

羟基磷灰石除氟改性方法研究进展

廖忠诚, 艾恒雨*, 张博欣, 李 芬, 刘乾亮

(哈尔滨理工大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江省绿色化工技术重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要:综述了离子掺杂、载体负载、复合共聚3种对羟基磷灰石(HAP)的除氟改性方法,重点剖析其操作过程、吸附特性、除氟机理及应用潜力。这些改性方法通过引入额外吸附位点、增大比表面积、静电吸附等机制提高了HAP的吸附容量,解决了HAP团聚问题,但仍面临构效关系不明确、共存物对氟离子去除影响研究不深入、改性成本高、过程复杂等挑战,加快HAP改性技术的工程化应用还需在材料的原位表征、强化吸附选择性、绿色制备等方面开展深入研究。

关键词:羟基磷灰石;除氟;改性;吸附;比表面积

中图分类号:TQ424

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)09-0035-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.007

Research progress of hydroxyapatite fluoride removal modification

LIAO Zhong-cheng, AI Heng-yu*, ZHANG Bo-xin, LI Fen, LIU Qian-liang

(Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Technology of Heilongjiang Province, School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: This review summarizes three defluoridation modification methods for hydroxyapatite (HAP): ion doping, carrier loading, and composite copolymerization, with a focus on analyzing their operational processes, adsorption characteristics, defluoridation mechanisms, and application potential. These modification methods enhance the adsorption capacity of HAP by introducing additional adsorption sites, increasing specific surface area, and enabling electrostatic adsorption, thereby addressing the issue of HAP agglomeration. However, challenges such as unclear structure-activity relationships, insufficient research on the influence of coexisting substances on fluoride removal, high modification costs, and complex processes remain. To accelerate the engineering application of HAP modification methods, further research is needed in areas such as in-situ characterization of materials, enhanced adsorption selectivity, and green preparation.

Key words: hydroxyapatite; fluoride removal; modification; adsorption; specific surface area

饮用水中的氟含量过高会引发氟斑牙、氟骨症等一系列健康问题。常用的除氟方法包括化学沉淀、混凝沉淀、诱导结晶、吸附、电渗析和膜分离等,前三者适用于原水含氟浓度较高的工况,其他技术则多用于含氟浓度较低的地表水净化或是污水深度处理。吸附法因具有效率高、成本低、操作简便等优势,成为了去除低浓度 F^- 应用最广泛的方法^[1]。羟基磷灰石[HAP, 分子式 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]是一种常用的环境友好型氟离子吸附材料,其羟基可与 F^- 发生置换反应,生成热力学更稳定的氟磷灰石 $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$,或通过微溶释放钙离子形成 CaF_2 沉淀,达到除氟目的。但HAP存在吸附容量低、吸附速度慢、pH适用范围窄、选择性差、易团聚、机械强度与稳定性差等缺陷。为突破这些瓶颈,研究者们采用了离子掺杂、载体负载及构建共聚复合材料等多种改性方式,以提高吸附容量,并提升其稳定性

与再生性能。本文中系统梳理了近年来HAP的除氟改性方法,并对未来的发展方向进行了展望,为开发高效、稳定、环保的除氟材料,并促进工程应用提供借鉴。

1 离子掺杂改性

离子掺杂改性通过在HAP晶体结构内引入外来离子,改变晶格结构、表面电荷或羟基活性,从而增强HAP对 F^- 的吸附容量与结合能力。这些离子取代钙位,不仅能够引入较多的表面缺陷和活性吸附位点,还可降低晶体尺寸、增大比表面积,并通过络合配位形成结合能力更强的路易斯酸位点(如La-F配位),强化对氟的吸附。改性过程中可以掺杂1种离子,也可以同时掺杂多种离子。

1.1 单离子掺杂

目前文献报道的掺杂离子包括普通金属离子、

收稿日期:2025-11-21;修回日期:2026-07-01

基金项目:国家自然科学基金项目(22278100)

作者简介:廖忠诚(2002-),男,硕士生;艾恒雨(1975-),男,博士,副教授,研究方向为环境功能材料与污水处理及资源化,通讯联系人,aihengyu@126.com。

稀土金属离子以及非金属离子。金属离子掺杂的作用机制主要包括以下3方面。①提高吸附位点的亲和能力:金属离子对氟离子有极强的路易斯酸-碱亲和力,能通过强配位键与 F^- 结合,结合力远强于HAP本身的 Ca^{2+} 与 F^- 的结合力;②形成新物质:掺杂的金属离子在水中形成金属氢氧化物或氧化物,具备吸附性能,且这些新物质能在较宽的pH范围内保持正电荷,可通过静电吸附 F^- ,弥补HAP在碱性条件下吸附效果差的缺陷;③提高选择性: La^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zr^{4+} 等对 F^- 具有特异性的强亲和力,即使在有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等竞争离子存在的情况下,也会优先与 F^- 结合。

铁、铝价格低廉、取材广泛,用于HAP改性的成本较低,且效果良好。付琳^[2]向 $Fe(NO_3)_3$ 〔或 $Al(NO_3)_3$ 〕与 $Ca(NO_3)_2$ 的混合液中滴加 $(NH_4)_2HPO_4$,并用 $NH_3 \cdot H_2O$ 控制体系的pH=9~11,45℃恒温搅拌反应3 h后陈化48 h,100℃烘干制得 Fe^{3+} (或 Al^{3+})掺杂改性的Fe-HAP(或Al-HAP),除氟实验表明,pH=5.0条件下Fe-HAP、Al-HAP的最大吸附容量分别由HAP的3.63 mg/g提高到3.98、4.70 mg/g,经过 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 改性后,HAP的晶体形貌由长方体堆叠结构转变成极薄的花片状,分散度提高,结晶度下降,HAP内部用来与 F^- 发生置换反应的空间增大,需要克服的能垒变小, F^- 的扩散驱动浓度梯度也随之降低^[3],因此,改性后的HAP可以吸附的 F^- 初始质量浓度可以更低,Al-HAP可把 F^- 浓度由10 mg/L降到0.6 mg/L。此外,HAP结晶度的下降增加了材料表面的羟基(—OH)数量,提高了 F^- 与 OH^- 的交换量,也提升了对 F^- 的吸附容量。

为提高金属离子的掺杂量、增大HAP吸附面积,童庆等^[4]在采用 $Ca(NO_3)_2$ 和 $(NH_4)_2HPO_4$ 合成HAP的过程中加入聚合铝离子 $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (Al_{13})替代 Al^{3+} ,在65℃下反应6 h共沉6~8 h,并在650℃下烧结6 h合成3种不同Al/Ca比(物质的量比值)的 Al_{13} -HAP,发现随着Al/Ca升高,HAP比表面积随之增大,当Al/Ca=0.7时比表面积达到最大值137.2 m²/g,比未改性的HAP增大了11.5倍,但吸附容量先增大后减小,Al/Ca=0.4时 F^- 吸附容量达到最大值5.03 mg/g,比未改性的HAP增大近1倍,可见,HAP改性后由于孔容增大而带来的物理吸附贡献率不容小视。除了采用聚合离子增加离子掺杂量外,在HAP中引入晶格缺陷也具有同样的功效,Huang等^[5]首先制备含有乙二胺

四乙酸的纳米羟基磷灰石(nHAP),再将其与 $Al_2(SO_4)_3$ 在碱性条件下共沉(Al/Ca=1.44),合成带有晶格缺陷的 $Al(OH)_3$ -nHAP纳米片,比表面积为112.39 m²/g,比未改性的nHAP高出57.7%,在298 K、中性条件和初始 F^- 质量浓度200 mg/L条件下对 F^- 的吸附容量达到141.84 mg/g,比nHAP提高了57倍,主要原因是晶格缺陷的引入促进了晶格中 Ca^{2+} 与 Al^{3+} 的交换,提高了Al的掺杂量,并增加了大量可与 F^- 进行交换的—OH。

为降低掺杂离子与HAP中钙离子的交换难度,有研究者采用与钙同主族的金属离子对HAP进行掺杂改性,这些元素与钙具有相似的最外层电荷性质,存在更易掺杂进HAP晶格的可能性。刘雨秋等^[6]通过向 $CaCl_2$ 和 $SrCl_2$ 混合液中加入 NaH_2PO_4 ,室温下反应1 h(pH=6),陈化12 h原位制备出锶掺杂羟基磷灰石(Sr-HAP),最大比表面积为64.23 m²/g,比HAP高出70.22%,在酸性条件下吸附效果较好, F^- 吸附容量为20.75 mg/g,比HAP高出203.11%,与童庆等^[4]的研究结果对比发现,两者的 F^- 吸附容量增加倍数相当,但Sr-HAP的比表面积增加量较小。Mondal等^[7]采用比 Ca^{2+} 半径小的同主族元素 Mg^{2+} 对HAP进行改性,所制备的Mg-HAP在中性条件下对 F^- 吸附效果较好,吸附容量为1.61 mg/g,比表面积为46.62 m²/g(HAP为21.25 m²/g),但与Huang等^[5]的研究结果对比发现,无论是材料的比表面积还是吸附容量,采用同主族金属离子 Mg^{2+} 掺杂后HAP的除氟效果并未比掺杂 Al^{3+} 提高,这可能与 Al^{3+} 所携带正电荷较多有关, Al^{3+} 可通过静电作用吸附 F^- 。Chen等^[8]为探究不同半径和价态的阳离子掺杂对HAP除氟性能的影响,采用化学沉淀法,分别向 $Al(NO_3)_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $La(NO_3)_3$ 溶液中加入 $Ca(NO_3)_2$ 溶液和稀磷酸,pH=9~10条件下反应1~2 h,成功制备了Al-HAP、Mg-HAP和La-HAP,研究表明,相较于2价 Mg^{2+} ,3价阳离子 Al^{3+} 和 La^{3+} 显著提升了材料的除氟容量,表现出更优异的脱氟性能,在初始 F^- 质量浓度为5 mg/L时,Mg-HAP、Al-HAP、La-HAP的吸附容量分别为10.56、13.87、12.59 mg/g,而赵璠云等^[9]采用1价 Ag^+ 掺杂改性得到的Ag-HAP的吸附容量则更低些,为7.67 mg/g。这些研究表明改性材料的除氟机理不仅依靠配体交换,静电吸附也发挥着重要作用。

1.2 多离子掺杂

Wang等^[10]利用假单胞菌合成了HAP,并通过

在培养基中添加 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3 和 AlCl_3 , 制备出 La-HAP 、 La/Fe-HAP [$c(\text{La}) : c(\text{Fe}) = 1 : 1$] 及 La/Al-HAP [$c(\text{La}) : c(\text{Al}) = 1 : 5$] 等多种 HAP 材料, 除氟实验表明, La-HAP 的除氟效果最佳, 去除率达到 90.37%; La/Fe-HAP 和 La/Al-HAP 次之, 去除率分别为 70.85% 和 86.75%, HAP 的去除率为 49.08%。尽管 La-HAP 表现出最高的氟去除能力, 但镧的使用量较大, 而铁和铝的引入显著降低了镧的用量, 降低了改性成本, 且 La/Fe-HAP 和 La/Al-HAP 的最大吸附容量分别达到了 17.04、24.41 mg/g, 远高于 Sylvestre 等^[11] 在同等操作条件下采用 HAP 获得的 1.77 mg/g 的吸附容量。Wang 等^[10] 的研究还发现, 与 La/Fe-HAP 相比, La/Al-HAP 对 F^- 的选择性更高, 静电吸附和配体交换是双金属复合改性 HAP 去除 F^- 的主要原因。

Nagaraj 等^[12] 向 CaCl_2 、 AlCl_3 、 CeCl_3 、 LaCl_3 混合溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 在 $\text{pH}=10$ 、 70°C 条件下反应 12 h 左右, 所得沉淀物经过 850°C 煅烧 6 h, 制备出 Al^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 掺杂的混合改性羟基磷灰石 ($m\text{HAP}$) 纳米材料, 结果显示, 中性条件下 $m\text{HAP}$ 对初始质量浓度为 10 mg/L 的 F^- 去除率为 93%, HAP 的去除率仅为 76%, 分析认为, Al^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 的掺杂会在 HAP 表面引入较多的额外正电荷吸附位点, 并且稀土离子属于硬酸类, 与属于硬碱的氟离子有较强的配位络合能力, 这些作用有效提高了 HAP 的除氟能力。

2 负载改性

$n\text{HAP}$ 具有比表面积大、吸附除氟能力强的特性, 但在实际应用中存在易团聚、活性位点利用率低等缺陷, 为解决这一问题, 研究者将 $n\text{HAP}$ 负载于多孔载体上, 制备出 $n\text{HAP}$ 复合吸附剂, 不仅能利用载体的高比表面积提供丰富负载位点, 防止 HAP 纳米颗粒聚集, 还能发挥载体与 HAP 的协同吸附作用, 实现物理吸附与化学吸附耦合, 提高除氟效率。并且, 此类材料具有良好的物理化学稳定性, 利于循环使用。负载改性可分为表面负载和内部负载, 前者通过化学反应将 HAP 包覆在载体外表面, 后者则是将 HAP 嵌生在载体内部的吸附孔道内。

2.1 表面负载

用作表面负载 $n\text{HAP}$ 的载体多选用石灰石, 形成的 $n\text{HAP}$ -石灰石复合材料去除 F^- 的机理包括物理吸附、离子交换和化学沉淀等。Kanno 等^[13] 将 2 种粒径范围 (38~63、125~500 μm) 的石灰石分散在

不同 pH 的 NaCl 溶液中, 向其中加入 NaH_2PO_4 制备出具有 $n\text{HAP}$ 涂层的 $n\text{HAP}$ -石灰石, 并作为滤料用于饮用水除氟, 最大吸附容量为 8.835 mg/g, 高于纯 HAP, 且复合材料的渗透性更好, 可用作净水器滤芯, 连续流实验表明, F^- 平衡浓度在 0.1 mmol/L 以下时, 物理吸附和离子交换 (HAP 上的 OH^- 与 F^- 进行交换) 占据主导地位; F^- 平衡浓度上升至 0.1~1.5 mmol/L 时, $n\text{HAP}$ 表面的吸附位点饱和, HAP 转化为氟化的 HAP [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$] 或 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, 当 F^- 平衡浓度超过 1.5 mmol/L 时, 除氟则主要依靠石灰石释放的 Ca^{2+} 与 F^- 形成 CaF_2 沉淀。Mohan 等^[14] 采用类似的方法, 研究了 HAP-石灰石的再生性能, 发现 2 次再生循环后氟去除率仍能达到 64.48%, 且当 $n\text{HAP}$ -石灰石的粒径为 1~2 mm 时具有最大的氟吸附容量 3.86 mg/g, 当粒径减小到 50~1 000 μm 时, 则呈现出初期吸附容量较大, 之后很快穿透的现象, 粒径较小的吸附剂初期高效可能源于比表面积最大, 但后期因 F^- 与水分子间的氢键作用导致 HAP 团聚^[15], 引发吸附床层内出现直流通路, 减少了新吸附位点的接触面积, 最终快速耗尽吸附能力^[16]。Xu 等^[17] 采用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 替代 NaH_2PO_4 , 并在制备过程中添加乙醇, 发现乙醇可以改变 HAP-石灰石的结构, 增大 HAP 的负载量, 复合吸附剂的氟吸附容量为 11.1~17.7 mg/g, 远高于同条件下制备的 HAP (2.31 mg/g)。

天然沸石是一种高效的吸附剂, 独特的铝硅酸盐结构赋予其优异的离子交换性和化学稳定性, 可作为 $n\text{HAP}$ 的负载材料。Gómez-Hortigüela 等^[18] 向含有沸石 (粒径 0.074~0.125 mm) 的 1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液中加入 25% 的氨水, 在 $\text{pH}=9.0$ 、 $150\sim 25^\circ\text{C}$ 的条件下进行 $n\text{HAP}$ 结晶, 制备出 $n\text{HAP}$ -沸石复合吸附剂, 该吸附剂对低浓度 F^- (初始质量浓度 5.0 mg/L) 的吸附效果较好, 吸附容量为 7.0~9.0 mg/g, 而同条件下纯 HAP 的吸附容量仅为 1.4~2.3 mg/g, 纳米晶体与沸石表面结合牢固, 可有效减少表面 HAP 的流失, 其除氟原理与 $n\text{HAP}$ -石灰石类似。Sani 等^[19] 研究了结晶过程对 $n\text{HAP}$ -沸石 (沸石粒径 74~105 μm) 吸附效果的影响, 发现较短结晶时间内产生的 $n\text{HAP}$ 晶体极小且吸附容量极高, 过长结晶时间产生的晶体粒径较大, 吸附容量也有所下降。

碳纳米管 (CNT) 作为一种分层多孔材料, 具有丰富的孔隙结构和较大的比表面积, 也可以作为 $n\text{HAP}$ 的负载材料。章萍等^[20] 在合成 HAP 的过程

中加入浓 HNO_3 处理过的 CNT, 制备出 HAP-CNT 复合材料, 由于 HAP 分散在 CNT 表面, 比表面积增大, 吸附容量较纯 HAP 增大 1 倍, 最大 F^- 吸附容量为 11.05 mg/g, 但 HAP-CNT 的除氟机制仅为配体交换, 即 OH^- 和 F^- 进行同晶置换。

2.2 内部负载

干成果等^[21]向含有玉米秸秆活性炭的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合液 [$c(\text{Ca}):c(\text{P})=1.67$] 中滴加氨水, 在 70°C 、 $\text{pH}=8\sim 10$ 条件下反应 1 h, 升温至 90°C 陈化 1 h 后制备出 HAP 负载的活性炭复合材料, 发现活性炭负载了 HAP 后比表面积由 $762\text{ m}^2/\text{g}$ 减小至 $422\text{ m}^2/\text{g}$, HAP 在孔内的长大起到了扩孔作用, 平均孔径由 4.0 nm 增大至 13.37 nm 左右, 增大近 3 倍, 但除氟能力比单独活性炭增加 14 倍。

Qiu 等^[22]为得到能在弱碱性条件下除氟的材料, 将聚苯乙烯阴离子交换树脂 D201 小珠浸入到 1 mol/L 的 Na_3PO_4 溶液中, 12 h 后滤出, 再次浸入到 1.67 mol/L 的 CaCl_2 溶液中, 并用氨水保持溶液 $\text{pH}=10\sim 11$, 313 K 下搅拌 24 h 后制得 HAP-D201 复合吸附剂, 吸附实验结果显示, 负载到 D201 小球后, 每克 HAP 对应的最大吸附容量从 15.6 mg/g 增加到 60.5 mg/g, HAP-D201 上活性位点的利用率得到了显著提升, 与商用水合氧化锆 HZO-D201 相比, HAP-D201 在强竞争离子和弱碱性条件下对水中 F^- 表现出更高的吸附容量和选择性。

3 复合改性

复合改性是在制备 HAP 的过程中添加改性药剂, 使二者有机融合在一起, 而非像负载改性那样只是利用载体进行简单分散, 该方法除了具有离子掺杂的制造缺陷增加吸附位点作用和负载改性的增大吸附面积作用之外, 改性药剂还可以与 F^- 发生离子交换、电荷吸附或是络合反应, 与 HAP 产生协同除氟效应。

3.1 层状矿石改性

有些矿物质是由颗粒极细的含水铝钙盐构成的层状矿物, 如蒙脱石 (MMT)、水滑石 (HT) 等, 这些矿物质的层间离子对 F^- 有电荷吸附或是交换作用, 用于 HAP 改性可提升除氟性能。Fernando 等^[23]在采用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{Ca}/\text{P}=1.67$) 制备 HAP 的过程中加入 MMT, 在 $\text{pH}=10$ 条件下原位沉淀制备出 $n\text{HAP-MMT}$ 纳米复合材料, 结果表明, 利用 MMT 改性 HAP 后, 不仅显著提高了 HAP 的吸附容量, 还拓宽了其适用的 pH 范围, 在 $\text{pH}=2\sim 11$ 范

围内 HAP-MMT 的最大吸附容量由纯 HAP 的 6.7 mg/g 和纯 MMT 的 2.44 mg/g 提升至 16.7 mg/g, HAP-MMT 除氟的初始步骤可能是 Ca^{2+} 通过羟基锚定作用固定在 MMT 层内部, 这一过程可能吸引 PO_4^{3-} , 从而在内外表面形成 HAP, 并引发 MMT 的层间膨胀, 为 MMT 上的大量羟基基团与 F^- 交换提供空间, 此外, Ca^{2+} 参与 F^- 与 MMT 的锚定作用, 对提升吸附容量具有积极作用。HT 层板间的阴离子可与 F^- 交换, 与 HAP 复合可提高除氟效果。Sani 等^[24]制备了纳米水滑石/羟基磷灰石复合材料 ($n\text{-HT/HAP}$), 发现其可在 $\text{pH}=4\sim 8$ 的较宽范围内获得 98% 的氟去除率 (F^- 初始质量浓度 $5\sim 20\text{ mg/L}$), pH 拓宽的原因是 HAP 在酸性条件下吸附效果好, 而 HT 呈略碱性, 二者的复合可以使体系具有一定的酸碱缓冲能力, 而除氟的主要机理则包括 2 方面: 一是纳米尺度的 HT 嵌入 HAP 颗粒之间, 增大了 HAP 与 F^- 的接触面积, 促进了 F^- 向 HAP 扩散; 二是 HT 的层间阴离子与 F^- 进行了离子交换。

3.2 稀土金属氧化物/氢氧化物改性

近年来, 基于稀土元素的金属氧化物 (氢氧化物) 在除氟方面受到了广泛关注, 这些物质的掺杂不仅能够提高 HAP 的吸附容量, 还可以提高其对 F^- 的选择性。研究较多的是 CeO_2 与 $\text{La}(\text{OH})_3$ 。 CeO_2 具有高比表面积和化学稳定性, 可提供更多的吸附位点, 它的掺杂可以弥补 HAP 选择性不强和再生困难的短板, 而 CeO_2 吸附容量低的不足则可通过 HAP 的良好吸附特性得到补偿。Zou 等^[25]采用水热法制备了 HAP, 并将 HAP、尿素和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 在 180°C 条件下反应 12 h, 之后 500°C 煅烧 2 h 制备出 $\text{CeO}_2\text{-HAP}$ 复合材料, 研究发现 $\text{CeO}_2\text{-HAP}$ 通过 2 种机制协同除氟, 一方面是 F^- 和 HAP 中的 OH^- 交换, 另一方面由于 F^- 和 Ce^{3+} 发生表面络合形成难溶的 CeF_3 配合物, 并且 CeO_2 表面会形成氧空位增加活性位点, 除氟实验表明, 在 $\text{pH}=7$ 、 F^- 初始质量浓度为 74 mg/L 时, $\text{CeO}_2\text{-HAP}$ 的最大吸附容量为 44.65 mg/g, 效果较理想。Kalpana 等^[26]先将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 在 $\text{pH}=10$ 、 60°C 条件下进行充分搅拌, 之后向其中加入 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 NaOH , 并在 80°C 和空气吹扫条件下反应 3 h, 制备出 $\text{CeO}_2\text{-HAP}$ 、 $\text{CeO}_2/\text{La}(\text{OH})_3\text{-HAP}$ [$c(\text{Ce}):c(\text{La})=2:1$] 和 $\text{CeO}_2/\text{La}(\text{OH})_3\text{-HAP}$ [$c(\text{Ce}):c(\text{La})=3:2$] 3 种复合材料, 它们的 F^- 最大吸附容量分别为 185.2、200、625 mg/g, 明显高于本文中前述

文献的结果,此类铈镧改性 HAP 复合材料的除氟原因主要包括 F^- 与水分子和羟基发生配体交换、 La^{3+} 和 F^- 发生络合形成 LaF_3 。

3.3 高分子聚合物改性

有些高分子聚合物可以起到造孔剂和黏接剂的作用,与 HAP 复合在一起可以形成多孔材料,从而减轻 HAP 的团聚现象,甚至是直接参与对 F^- 的吸附。淀粉廉价易得、无毒环保,与 HAP 复合简单,除氟效果好。Nijhawan 等^[27]将 500℃ 煅烧后的 HAP 粉末与可溶性淀粉溶液、不溶性淀粉以 2:1:1 的体积比混合,搅拌后压模,之后脱模制成直径 5 mm 的小球,在电窑中以 5℃/min 速率升温加热至 1 200℃ 后保温 2 h 制成多孔陶瓷复合材料,该复合材料在 F^- 初始质量浓度为 10 mg/L 时的除氟效率高达 98%,最大吸附容量为 12.4 mg/g,水溶性淀粉在烧结前沉淀于羟基磷灰石颗粒表面形成微米级孔道,而不溶性淀粉则通过在微孔间形成交联结构,优化渗透性,但该研究未探讨材料的重复使用效率和再生性能,这可能直接影响了材料的应用前景。而同样是采用高分子聚合物改性,为了提高材料的重复使用率及再生性能,Nunes-Pereira 等^[28]则制备了羟基磷灰石/聚偏氟乙烯-六氟丙烯(HAP/PVDF-HFP)复合膜,采用膜过滤的方法去除饮用水中的 F^- ,既能解决 HAP 的回收问题,又因为膜孔隙率的增大(由 PVDF-HFP 膜的 20%增大至 76%)解决了滤膜能耗高的问题,重复使用 6 次后复合膜仍保持 68%以上的除氟效率,显示出较好的稳定性和可持续应用潜力,但该种膜的制备过程相对复杂,需先将 HAP 超声分散在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中 1 h,之后向溶液中加入 PVDF-HFP 以获得 8:92 的聚合物/溶剂体积比,并在 40℃ 下搅拌 1 h,等溶液在 25℃ 下稳定且气泡释放完全后,再将混合物手工涂布均匀,并在真空室温下完全蒸发出 DMF 溶剂,历时约 1 周,才能制得 HAP/PVDF-HFP。

壳聚糖(CS)中含有大量的羟基,具有较长的线性链状结构,不仅对 F^- 具有一定的吸附作用,与 HAP 复合后还能发挥材料骨架作用,防止 HAP 团聚。胡家朋^[29]在用 $Ca(NO_3)_2$ 和 $NH_4H_2PO_4$ 制备 HAP 的过程中引入 CS,在 pH=10~11 条件下反应 1 h,陈化 48 h 后制得 HAP-CS 复合材料,与 HAP 相比,该材料的表面更为粗糙,比表面积由 106.75 m^2/g 增大至 127.58 m^2/g ,对 F^- 的最大吸附容量为 9.74 mg/g(F^- 初始质量浓度 10 mg/L),HAP-CS 的再生性能良好,循环再生 4 次后的除氟效率仍可达

到 87.5%。

4 结论与展望

HAP 表面的羟基能与 F^- 发生配体交换,且酸性条件下 HAP 微溶释放出的 Ca^{2+} 与 F^- 结合形成溶解度更低的 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$,这种双重作用使其成为良好的除氟吸附剂。采用离子掺杂、载体内外表面负载及与其他除氟剂复合等方法对 HAP 进行改性,不仅保留了 HAP 的高除氟活性位点,还可引入额外活性位点,增大材料的比表面积,提高材料的 pH 适用范围,为解决 HAP 易团聚、吸附容量低等问题提供了有效途径,拓展了 HAP 除氟的应用场景。然而 HAP 的除氟改性研究仍处于起步阶段,在实现工程化应用前仍面临一些问题:①目前关于改性物质与 HAP 的协同效应、配体羟基增加的机理、 F^- 的脱附能力等仍需通过原位表征或模型计算进一步阐明;②尽管目前研究已有关于共存离子影响的探讨,但距离真实的待处理含氟原水组成仍有较大差距,尤其是对共存有机物的影响研究不足,通过结构调控增强材料对 F^- 的吸附选择性是未来重要的研究方向;③改性过程还存在药剂成本高、能耗大、操作复杂等问题,未来需开展绿色改性技术研究,并借助智能化手段,精准调控材料的形貌与活性吸附位点。

参考文献

- [1] Tolkou A K, Manousi N, Zachariadis G A, et al. Recently developed adsorbing materials for fluoride removal from water and fluoride analytical determination techniques: A review [J]. Sustainability, 2021, 13(13): 7061.
- [2] 付琳. 铁铝改性羟基磷灰石的制备及其在含氟水体除氟中的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- [3] 宋健平. 磷灰石除氟剂的制备和除氟性能研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2020.
- [4] 童庆, 徐慧, 樊华, 等. Al_{13} 改性羟基磷灰石的除氟性能研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(7): 2748-2757.
- [5] Huang S, Hu M, Li D, et al. Fluoride sorption from aqueous solution using $Al(OH)_3$ -modified hydroxyapatite nanosheet [J]. Fuel, 2020, 279: 118486.
- [6] 刘雨秋, 张永奎, 刘小龙, 等. 镧掺杂羟基磷灰石除氟的吸附行为及机理研究[J]. 现代化工, 2023, 43(6): 176-182, 187.
- [7] Mondal P, Mehta D, George S, et al. Defluoridation studies with synthesized magnesium-incorporated hydroxyapatite and parameter optimization using response surface methodology [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(56): 27294-27313.
- [8] Chen Z, Liu Y, Mao L, et al. Effect of cation doping on the structure of hydroxyapatite and the mechanism of defluoridation [J]. Ceramics International, 2018, 44(6): 6002-6009.

- [9] 赵璠云,胡家朋,林皓,等. Ag^+ 改性羟基磷灰石制备及其除氟抑菌特性研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(12): 3977-3984.
- [10] Wang Z, Su J, Zhao T, *et al.* Enhanced removal of fluoride from groundwater using biosynthetic hydroxyapatite modified by bimetallic (La-Fe or La-Al) hydroxides[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 436: 140649.
- [11] Sylvestre N Y, Sadat A, Henri G B B, *et al.* Removal of fluoride in groundwater by adsorption using hydroxyapatite modified Corbula trigona shell powder[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2022, 12: 100386.
- [12] Nagaraj A, Munusamy M A, Ahmed M, *et al.* Hydrothermal synthesis of a mineral-substituted hydroxyapatite nanocomposite material for fluoride removal from drinking water[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(15): 12711-12721.
- [13] Kanno C M, Sanders R L, Flynn S M, *et al.* Novel apatite-based sorbent for defluoridation: synthesis and sorption characteristics of nano-micro-crystalline hydroxyapatite-coated-limestone[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(10): 5798-5807.
- [14] Mohan R, Dutta K R. Continuous fixed-bed column assessment for defluoridation of water using HAP-coated-limestone[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103840.
- [15] Samant A, Nayak B, Misra K P, *et al.* Kinetics and mechanistic interpretation of fluoride removal by nanocrystalline hydroxyapatite derived from Limacina artica shells[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(6): 5429-5438.
- [16] Dhillon A, Prasad S, Kumar D, *et al.* Recent advances and spectroscopic perspectives in fluoride removal[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2017, 52(3): 175-230.
- [17] Xu F, Jiang C, Li L, *et al.* Defluoridation of wastewaters using HAP-coated-limestone[J]. Separation Science and Technology, 2019, 54(14): 2304-2313.
- [18] Gómez-Hortigüela L, Pérez-Pariente J, Chebude Y, *et al.* Controlled growth of hydroxyapatite on the surface of natural stilbite from Ethiopia: application in mitigation of fluorosis[J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2014, 4: 7998-8003.
- [19] Sani T, Gómez-Hortigüela L, Mayoral Á, *et al.* Controlled growth of nano-hydroxyapatite on stilbite: Defluoridation performance[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 254: 86-95.
- [20] 章萍,杨陈凯,马若男,等. 碳纳米管/羟基磷灰石复合材料对水体 F^- 的去除研究[J]. 中国环境科学, 2019, 39(1): 179-187.
- [21] 干成果,冯莉. 负载羟基磷灰石活性炭的制备及除氟性能[J]. 功能材料, 2013, 44(22): 3243-3246.
- [22] Qiu H, Ye M, Zhang M, *et al.* Nano-hydroxyapatite encapsulated inside an anion exchanger for efficient defluoridation of neutral and weakly alkaline water[J]. ACS ES&T Engineering, 2021, 1(1): 46-54.
- [23] Fernando S M, Wimalasiri K V D K A, Ratnayake P S, *et al.* Improved nanocomposite of montmorillonite and hydroxyapatite for defluoridation of water[J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2019, 9: 35588-35598.
- [24] Sani T, Gómez-Hortigüela L, Pérez-Pariente J, *et al.* Defluoridation performance of nano-hydroxyapatite/stilbite composite compared with bone char[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 157: 241-248.
- [25] Zou Y, Diao D, Zhang H, *et al.* Evaluation of the efficient fluoride removal of porous CeO_2/HAP : Performance and mechanism study[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 364(P3): 132527.
- [26] Kalpana V D K A W, Shanika M F, Karolina D, *et al.* Structure-activity relationship of lanthanide-incorporated nano-hydroxyapatite for the adsorption of fluoride and lead[J]. ACS Omega, 2021, 6(21): 13527-13543.
- [27] Nijhawan A, Butler C E, Sabatini A D, *et al.* Macroporous hydroxyapatite ceramic beads for fluoride removal from drinking water[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2017, 92(8): 1868-1875.
- [28] Nunes-Pereira J, Lima R, Choudhary G, *et al.* Highly efficient removal of fluoride from aqueous media through polymer composite membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 205: 1-10.
- [29] 胡家朋. 羟基磷灰石复合改性材料的制备及其除氟性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2016. ■

(上接第34页)

- [16] Jiang H, Zhang Z, Gong W. Design and evaluation of a parallel-connected double-effect mechanical vapor recompression evaporation crystallization system[J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 179: 115646.
- [17] Si Z, Han D, Xiang J. Experimental investigation on the mechanical vapor recompression evaporation system coupled with multiple vacuum membrane distillation modules to treat industrial wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119178.
- [18] Pasquarelli F, Oliva G, Mariniello A, *et al.* Integration of moving bed biofilm reactor (MBBR) and algal photo bio reactors (aPBR) for achieving carbon neutrality in wastewater treatment[J]. Science of the Total Environment, 2024, 955: 177012.
- [19] Liu T, Qin H, Wang S, *et al.* Electrically conductive membrane-based anammox MBR with electrochemical assistance: An effective strategy for simultaneous mitigation of membrane fouling and enhancement of nitrogen removal[J]. Water Research, 2025: 124636.
- [20] Piao X, Li Y, Liu L, *et al.* Low-carbon sustainable bio-electrochemical system for upgrading oilfield wastewater treatment: Comparative life cycle assessment[J]. Bioresource Technology, 2025: 133338.
- [21] López-Porfiri P, Ramos-Paredes S, Núñez P, *et al.* Towards the technological maturity of membrane distillation: The MD module performance curve[J]. npj Clean Water, 2023, 6(1): 18.
- [22] Swaminathan J, Chung H W, Warsinger D M. Energy efficiency of membrane distillation up to high salinity: Evaluating critical system size and optimal membrane thickness[J]. Applied energy, 2018, 211: 715-734.
- [23] Li M, Wang X, Ma M, *et al.* Efficient treatment of high-concentration pharmaceutical wastewater with high-salinity by chemical synthesis coupling with evaporation: From lab-scale to pilot-scale[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 496: 154278.
- [24] Wang X, Cheng X, Shuai A, *et al.* A critical review on desalination technologies for high-salinity wastewater: Development and challenges[J]. Membranes, 2026, 16(1): 27.
- [25] Shen Z, Zou X, Li Y, *et al.* Perspective on the sustainable development of a novel high-salinity coal mine water treatment technology[J]. Desalination, 2026, 625: 119917. ■