



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202204187 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

杨春, 刘本洪, 刘蕾, 等. 普通硅酸盐水泥和钙盐对氟污染地表水的除氟效果[J]. 环境工程学报, 2022, 16(9): 2838-2849. [YANG Chun, LIU Benhong, LIU Lei, et al. Fluoride removal effect of portland cement and calcium salts on fluoride-contaminated surface water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(9): 2838-2849.]

普通硅酸盐水泥和钙盐对氟污染地表水的除氟效果

杨春, 刘本洪[✉], 刘蕾, 张怡

四川大学建筑与环境学院, 成都 610065

摘要 水体氟污染问题受到了广泛关注, 现行的除氟技术对自然水体中氟化物的去除效果不明显, 无法大范围推广应用。选择碳酸钙 (CaCO_3)、氯化钙 (CaCl_2) 2 种钙盐和普通硅酸盐水泥 (简称水泥) 对山东省胶州市南胶莱河水样进行了处理, 考察了 3 种材料及其相应的组合对氟离子的去除效果, 并筛选出适用于地表水体除氟的材料; 通过改变搅拌时间和搅拌速度研究了不同扰动程度对除氟效果的影响; 通过扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射分析和傅里叶红外光谱分析讨论除氟机理。结果表明, 当这 3 种材料单独使用时, CaCO_3 和水泥表现出除氟效果, 水泥除氟效果优于 CaCO_3 , 在添加 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水泥的处理中, 水样中的氟离子质量浓度由 $1.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; CaCO_3 和水泥组合的除氟率高于单独 CaCO_3 或水泥, 可将水样的氟离子质量浓度由 $1.39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。改变搅拌时间和速度的实验结果表明, 扰动程度增加, 除氟率随之下降。表征分析结果表明, 水样中氟离子主要依靠化学反应形成沉淀去除。使用水泥用于地表水除氟的步骤简单、效果明显, 考虑到水泥与 CaCO_3 组合使用表现出的协同效果以及扰动程度对除氟效果的影响, 未来采用水泥处理氟污染地表水时, 建议与 CaCO_3 组合使用并采取撒施等对水体扰动较小的施工方式。

关键词 氟化物; 地表水; 普通硅酸盐水泥; CaCO_3

氟 (F) 是卤族元素中电负性最强的元素, 化学性质极为活泼。自然界中的氟广泛分布于岩石、土壤、空气和水体内^[1], 水体中的氟通常以 F^- 的形态存在^[2]。

近几十年来, 水体氟污染逐渐成为受到全球性关注的重点问题^[3]。氟是人体必需的微量元素^[4], 摄入少量的氟 ($0.05\sim 0.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 可帮助硬化牙釉质, 有效防止蛀牙的发生^[5-6]。但由于天然来源如富氟矿物的溶解, 以及人类活动加剧环境水体中氟的持续输入^[7], 水体氟化物的超标正威胁着居民饮用水水质安全^[8]。过量地摄入氟不仅会引起氟斑牙和氟骨症等疾病^[9], 而且会对人体的免疫系统、肾脏、胃肠道等产生不利影响^[10]。我国严格限制水体中氟化物质量浓度^[11], 《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 和《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中 III 类水的氟化物 (以 F 计) 标准限值均为 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

山东省胶莱盆地为典型的高氟区, 根据 1980 年山东省地方病研究所对胶莱盆地的地下水氟含量普查结果, 沿胶莱河南岸一带地下水氟含量普遍高于 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[12]。虽然自 20 世纪 80 年代开始山

收稿日期: 2022-04-28; 录用日期: 2022-07-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51879174); 污水氮磷总氮处理技术许可及运用开发合作 (21Z0058)

第一作者: 杨春 (1999—), 女, 硕士研究生, yangchunw419@163.com; ✉通信作者: 刘本洪 (1967—), 男, 博士, 副研究员, liubenhong@scu.edu.cn

东省采取了引水和理化除氟等措施改水降氟，但至今仍有不少地区遭受高氟的危害^[13]。氟化物浓度过高可能对河流内动植物^[14]和周围居民的生活造成危害，对地方水污染治理造成了较大挑战，也是目前水环境修复面临的主要难题^[15]。因此，提供有效防止地表水体氟污染的技术具有必要性和迫切性^[16]。

目前常用的除氟方法包括化学沉淀法、吸附法、膜过滤和离子交换法等^[17]。其中吸附法往往再生后除氟效果不理想^[18]；膜过滤和离子交换法成本高，维护与管理困难^[19]。比较成熟的石灰沉淀法(CaO)会使pH明显升高而呈强碱性^[20]，不宜用于自然水体除氟；CaCl₂作为可溶性钙盐可提供大量Ca²⁺，理论上会促进CaF₂沉淀的生成，采用石灰和CaCl₂联合处理法可在控制pH的同时保证有足够的Ca²⁺^[21]；根据CaCO₃($K_{sp}=2.9\times 10^{-9}$)和CaF₂($K_{sp}=2.7\times 10^{-11}$)的溶度积差异，使用CaCO₃可选择性地将F⁻转化为CaF₂^[22]；普通硅酸盐水泥(简称水泥)外观为灰色粉末，其主要原材料包括CaO、SiO₂和少量的Fe₂O₃和Al₂O₃等^[23]。有研究表明，水化普通硅酸盐水泥^[24]和水化铝酸盐水泥^[25]是有效的除氟材料，而未经过水化、凝结、硬化的水泥粉末也同样具有除氟效果，TARALI等^[26]在模拟含氟溶液中加入10%的水泥粉末能够使氟离子质量浓度从30 mg·L⁻¹降低至11.67 mg·L⁻¹(去除率为61.1%)，KANG等^[27]在氟离子质量浓度为100 mg·L⁻¹的模拟含氟溶液中投加1%的水泥粉末后可将质量浓度降低至52.7 mg·L⁻¹(去除率为47.3%)。水泥曾被应用于贵州省酸性含铁废水处理^[28]和城市富营养水体^[29]除磷，证明水泥应用于地表水污染治理具有可行性且未出现负面影响。

大量除氟技术的相关研究均采用实验室配制的模拟含氟溶液^[17,24,26-27]，杂质较少，与自然水体有较大差异，这也解释了现行的除氟技术在自然水体中除氟效果不明显，无法大范围推广的原因^[18,30]。本研究以真实的地表水样为研究对象，选取了CaCO₃、CaCl₂和水泥3种材料，考察了其在不同投加条件下对水样中氟离子去除效果的影响，同时对表现出除氟效果的原材料和处理水样后形成的沉淀产物进行了表征分析，探究了可能的除氟机理，为水体氟污染控制提供参考和依据。

1 材料和方法

1.1 实验水样

实验水样于2021年12月取自山东青岛胶州市的南胶莱河(图1)，近年来该河流水体的氟离子质量浓度常处于劣V类水平(>1.5 mg·L⁻¹)。南胶莱河发源于青岛平度市姚家村，经胶州市胶东街道店口村汇入大沽河，全长30 km，呈东南—西北走向，流域面积1 500 km²^[31]。河流平均水深约1.5~2.0 m，流量约60 000~80 000 m³·d⁻¹。

水样运输至实验室后测定基础水质指标(表1)并立即开展实验。对比《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中标准限值可知，实验水样的初始氟离子质量浓度高于V类水标准限值，本研究除氟目标为(在原位治理中)降低地表水氟离子质量浓度。

1.2 主要试剂及仪器

1) 除氟材料。钙盐选用碳酸钙(AR)、无水氯化钙(AR)两种盐类，均购买自成都市科隆化学品有限公司；水泥(P.O 42.5R)购买自重庆市东方希望水泥有限公司。

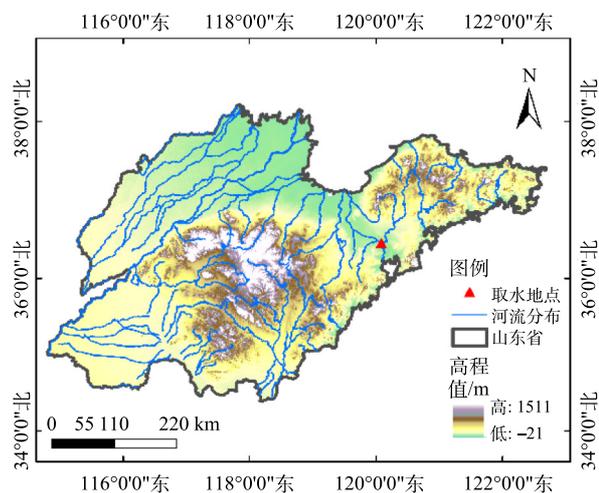


图1 水样采集地点

Fig. 1 The site of water sample collection

2) 实验试剂。氟化钠 (GR)、硝酸钠 (AR)、二水柠檬酸三钠 (AR)、溴甲酚紫 (IND)、氢氧化钠 (AR) 均购买自成都市科隆化学品有限公司; 盐酸 (36%~38%) 购买自成都市科龙化工试剂厂。所有溶液均使用超纯水 (18.25 MΩ·cm) 配制。

3) 实验仪器。磁力搅拌器 JB-10 型、离子计 PXSJ-270F 型、氟离子复合电极 PF-202 型、便携式 pH 计 PHB-4 型和电导率仪 DDSJ-308A 型均购买自上海仪电科学仪器股份有限公司; 六联电动搅拌器 JJ-4A 型来自常州市金坛科兴仪器厂; 超纯水机 UPR-II-40L 型来自四川优普超纯科技有限公司。

4) 材料表征。采用 X 射线衍射仪 (EMPYREAN, 荷兰纳帕科公司) 分析处理前后材料物相组成的变化; 红外光谱仪 (NEXUS 670, 美国赛默飞世尔科技公司) 测定官能团变化; 扫描电子显微镜 (Helios G4 UC, 美国赛默飞世尔科技公司) 用于观察微观结构, 能谱仪 (Symmetry, 英国牛津仪器) 用于观察微区元素组成变化。

1.3 分析方法

氟离子质量浓度参考《水质氟化物的测定 离子选择电极法》(GB 7484-87) 中标准曲线法测定, $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二水柠檬酸三钠和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸钠作为总离子强度缓冲溶液。氟离子选择电极在实验前按照使用说明进行活化和清洗。测定溶液 pH=5~8, 需使用盐酸调节 pH, 利用溴甲酚紫指示剂判断溶液 pH, 判断依据为溶液由蓝紫色突变为黄色。待测水样倒入塑料烧杯中并置于磁力搅拌器上, 读数稳定后读取电位响应值 (mV), 通过标准曲线得到氟离子质量浓度。

总磷 (TP) 测定参考《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB 11893-1989); 总氮 (TN) 测定参考《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636-2012); 氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$) 测定参考《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 538-2009); 高锰酸盐指数 (COD_{Mn}) 测定参考《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-89); pH 值测定采用玻璃电极法; 电导率 (EC) 测定采用电导仪法。

1.4 实验方法

通过系列实验研究不同静置时间、材料投加量、扰动程度和组合材料对除氟效果的影响。

1) 不同静置时间对除氟效果的影响。向 1 L 水样中投加用量为 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水泥粉末, 在 $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌 5 min 后, 分别于 0、12、24 和 36 h 后取上层液体测定氟离子质量浓度、pH 和 EC。

2) CaCO_3 、 CaCl_2 和水泥在不同投加量处理下对除氟效果的影响。将 3 种除氟材料以 0.5、1.0、 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的用量分别投加至 1 L 水样中, 对照组 (CK) 不投加任何材料, 在 $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌 5 min, 静置 24 h 后取上清液测定氟离子质量浓度、pH 和 EC。

3) 不同扰动程度对除氟效果的影响。向 1 L 水样中投加用量为 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水泥粉末, 分别改变搅拌速度 (0、100、200、 $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 和搅拌时间 (0、5、10、15 min), 静置 24 h 后取上清液测定氟离子质量浓度、pH 和 EC。

4) CaCO_3 、水泥不同组合比例对除氟效果的影响。固定 CaCO_3 的投加量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 水泥以 0.5、1.0、 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 3 种投加比例与 CaCO_3 组合加入 1 L 水样中, 即 CaCO_3 与水泥的质量比分别为 2:1、1:1、2:3。对照组 (CK) 为不投加任何材料的处理, 在 $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下搅拌 5 min, 静置 24 h 后取上清液测定氟离子质量浓度、pH 和 EC。

1.5 统计分析

实验中各处理组均设置 3 次重复, 数据以均值±标准差 (SD) 形式表示。各组处理的氟离子质量

表 1 实验水样的水质检测结果

水质及标准	TP	TN	$\text{NH}_3\text{-N}$	COD_{Mn}	氟化物(以F计)
GB3838-2002 V类水标准	≤0.4	—	≤2.0	≤15	≤1.5
实验水样水质	0.06	9.76	0.08	9.77	1.52

注: 河流不考核总氮指标。

浓度均值间的多重比较采用 Dunnett's T3 法，显著性水平为 0.05，不同的英文字母代表数据均值间差异显著。使用 SPSS 25.0 进行统计分析。采用 Origin 2018 绘制图表。

2 结果与讨论

2.1 不同静置时间对除氟效果的影响

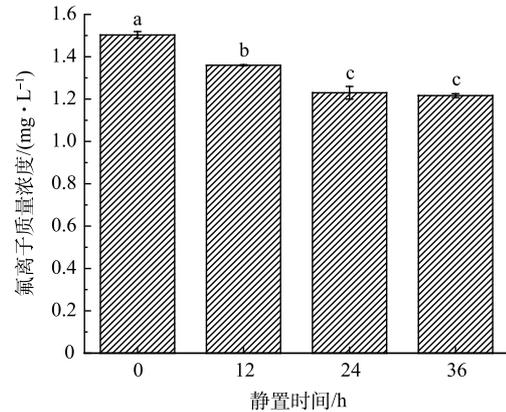
在 0~24 h 内，随着静置时间的增加，水样中的氟离子质量浓度不断降低，由 $1.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ （见图 2）。根据统计分析结果，静置 0、12 和 24 h 后氟离子质量浓度均值间差异显著，而静置 24 h 和 36 h 后氟离子质量浓度均值间差异不显著。因此，之后的实验均静置 24 h 后取上清液测定水样中的氟离子质量浓度。

2.2 CaCO_3 、 CaCl_2 和水泥在不同投加量处理下对除氟效果的影响

根据氟离子质量浓度的统计分析结果（图 3）可知， CaCl_2 在 3 种投加量处理下的氟离子质量浓度均值与对照组差异不显著；当在水样中投加 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCO_3 时，氟离子质量浓度均值与对照组差异显著，表现为低于对照组，分别由 $1.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；水泥在 3 种投加量处理下的氟离子质量浓度均值显著地低于对照组和 CaCO_3 处理组，相较于对照组，在水样中投加 0.5 、 1.0 和 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水泥处理后氟离子质量浓度由 $1.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 分别降至 1.23 、 1.25 和 $1.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在 3 种水泥投加量下氟离子质量浓度均值间差异不显著。

当 3 种材料分别用于地表水样除氟时， CaCl_2 未表现出除氟能力， CaCO_3 、水泥可显著降低水样中的氟离子质量浓度，水泥的除氟效果优于 CaCO_3 ，在水样中投加 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水泥可达到 16% 的除氟率，而投加 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCO_3 后除氟率仅为 7%。 CaCl_2 易溶于水，可解离出大量 Ca^{2+} 和 Cl^- ，大量的 Cl^- 会产生一定的竞争吸附，抑制除氟效果^[32]，地表水样相较于模拟含氟水溶液往往含有较多其他共存的阴离子，同样的材料通常在天然高氟水中除氟效果明显降低^[33]。

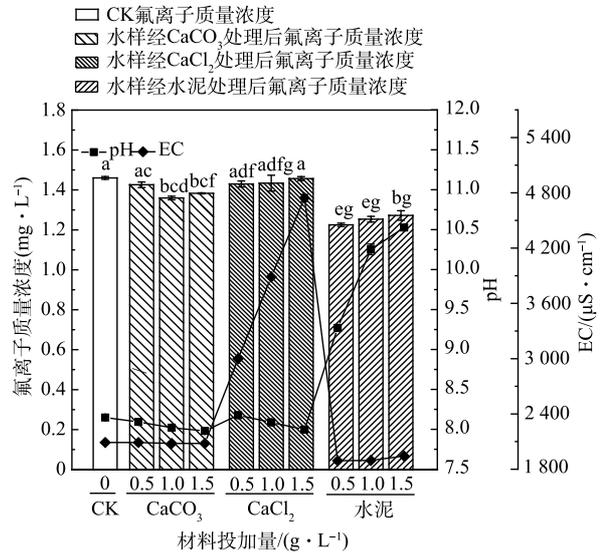
在水样中加入 CaCO_3 和 CaCl_2 对 pH 没有明显的影响。加入水泥后，水样 pH 明显升高，且 pH 随着投加量的增加而增大，在 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水泥投加量下 pH 已分别达到了 10.25 和 10.53。



注：标记不同字母的柱状图表明氟离子质量浓度均值间差异显著($P<0.05$)。

图 2 在水样中投加水泥后，不同静置时间对除氟效果的影响

Fig. 2 Effect of standing time on fluoride removal after the addition of cement to water samples



注：标记不同字母的柱状图表明氟离子质量浓度均值间差异显著($P<0.05$)。

图 3 CaCO_3 、 CaCl_2 、水泥在不同投加量处理下对除氟效果的影响

Fig. 3 Effect of different dosages of CaCO_3 , CaCl_2 and cement on fluoride removal

投加水泥后出现的 pH 大幅增升高可认为是水化反应形成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 引起的, 同时游离的 Ca^{2+} 可与 F 反应生成 CaF_2 沉淀, 降低水样中氟离子质量浓度^[34]。

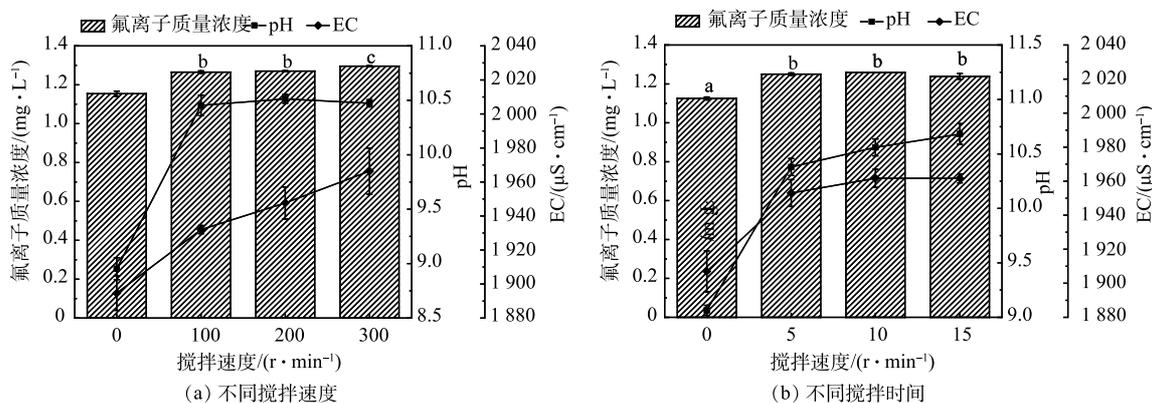
根据 EC 测定结果可知, 在水样中投加 CaCl_2 后会引引起 EC 剧增, 投加 CaCO_3 和水泥后, 水样 EC 均有不同程度的下降, 水泥引起的 EC 下降相较 CaCO_3 更明显。与对照组相比, 投加 0.5、1.0 和 1.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水泥后, 水样的 EC 由 2 090 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 降低至 1 892、1 896、1 943 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。EC 可反映水体中总溶解离子的含量^[35], CaCl_2 作为溶解度高的离子化合物, 溶于水后总溶解离子含量的升高使得水样的 EC 呈上升趋势; 而投加 CaCO_3 和水泥后水样中氟离子质量浓度降低, 意味着游离的氟离子在处理后被固定, 总溶解离子含量降低, 从而导致 EC 降低。

2.3 不同扰动程度对水泥除氟效果的影响

通过改变搅拌时间和搅拌速度可改变水样的扰动程度, 相关影响见图 4。在水泥加入量 (1.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 相同的情况下, 搅拌速度为 0 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 水样的氟离子质量浓度均值 (1.15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 显著地低于搅拌速度为 100、200、300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的处理; 搅拌时间为 0 min 时, 水样的氟离子质量浓度均值 (1.12 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 也显著地低于搅拌时间为 5、10、15 min 的处理。搅拌速度为 0 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、搅拌时间为 0 min 时, pH 分别为 8.95 和 9.06, 而经过搅拌后, pH 均达到了 10.00 以上。随着搅拌速度和搅拌时间的增加, EC 也随之增加。

与工业含氟废水相比, 氟污染地表水中氟离子质量浓度较低, 现行的除氟技术对自然水体中较低含量的氟化物去除效果不明显^[30]。沉淀的形成需要先由构晶离子形成晶核, 然后晶核成长为沉淀微粒, 在较低氟浓度条件下很难诱导沉淀形成晶核^[36]。在沉淀颗粒成核生长过程中, 若受到较大扰动, 晶粒难以成长, 粒度减小, 沉淀物溶解度增加^[37]。

适当搅拌可使构晶离子充分接触, 形成沉淀微晶体。本研究中, 在投加相同量的水泥的情况下, 不经过搅拌处理的水样中氟离子质量浓度和 EC 更低, 说明在搅拌速度为 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和搅拌时间为 5 min 的处理下, 部分形成的晶体结构已被破坏, 使得氟离子重新释放进入溶液中^[38]。



注: 标记不同字母的柱状图表明氟离子质量浓度均值间差异显著($P < 0.05$)。

图 4 不同扰动程度对水泥除氟效果的影响

Fig. 4 Effect of different disturbance degrees on fluoride removal after cement addition

2.4 CaCO_3 、水泥不同组合比例对除氟效果的影响

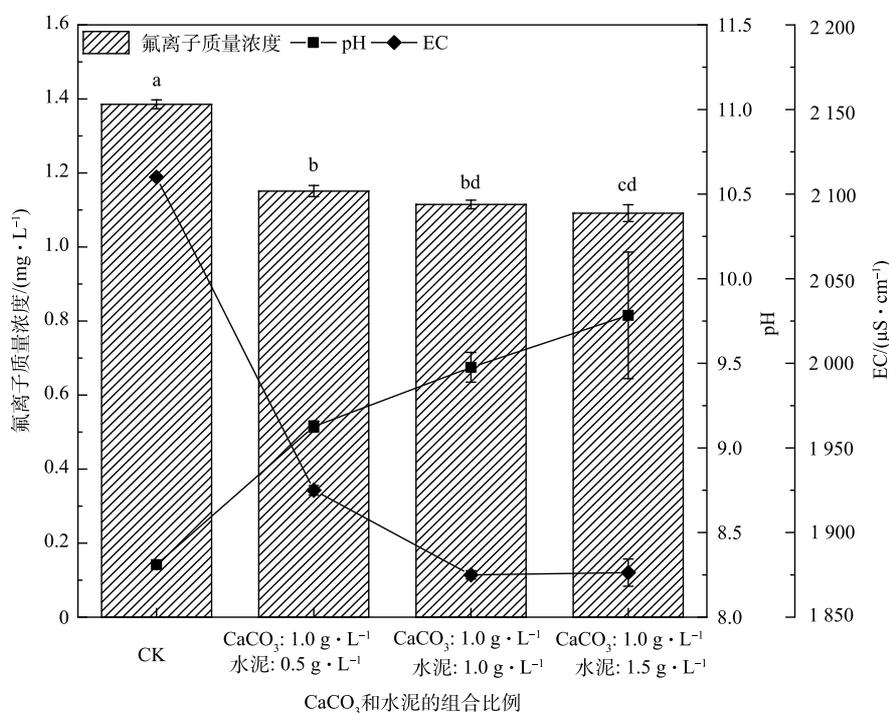
根据结果 2.2 可知 CaCO_3 和水泥分别表现出了一定的降氟效果, 将 CaCO_3 、水泥组合, 研究这 2 种材料以不同的组合比例混合使用对除氟效果的影响, 结果如图 5 所示。

根据分析结果可知, 投加组合材料后氟离子质量浓度均值显著地低于对照组 (1.39 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。随着水泥比例的升高, 氟离子质量浓度呈下降趋势, 分别达到 1.15、1.11、1.09 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 但水泥投加量为 1.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的氟离子质量浓度均值与投加量为 1.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的氟离子质量浓度差异不显著。

同样,随着水泥比例增加,EC呈现下降趋势。对照组的EC为 $2\ 110\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,投加水泥 $1.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,EC可分别降至 $1\ 875\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 876\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

此外,随着组合材料中水泥比例的增加,水样的pH随之升高。对照组的pH为8.31,投加水泥 0.5 、 1.0 、 $1.5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,pH分别为9.12、9.47和9.78。

2种除氟材料组合处理组比单独处理的除氟率更高。当 CaCO_3 投加量为 $1.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,水泥投加量为 $1.5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,组合材料对水样中氟离子的去除率达到22%,而在水样中单独投加 $1.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCO_3 和 $1.5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水泥,除氟率分别为7%和13%。除提升除氟率以外,组合处理组可较好地控制水样的pH,这在自然地表水体除氟中尤为重要。在 CaCO_3 、水泥的3种组合比例下,水样的pH保持在9~10,pH升高幅度小于单独水泥处理。 CaCO_3 、水泥组合使用后pH升幅降低,这有利于地表水除氟,其机理值得在未来进行进一步的研究。在实验规模为1L地表水样的小型实验中,水泥造成的pH大幅升高不可避免,而在实际的地表水中,碳酸及碳酸盐缓冲系统、硅酸和硅酸盐



注:标记不同字母的柱状图表明氟离子质量浓度均值间差异显著($P < 0.05$)

图5 CaCO_3 、水泥不同组合比例对除氟效果的影响

Fig. 5 Effect of different combination ratio of CaCO_3 and cement on the fluoride removal

以及有机酸和有机酸盐等多种缓冲系统可发挥作用,降低pH的变化^[39]。

2.5 CaCO_3 、水泥组合处理的除氟机理

1) 扫描电镜(SEM)+能谱仪(EDS)。通过SEM可观察到处理前 CaCO_3 颗粒整体呈立方体状(图6(a))。水泥由粒径范围较大(粒径不均匀)的颗粒组成(图6(d)),颗粒外观不规则。无论是单独投加水泥还是 CaCO_3 、水泥组合应用于水样除氟后,在底部沉淀产物中均可观察到大量新生成的球状颗粒和针棒状结构。化学沉淀法的除氟效果与沉淀颗粒的大小有关,沉淀颗粒越大,出水氟离子质量浓度越低^[40]。相较于单独投加水泥, CaCO_3 、水泥组合处理中由于有相对大尺寸颗粒 CaCO_3 的存在,氟离子与投加的材料反应生成的沉淀会更容易随着 CaCO_3 而沉降,从而使处理后水样的氟离子质量浓度更低。在 CaCO_3 、水泥组合处理水样的沉淀产物中,粒径较小的球状颗粒和针棒状

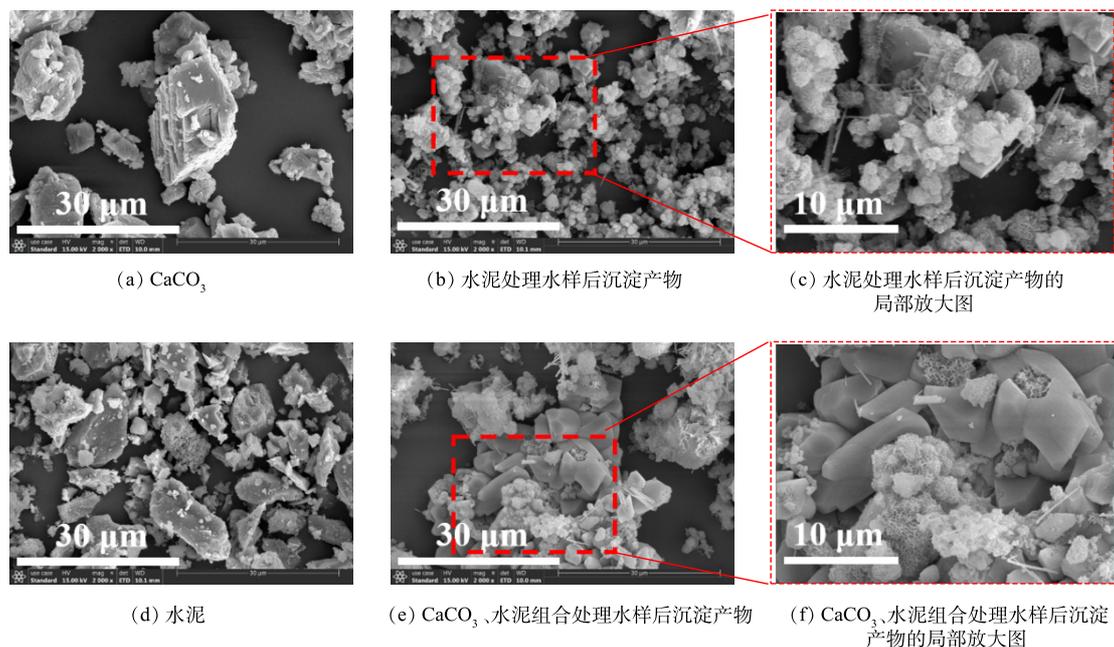


图6 CaCO_3 、水泥和两者用于处理水样后形成的沉淀产物的微观形貌

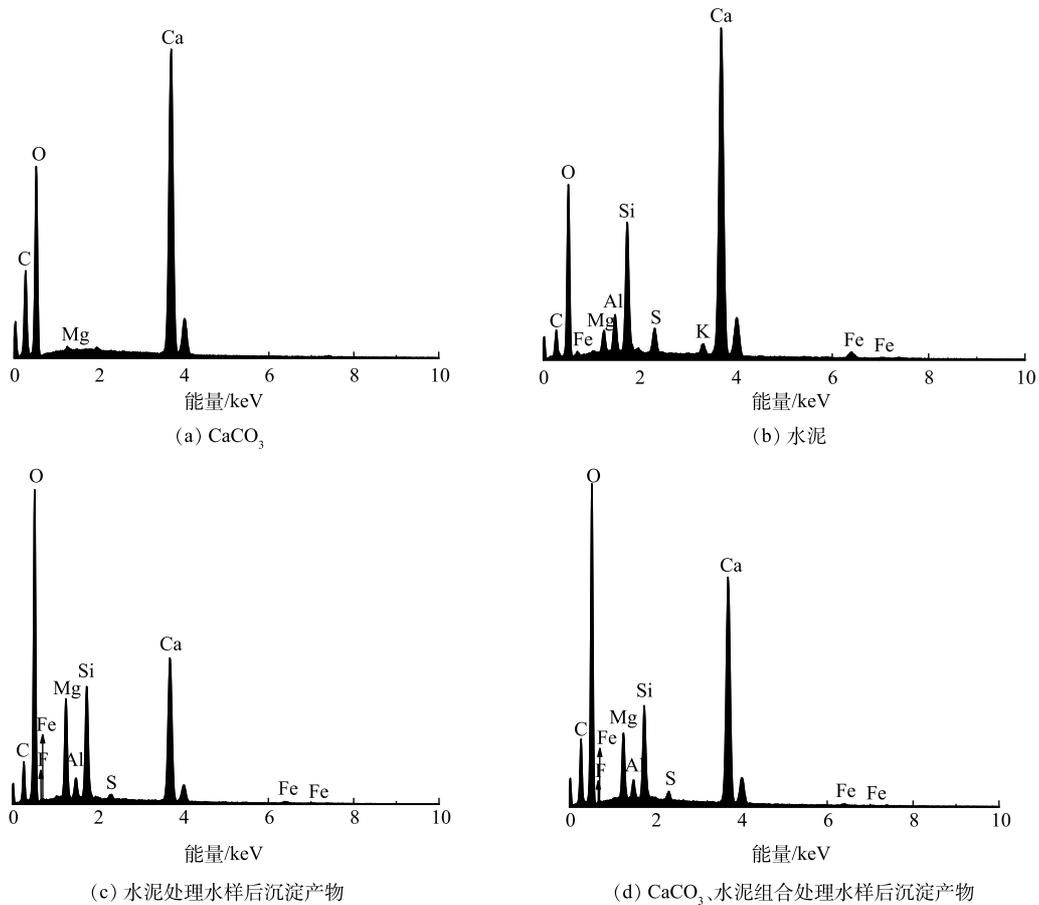
Fig. 6 Micromorphology of CaCO_3 and cement and produced sediments.

结构附着于粒径较大的 CaCO_3 周围 (图6 (e)), 证明了 CaCO_3 的存在有利于沉淀产物的沉降。

图7为处理前 CaCO_3 、水泥和处理后沉淀产物的EDS图谱, 处理前 CaCO_3 和水泥中未检测到含有氟元素, 而处理后沉淀产物中出现氟元素峰 (水泥处理水样后沉淀产物和 CaCO_3 、水泥组合处理水样后沉淀产物的氟元素质量百分比分别为0.06%、0.24%), 可认为水样中游离的氟离子已经被固定至沉淀物中。根据EDS面扫描结果 (图8), 利用水泥和 CaCO_3 、水泥组合处理水样后形成的沉淀产物中氟元素分布范围广, 与钙、镁、铝元素的分布区域存在重合部分, 说明氟元素可能通过与这3种元素形成难溶的化合物的方式被固定于沉淀物中。利用 CaCO_3 、水泥组合处理水样后沉淀产物中硅、镁、铝元素的分布集中在钙元素周围, 而单独利用水泥处理水样后沉淀产物中硅、镁、铝元素的分布更均匀。硅、镁、铝3种元素主要来自水泥 (图7 (b)), 这也说明了 CaCO_3 、水泥组合处理下, 水泥与水样反应后形成的产物会附着于 CaCO_3 周围, 从而可以观察到硅、镁、铝元素分布区域的差异。

2) X射线衍射 (XRD)。水泥的XRD图谱如图9(a)所示, 其主要组成成分为硅酸三钙 (Ca_3SiO_5 , C_3S)、硅酸二钙 (Ca_2SiO_4 , C_2S)、 CaCO_3 和铁铝酸四钙 ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)^[41]。图9 (b) 为 CaCO_3 、水泥在处理水样前和用于处理水样后形成的沉淀产物的XRD图谱, 图9 (c) 为 2θ 在 $30^\circ\sim 50^\circ$ 内的放大图谱。除水泥外, 3种物质均出现明显的方解石 (CaCO_3) 特征峰, 由图9 (c) 可以看出, 2θ 为 33.510° 和 42.008° 对应 $\text{Mg}_5\text{F}_2(\text{SiO}_4)_2$, 2θ 为 40.816° 对应 AlF_3 , 2θ 为 32.341° 对应 CaF_2 的存在, 这些新出现的衍射峰强度较低。水样本身的氟离子质量浓度较低, 使得XRD图谱中含氟化合物的衍射峰信号较弱, 但新衍射峰的出现证明了处理后产物中确实产生了含氟化合物沉淀。

XRD表征结果表明, 无论是 CaCO_3 、水泥单独处理还是组合处理, 沉淀产物的主要组分均为 CaCO_3 。硅酸盐矿物易发生碳酸化反应生成 CaCO_3 ^[42]。对于水泥来说, 碳酸化反应的主要过程包括3条路径: 1) 有水分存在的情况下, 水泥中 C_3S 和 C_2S 水化生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C—S—H 凝胶^[43]; 2) CO_2 的吸收和水中 CO_3^{2-} 形成; 3) 化学反应形成 CaCO_3 沉淀^[44-45]。 Ca^{2+} 除了可以由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 提供外, 还可以通过 C—S—H、钙矾石和未水化的 C_3S 和 C_2S 脱钙提供^[44,46]。

图 7 CaCO_3 、水泥在处理水样前和用于处理水样后形成的沉淀产物的 EDS 图谱Fig. 7 EDS spectra of used CaCO_3 and cement and produced sediments.

氟是非金属中化学性质最活泼的元素，许多金属氟化物易溶于水^[47]，但 F^- 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 反应生成的氟化物难溶于水^[3,10,48]。 Ca^{2+} 与 F^- 反应生成溶度积极低的 CaF_2 ($K_{\text{sp}}=2.7 \times 10^{-11}$) 是固定氟的主要途径之一^[49]。利用 CaCO_3 处理水样时，氟离子通过形成 CaF_2 被去除 (式 (1))，该反应涉及 CaCO_3 上 CaF_2 晶体的外延生长，晶体结构中 Ca^{2+} 的位置不变^[50]。



利用水泥处理水样时，水样中的氟离子通过与水泥反应形成 CaF_2 、 AlF_3 和 $\text{Mg}_5\text{F}_2(\text{SiO}_4)_2$ 沉淀而被去除。因此，水泥单独处理水样和 CaCO_3 、水泥组合处理水样后沉淀产物的组分是一致的。在使用水化普通硅酸盐水泥吸附氟化物的研究中，吸附后水化普通硅酸盐水泥的主要组分为 CaCO_3 、 CaF_2 ^[24]。在使用热活化高铝水泥颗粒吸附氟化物的研究中，吸附后颗粒的 XRD 图谱出现新衍射峰，表明有 AlF_3 和 CaF_2 生成^[25]。以上研究中的 XRD 表征结果与本研究结果一致。 AlF_3 和 CaF_2 可能源自水泥中金属氧化物的羟基化对水中的 F^- 产生了吸附凝聚作用，吸附过程可能为 $\text{MOH} + \text{F}^- = \text{MF} + \text{OH}^-$ (M 为 Ca、Al 等金属元素)^[25]。

3) 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)。通过 FT-IR 图谱 (图 10) 可对比 CaCO_3 、水泥处理前后沉淀产物的化学键差异。在处理后的沉淀产物中，于 3414 cm^{-1} 和 1647 cm^{-1} 处出现的新峰可分别对应羟基伸缩振动峰和弯曲振动峰。图 10 反映了红外光谱局部窄谱图 ($600 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$)， 530 cm^{-1} 处出现的新峰可归属于 $\text{Al}-\text{F}$ 键的伸缩振动^[25,51]。在水泥的红外谱线中 917 cm^{-1} 和处理后沉淀产物红外谱线中 968 cm^{-1} 处的峰可归属于 SiO_4^{4-} 基团^[52]；位于 710 、 871 、 1403 和 1425 cm^{-1} 的峰可归属于 CaCO_3 中

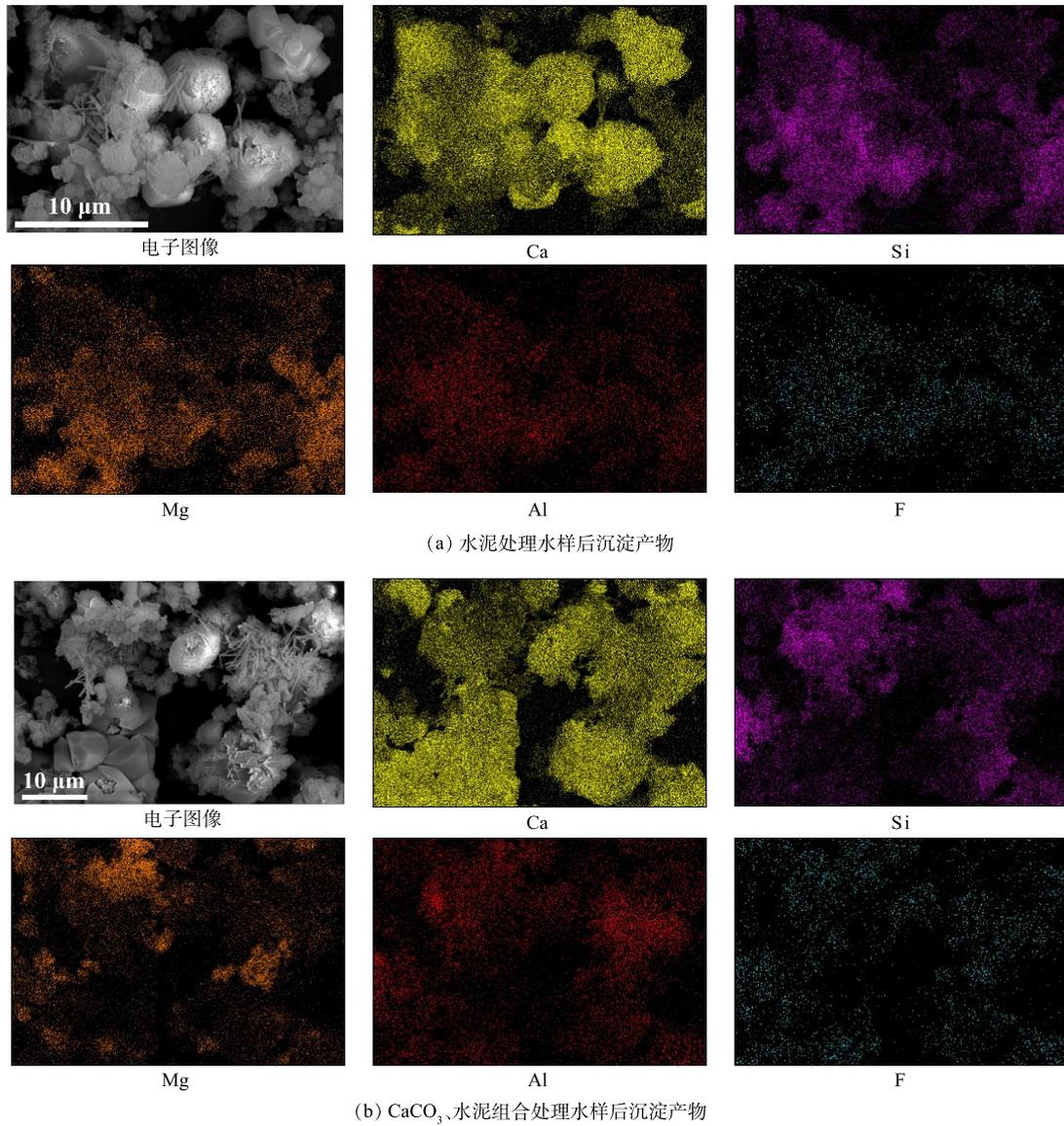


图 8 利用水泥和 CaCO_3 、水泥组合处理水样后形成的沉淀产物的能谱仪面扫描结果

Fig. 8 EDS surface scan of produced sediments using cement and CaCO_3 , cement combination

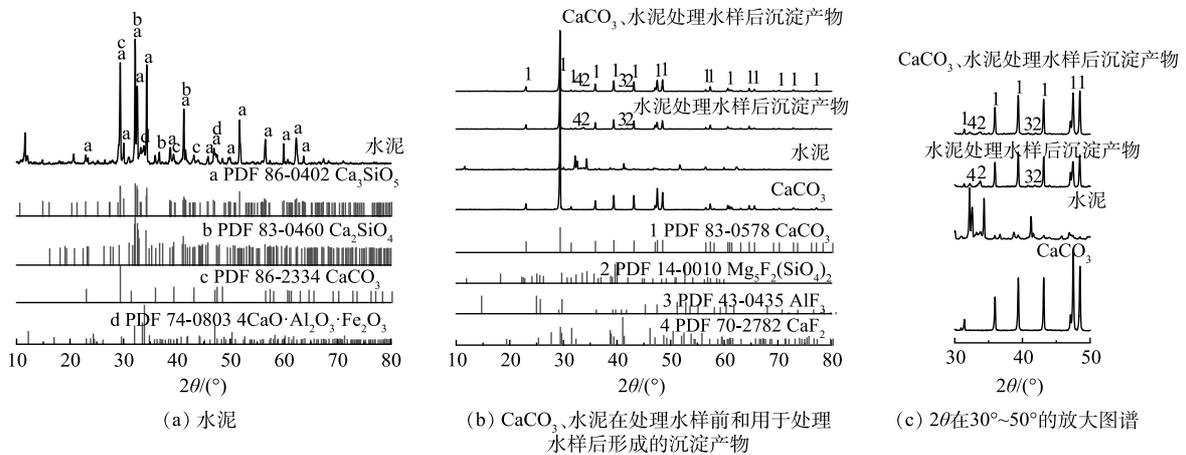


图 9 水泥和 CaCO_3 、水泥在处理水样前后形成的沉淀产物的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of cement, CaCO_3 and produced sediments

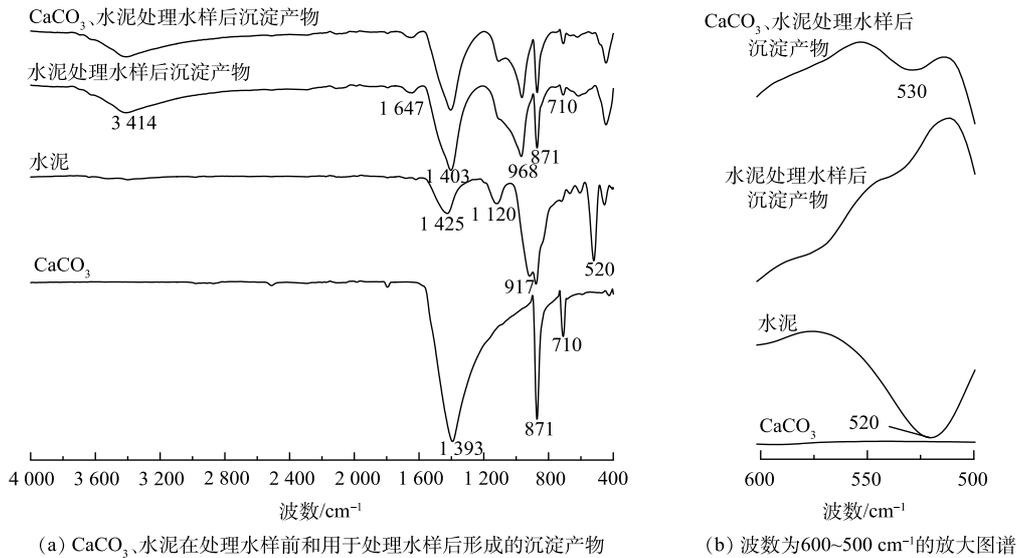


图 10 CaCO_3 、水泥在处理水样前和用于处理水样后形成的沉淀产物的 FT-IR 图谱

Fig. 10 FT-IR spectra of CaCO_3 , cement and produced sediments

的 CO_3^{2-} 特征吸收峰^[53]，其中 1403 cm^{-1} 、 1425 cm^{-1} 处可对应 C—O 键的伸缩振动； 871 cm^{-1} 处可对应 C—O 键的面内弯曲振动； 710 cm^{-1} 处可对应 C—O 键的面外弯曲振动^[54]。

根据 FT-IR 分析，处理后沉淀产物中发现可归属于 CaCO_3 的 CO_3^{2-} 特征吸收峰，进一步证实了 CaCO_3 是沉淀产物的主要组分。对比处理前的材料和处理后的沉淀产物的图谱，沉淀产物出现 —OH 基团可归属于水泥水化反应生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或金属氧化物的羟基化，F⁻ 相较于 OH⁻ 更具亲核性，在含氟溶液中 F⁻ 可取代 OH⁻^[55]，这与 XRD 分析的结果具有一致性。 CaCO_3 、水泥组合处理后的沉淀产物中出现 Al—F 键，说明金属离子可通过与氟离子发生化学反应形成难溶的金属氟化物而将氟离子固定在沉淀产物中^[25]。

3 结论

1) 在实际地表水中较低的初始氟离子质量浓度下，在 3 种除氟材料中，硅酸盐水泥的除氟效果普遍优于 CaCO_3 和 CaCl_2 ，但单独使用该材料时引起的 pH 升高不可忽视，且水泥的除氟效果没有随着投加量的增加而提升； CaCO_3 除氟效果较弱，但不会引起水样 pH 的剧烈变化； CaCl_2 未表现出除氟作用。组合 2 种具有除氟效果的材料 (CaCO_3 、水泥) 不仅可以实现比单独使用 1 种材料更高的除氟率，而且对 pH 的影响更小，有利于应用至地表水除氟中。

2) 投加水泥或 CaCO_3 与水泥的组合材料后，沉淀产物的主要组分均为 CaCO_3 、 $\text{Mg}_5\text{F}_2(\text{SiO}_4)_2$ 、 AlF_3 和 CaF_2 ，利用 CaCO_3 、水泥组合处理水样可同时发挥 CaCO_3 对氟离子的置换作用和水泥的化学沉淀作用。化学沉淀法的除氟效果与沉淀颗粒的大小呈正相关， CaCO_3 、水泥组合处理水样后的沉淀产物粒径大于水泥单独处理后沉淀产物粒径， CaCO_3 、水泥的组合处理在发挥各自除氟作用的同时促进了沉淀产物的沉降，进一步提升了除氟率。

3) 当水样受到的扰动程度较大时，沉淀颗粒的晶核难以形成，沉淀物溶解度增加，除氟效果减弱。将来利用水泥进行地表水除氟时，应选择对水体扰动较小的材料投加方式，如使用人工方法或机械手段从水面撒施。

参考文献

- [1] 陈显赫, 吴春锋, 张海涛. 氟斑牙研究现状[J]. 中国地方病防治, 2020, 35(3): 208-211.

- [2] 聂文博, 郭敏, 李林霜, 等. 高氟水处理吸附剂的研究进展[J]. *广州化工*, 2015, 43(20): 1-6.
- [3] ALI S, THAKUR S K, SARKAR A, et al. Worldwide contamination of water by fluoride[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2016, 14(3): 291-315.
- [4] 马勇, 刘东阳, 陈慧英, 等. 介电泳增强吸附法去除饮用水中的氟离子[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(5): 1245-1251.
- [5] AGHAPOUR S, BINA B, TARRAHI M J, et al. Distribution and health risk assessment of natural fluoride of drinking groundwater resources of Isfahan, Iran, using GIS[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, 190(3): 137.
- [6] LAXMANKUMAR D, SATYANARAYANA E, DHAKATE R, et al. Hydrogeochemical characteristics with respect to fluoride contamination in groundwater of Maheshwaram Mandal, RR District, Telangana State, India[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2019, 8: 474-483.
- [7] 涂成龙, 何令令, 崔丽峰, 等. 氟的环境地球化学行为及其对生态环境的影响[J]. *应用生态学报*, 2019, 30(1): 21-29.
- [8] 郝春明, 张伟, 何瑞敏, 等. 神东矿区高氟矿井水分布特征及形成机制[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(6): 1966-1977.
- [9] 陈媛, 熊传龙, 张琦, 等. 氟中毒暴露途径及健康效应研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2016, 33(1): 84-87.
- [10] OZSVATH D L. Fluoride and environmental health: A review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2008, 8(1): 59-79.
- [11] 赵迎新, 宋倩, 马同宇, 等. 改性/新型氟吸附材料的研究进展[J]. *工业水处理*, 2018, 38(5): 9-14.
- [12] 王俊兰, 魏海红, 毕雯雯. 浅析山东省胶莱盆地地方性氟中毒与地质环境的关系[J]. *山东国土资源*, 2013, 29(9): 103-105.
- [13] 刘春华, 王威, 杨丽芝, 等. 山东省地下水氟富集规律及其驱动机制[J]. *地质学报*, 2021, 95(6): 1962-1972.
- [14] 君珊, 张博, 王鹏飞, 等. 呼伦湖水体氟化物演变特征及其影响因素[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(4): 841-848.
- [15] 段平洲, 贾晓波, 后希康, 等. 磁性铝基MOF的表征和对水体中氟化物吸附性能研究[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(5): 1139-1147.
- [16] 陈乐, 王晓丽. 内蒙古部分河段表层沉积物对氟的吸附特征[J]. *土壤通报*, 2019, 50(6): 1478-1483.
- [17] KHATIBIKAMAL V, TORABIAN A, JANPOOR F, et al. Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 276-280.
- [18] 陈东. 饮用水除氟技术研究综述[J]. *山东化工*, 2021, 50(2): 261-262.
- [19] 段誉梅, 潘洪义. 水葫芦对氟化物的净化效果及生理特性变化[J]. *北方园艺*, 2018(2): 90-96.
- [20] 尹国勋, 郑明凯, 朱利霞. CaO+KH₂PO₄在高氟地下水水质处理中的应用[J]. *水资源保护*, 2007(4): 82-84.
- [21] 李雪玲, 刘俊峰, 李培元. 石灰沉淀法除氟的应用[J]. *水处理技术*, 2000(6): 359-361.
- [22] 邓慧东, 李大炳, 康绍辉, 等. 用碳酸钙从碱性含氟废水中置换除氟[J]. *铀矿冶*, 2021, 40(4): 317-320.
- [23] BIER T H A. Influence of type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes[J]. *MRS Proceedings*, 2011, 85: 123.
- [24] 曹艳, 任勇翔, 黄廷林, 等. 水化普通硅酸盐水泥吸附水中氟化物的动力学与热力学解析[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(2): 200-206.
- [25] 任勇翔, 钱壮, 赵春玲, 等. 热活化水化高铝水泥颗粒吸附氟化物行为研究[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(2): 421-429.
- [26] TARALI S V, HOOLIKANTIMATH N P, KULKARNI N, et al. A novel cement-based technology for the treatment of fluoride ions[J]. *Sn Applied Sciences*, 2020, 2(7): 1205.
- [27] KANG W H, KIM E I, PARK J Y. Fluoride removal capacity of cement paste[J]. *Desalination*, 2007, 202(1/2/3): 38-44.
- [28] LIU L, LIU B H, LI W, et al. An effective way to treat the iron-rich acid mine drainage from coal mining in Guizhou's mountainous areas[J]. *Journal of Mountain Science*, 2020, 17(6): 1345-1359.
- [29] LIU B H, LIU L, LI W. Effective removal of phosphorus from eutrophic water by using cement[J]. *Environmental Research*, 2020, 183: 109218.
- [30] 李洋, 张玄, 张丽君, 等. 白洋淀氟化物污染、迁移规律及其治理对策研究[J]. *节能*, 2019, 38(3): 74-76.
- [31] 贾春伟, 王振斤, 时青. 青岛南胶莱河流域干流设计洪水计算分析[J]. *山东水利*, 2021(1): 25-26.
- [32] 温元波, 张陆军, 王宁宁, 等. 水化氯铝酸钙去除水中氟及其动力学研究[J]. *应用化工*, 2021, 50(2): 311-315.
- [33] 贾翠萍, 杨梦圆, 薛鑫. Ca-Fe-Mg复合材料制备及其对矿区高氟水氟去除性能研究[J]. *中国矿业*, 2018, 27(9): 158-161.
- [34] 郭朝斌, 孙婷婷, 郑炎松, 等. 改性灰岩除氟的实验研究[J]. *环境科学与技*, 2011, 34(8): 89-94.
- [35] 李林. 塔里木河流域地表水和地下水的转化关系[J]. *水土保持通报*, 2021, 41(6): 23-28.
- [36] 王而力, 王晓锋, 钱凤国, 等. 氟化钙晶核在处理低浓度含氟废水中的作用[J]. *辽宁城乡环境科技*, 2001(1): 21-24.
- [37] 付国燕, 王玮, 刘召波, 等. 氢氧化物沉淀法制备层状结构氧化铈的研究[J]. *材料导报*, 2020, 34(S2): 1164-1167.
- [38] 程浩铭, 张翠玲, 任昊晔, 等. 化学沉淀法处理高氟废水的工艺条件优化[J]. *兰州交通大学学报*, 2018, 37(5): 80-84.
- [39] 沈青. 地表水中藻类代谢对pH和含氧量影响分析[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(S2): 261-262.
- [40] 姜科, 周康根, 李程文. 粒径对CaF₂沉淀-溶解平衡的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(12): 3195-3201.
- [41] 邓磊, 蔡攀. XRD分析在出厂水泥质量控制中的应用[J]. *水泥*, 2019(S1): 115-117.
- [42] 梁晓杰. 碳酸化对普通硅酸盐水泥水化性能的影响[J]. *水泥工程*, 2021(3): 1-4.
- [43] 王亚琛, 陈小亮, 朱南文, 等. 复合水泥对MBR工艺渗滤液尾水深度处理的协同效应[J]. *净水技术*, 2013, 32(2): 30-35.
- [44] GARCIA-GONZALEZ C A, HIDALGO A, ANDRADE C, et al. Modification of composition and microstructure of portland cement pastes as a result of natural and supercritical carbonation procedures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(14): 4985-4992.
- [45] MO L W, PANESAR D K. Effects of accelerated carbonation on the microstructure of portland cement pastes containing reactive MgO[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(6): 769-777.
- [46] BORGES P H R, COSTA J O, MILESTONE N B, et al. Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS[J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(2): 284-292.

- [47] 张博, 郭云艳, 陈俊伊, 等. 岱海沉积物氟化物赋存特征及其释放风险[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(04): 1748-1756.
- [48] SKJELKVALE B L. Factors influencing fluoride concentrations in norwegian lakes[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1994, 77(1/2): 151-167.
- [49] 于波, 任桐, 都兴红, 等. 含氟废水处理工艺研究[J]. *中国资源综合利用*, 2020, 38(11): 192-195.
- [50] YANG M, HASHIMOTO T, HOSHI N, et al. Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite[J]. *Water Research*, 1999, 33(16): 3395-3402.
- [51] WU S B, ZHANG K S, HE J Y, et al. High efficient removal of fluoride from aqueous solution by a novel hydroxyl aluminum oxalate adsorbent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 464: 238-245.
- [52] 王敬尊, 王霆. 如何解释红外谱图[J]. *大学化学*, 2016, 31(6): 90-97.
- [53] WANG H L, LIU H B, XIE J J, et al. An insight into the carbonation of calcined clayey dolomite and its performance to remove Cd (II)[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 150: 63-70.
- [54] 王凌凯, 陈冬, 刘海波, 等. 碳酸化对白云石热分解产物联合除磷除氟的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(9): 3053-3063.
- [55] 童庆, 徐慧, 樊华, 等. Al₁₃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.

(责任编辑: 曲娜)

Fluoride removal effect of portland cement and calcium salts on fluoride-contaminated surface water

YANG Chun, LIU Benhong*, LIU Lei, ZHANG Yi

College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China

*Corresponding author, E-mail: liubenhong@scu.edu.cn

Abstract The problem of fluoride contamination in water bodies has received widespread concern around the world, and the existing fluoride removal techniques are ineffective in fluoride removal from natural water bodies and cannot be applied in a large scale. Calcium carbonate (CaCO₃), calcium chloride (CaCl₂), and portland cement (hereafter referred to as cement) were selected to treat water samples from South Jiaolai River in Jiaozhou City, Shandong Province, and the materials suitable for fluoride removal from surface water bodies were screened by studying the removal effects of the three materials and their combinations; the effects of different degrees of disturbance on the fluoride removal effects were also studied by varying the mixing time and speed; scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction analysis, and Fourier infrared spectroscopy were used to investigate the mechanism of fluoride removal. The results showed that only CaCO₃ and cement could remove fluoride when the three materials were used separately, and the cement showed better fluoride removal than CaCO₃. The fluoride concentration in the water sample decreased from 1.46 mg·L⁻¹ to 1.23 mg·L⁻¹ after the addition of 0.5 g·L⁻¹ of cement; a mixture of CaCO₃ and cement resulted in a higher fluoride removal rate than CaCO₃ or cement alone, and could reduce the fluoride concentration in the water sample from 1.39 mg·L⁻¹ to 1.09 mg·L⁻¹. In the experiments with different mixing time and speed, the fluoride removal rate decreased with the increase of mixing time and speed. Characterization analysis revealed that fluoride ions in the water samples were mainly removed by chemical reactions via forming precipitation. Considering the synergistic effect of mixing cement with CaCO₃ and the effect of disturbance on fluoride removal, it is suggested that cement be mixed with CaCO₃ and applied in a less disruptive way such as dispersion to remove fluoride from the surface water in the future.

Keywords fluoride; surface water; portland cement; CaCO₃