCO_3 [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 221: 38 – 44.

Calcium – Aluminum Composite Material Prepared by Mechanochemical Method for Deep Defluorination

GUO Lin, ZHANG Qiwu

School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Abstract: Excessive fluoride content in water has always been one of the environmental issues of global concern. The calcium fluoride precipitation method produced by calcium – containing substances with the effluent concentration of 8 – 9 mg/L cannot meet the WHO standard that the fluorine content in drinking water is less than 1.5 mg/L. Based on the concept of mechanochemical activation, the goal of deep defluoridation of drinking water up to standard has been achieved by the $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ synthesized by grinding calcium aluminum hydroxide using planetary milling balls, which is based on a new defluorination mechanism of OH^- and F^- exchange. The prepared material can reduce the fluoride ion concentration from 10mg/L to 0.32 mg/L under the condition of the molar ratio of Ca : Al being 3 : 2, grinding time of 1h and the stirred speed of 500 r/min. Substituting kaolinite for aluminum hydroxide can also achieve similar deep defluorination, which provides new ideas and feasibility for the high purification of fluorine – containing wastewater.

Key words: mechanochemistry; deep defluorination; fluoride ions; katoite; kaolinite

引用格式: 郭琳, 张其武. 机械力化学法制备钙铝复合材料用于深度脱氟[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(1): 9 – 14.

Guo L, Zhang QW. Calcium – aluminum composite material prepared by mechanochemical method for deep defluorination[J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2021, 41(1): 9 – 14.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn