

黏土酸浸废液合成层状双金属氢氧化物及其除氟性能

张 森, 苏春梅, 王 奖*

内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特

收稿日期: 2026年6月18日; 录用日期: 2026年7月18日; 发布日期: 2026年7月27日

摘 要

以杭锦凹凸棒石盐酸酸浸废液为金属离子源, 采用共沉淀法制备层状双金属氢氧化物(LDH), 考察沉淀剂及共沉淀pH值对LDH结构、理化性质和氟离子吸附性能的影响。结果表明, 以氢氧化钠为沉淀剂、pH约为8时制备的MgAlCaFe-LDH展现出优异的除氟性能, 对初始浓度为10 mg/L和50 mg/L的氟离子溶液的去除率分别可达95.45%和93.92%, 且受溶液pH值影响较小, 吸附氟离子过程符合Langmuir吸附等温线模型和拟二级动力学模型, 最大吸附容量57.47 mg/g。最后, 采用多种表征手段探讨其除氟机理。研究不仅为低质混维黏土矿物的资源化、高值化利用提供了可行路径, 也为开发经济高效的氟吸附材料拓展了新思路。

关键词

层状双金属氢氧化物, 凹凸棒石, 吸附, 氟离子

Synthesis of Layered Double Hydroxides from Spent Acid-Leaching Solution of Clay and Their Fluoride Removal Performance

Sen Zhang, Chunmei Su, Jiang Wang*

College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot Inner Mongolia

Received: June 18, 2026; accepted: July 18, 2026; published: July 27, 2026

*通讯作者。

文章引用: 张森, 苏春梅, 王奖. 黏土酸浸废液合成层状双金属氢氧化物及其除氟性能[J]. 材料科学, 2026, 16(7): 180-191. DOI: 10.12677/ms.2026.167166

Abstract

Layered double hydroxides (LDH) were prepared by the co-precipitation method with Hangjin attapulgite hydrochloric acid leaching waste liquid as a metal ion source. The effects of precipitant and co-precipitation pH on the structure, physicochemical properties, and fluoride ion adsorption properties of the LDH were investigated. The results show that MgAlCaFe-LDH prepared with sodium hydroxide as precipitant and a pH of about 8 exhibits excellent fluoride removal performance. The removal efficiency of fluoride ion solutions with initial concentrations of 10 mg/L and 50 mg/L can reach 95.45% and 93.92%, respectively, and are less affected by the pH value of the solution. The adsorption process of fluoride ions conforms to the Langmuir adsorption isotherm model and the pseudo-second-order kinetic model, and the maximum adsorption capacity is 57.47 mg/g. Finally, a variety of characterization methods were used to explore the fluoride removal mechanism. This study not only provides a feasible path for the resource and high-value utilization of low-quality mixed-dimensional clay minerals, but also expands new ideas for the development of economical and efficient fluorine adsorption materials.

Keywords

Layered Double Hydroxide, Attapulgite, Adsorption, Fluoride

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氟是地壳中含量最丰富的元素之一，其离子形态(F⁻)在自然界水体中广泛存在。适量氟对人体骨骼和牙齿的矿化具有积极作用，能够有效预防龋齿[1]。然而，长期摄入氟含量超标的饮用水会导致一系列严重的健康问题，包括氟斑牙、氟骨症、骨质疏松、神经系统损伤及内分泌紊乱等[2] [3]。世界卫生组织(World Health Organization)建议的饮用水氟化物上限为 1.5 mg/L [2]-[4]。但在全球范围内，尤其是干旱和半干旱地区，地下水氟浓度超标问题尤为突出，超过 35 个国家的 2 亿多人口正受到高氟地下水的威胁[2]。吸附法因其成本低廉、操作简便、效率高、环境友好等特点，被公认为最具应用前景的水体除氟技术之一[5]。吸附法核心在于开发高性能、低成本、稳定性好的吸附材料。层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxides, LDH)凭借其独特的层状结构与“记忆效应”展现出极高的除氟潜力[1]。

凹凸棒石、高岭石、伊利石等天然黏土矿物已广泛应用于功能涂层、催化材料、脱色剂等领域，但其酸浸预处理过程会产生富含 Mg²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、Ca²⁺等金属离子的酸性废液[6]-[10]。若能将其进行资源化回收利用合成具有优异除氟性能的 LDH，则可实现废物治理和“以废治废”双重目标。本课题组研究表明[8]，以黏土盐酸酸浸废液合成 LDH 再焙烧得到层状双金属氧化物(Layered Double Oxides, LDO)的 F⁻最大吸附容量达 45.27 mg/g。但焙烧过程能耗高，应用前景有限。为此，本文利用杭锦凹凸棒石酸浸废液，通过调变沉淀剂和共沉淀 pH 值，合成具备除氟性能的 LDH，探索黏土酸浸废液可行的利用途径。

2. 材料和方法

2.1. 试剂

本实验试剂均为分析纯，主要有 NaOH (天津市鑫铂特化工有限公司)、Na₂CO₃ (上海阿拉丁生化科技

有限公司)、氨水(25 wt%, 天津市鑫铂特化工有限公司)、浓盐酸(36~38 wt%, 成都市科隆化学品有限公司)、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司)、 NaF (上海阿拉丁生化科技有限公司)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (天津永晟精细化工有限公司)。实验所用酸浸废液为本课题组采用 4 mol/L 盐酸预处理杭锦凹凸棒石所得, 标记为 HW, 其主要含有的金属离子为 0.13 mol/L Mg^{2+} 、0.21 mol/L Ca^{2+} 、0.18 mol/L Al^{3+} 和 0.073 mol/L Fe^{3+} (利用电感耦合等离子体质谱仪测定, ICAP RQ ICP-MS, Thermo Fisher Scientific)。酸化白土供课题组其他实验使用。

2.2. 吸附剂制备

共沉淀法制备 LDH: 1) 在 15 mL HW 中加入 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 使 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 的理论摩尔比为 3:1, 搅拌溶解, 得金属盐溶液(S1); 2) 碱溶液(沉淀剂)分别为: 2 mol/L NaOH 水溶液(S2-N)、6 mol/L 氨水溶液(S2-A)、2 mol/L NaOH 和 1 mol/L Na_2CO_3 混合碱溶液(S2-C); 3) 将三份 S1 分别滴加到 20 mL 稀 NaOH 溶液、稀氨水或稀 Na_2CO_3 水溶液($\text{pH} \approx 10$)中, 剧烈搅拌, 同时分别滴加 S2-N、S2-A 和 S2-C 保持溶液 pH 约为 10。S1 滴加完成后, 将得到的悬浊液转移到反应釜中, 在 110℃ 烘箱中晶化 12 h。自然冷却后, 离心水洗至上清液中性。所得产物 80℃ 干燥过夜, 研磨, 标记为 LDH-N2、LDH-A 和 LDH-C; 4) 以 S2-N 为沉淀剂, 控制共沉淀 pH 分别约为 8 和 12。采用上述相同步骤合成 LDH, 标记为 LDH-N1 和 LDH-N3, 与 LDH-N2 对比考察共沉淀 pH 对所得 LDH 物性和除氟性能的影响。

2.3. 吸附剂表征

采用日本理学公司生产的 Rigaku Ultima IV 型多功能 X 射线衍射仪(XRD)对吸附剂结构进行分析。Cu 靶, 功率 40 kV, 光源波长 0.1540 nm, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 范围 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。利用美国麦克默瑞提克公司 ASAP2020 比表面和孔分析仪测定吸附剂比表面以及孔结构, 样品用量 100 mg, 脱气温度为 80℃, 脱气时间 6 h, 77 K 测定 N_2 吸附-脱附曲线。根据 BET 理论求得比表面积, 以 BJH 模型计算孔径分布。利用 ZEISS Sigma500 场发射扫描电子显微镜(SEM)完成样品形貌分析。利用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)进行表面元素价态和化学环境分析。采用纳米粒度和 Zeta 电位分析仪(英国马尔文, Zetasizer Nano ZSE)测定吸附剂 Zeta 电位随溶液 pH 的变化。

2.4. 除氟实验

准确量取 25.0 mL 10 mg/L F⁻ 溶液于塑料瓶中, pH = 8, 加入 0.10 g 吸附剂, 25℃ 恒温振荡 2 h, 离心分离。采用离子选择性电极法测定氟离子浓度(上海雷磁 PHSJ-3F 离子计, PHSJ-3F 氟离子选择性电极), 平衡吸附量 q_e (mg/g) 和去除率 R (%), 计算方法如公式(1)和(2)所示:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中: C_0 为 F⁻ 初始浓度(mg/L); C_e 为吸附平衡 F⁻ 浓度(mg/L); V 为溶液体积(L); m 为吸附剂用量(g)。

在此基础上, 采用 50 mg/L F⁻ 溶液进一步对比 LDH-N1、LDH-N2 和 LDH-N3 的除氟性能, 吸附剂用量 0.050 g。

取 25.0 mL 10 mg/L F⁻ 溶液, 改变 LDH-N1 用量(0.02 g~0.16 g), 考察吸附剂投加量对其除氟性能的影响。利用公式(1)和(2)计算 F⁻ 吸附量 q_e (mg/g) 和去除率 R (%)。

以 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 水溶液调节 10 mg/L F⁻ 溶液初始 pH 值为 4~12。加入 0.05 g LDH-

N1, 其他条件不变, 考察 pH 对其除氟性能的影响。利用公式(1)和(2)计算 q_e (mg/g) 和 R (%)。

25℃, pH = 8, 取 25.0 mL 不同 F^- 初始浓度(10, 50, 100, 200, 500 mg/L)溶液, 振荡 2 h, 测定 F^- 平衡浓度。由公式(1)计算得到 q_e (mg/g), 同时分别采用 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附等温线模型进行非线性拟合。公式如下[8]:

Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

25℃, 取 25.0 mL 10 mg/L F^- 溶液, pH = 8, 测定不同吸附时间(5, 15, 30, 60, 120 min)时的 F^- 浓度, 计算得到吸附量 q_t (mg/g)。利用拟一级和拟二级吸附动力学模型进行非线性拟合。公式如下[8]:

拟一级:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

拟二级:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

其中: q_e 是饱和吸附量(mg/g); q_t 是 t 时刻的吸附量(mg/g); k_1 是拟一级动力学方程吸附速率常数(1/min); k_2 是拟二级动力学方程吸附速率常数(g/mg/min)。

3. 结果与讨论

3.1. 样品物性表征

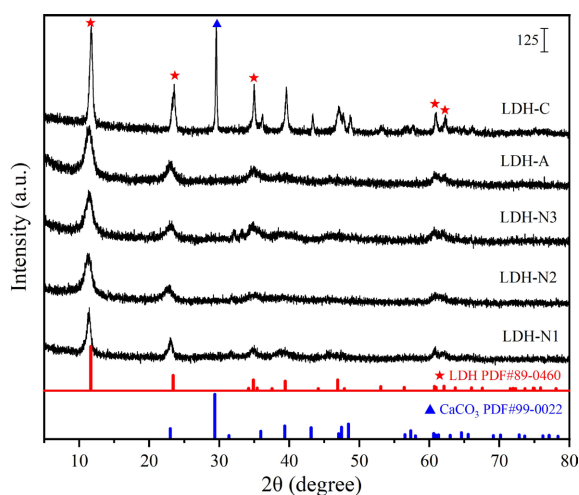


Figure 1. XRD patterns of the adsorbents

图 1. 吸附剂的 XRD 图谱

利用 XRD 对吸附剂的晶相结构进行表征, 如图 1 所示。对于 LDH-A、LDH-N1、LDH-N2 和 LDH-N3, 2θ 为 11.6°、23.4° 和 35.4° 处的衍射峰与 LDH 的(003)、(006)、(009)晶面特征峰对应(JCPDS 89-0460),

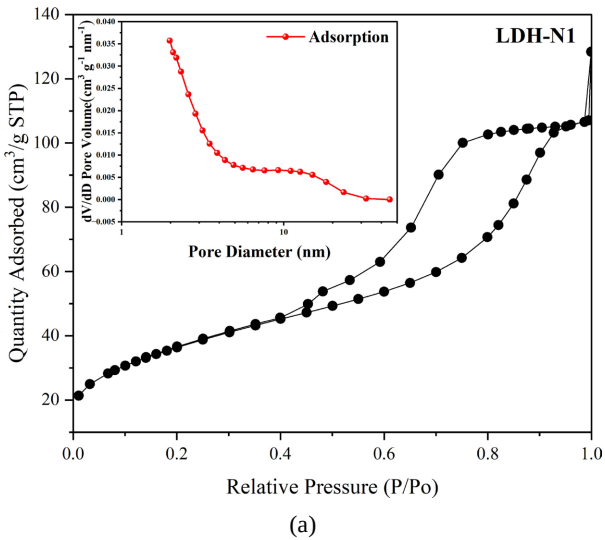
且峰位明显左移, 利用布拉格方程[11][12]计算 d_{003} 为 0.771~0.779 nm (见表 1), 与文献[13]报道碳酸根插层 LDH 的 $d_{003}=0.742$ nm 相比偏大, 更接近 Cl^- 插层 LDH 的 d_{003} , 表明其层间阴离子主要为 Cl^- 。而 LDH-C 显示了碳酸根插层 LDH 特有的衍射峰, d_{003} 为 0.753 nm, 与文献[14]报道 CO_3^{2-} 插层 LDH 一致, 且衍射峰较强, 结晶度良好, 表明 LDH-C 主要为 CO_3^{2-} 插层 LDH。 CO_3^{2-} 与层板间存在强烈的相互作用, 在水溶液中其它的阴离子难以通过直接离子交换的方式进入层间, 对 F^- 吸附不利。另外, LDH-C 中清晰可见碳酸钙杂相的衍射峰。

Table 1. Physical property parameters of the adsorbents
表 1. 吸附剂的物理性质参数

Adsorbent	d_{003}/nm	D/nm	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	Pore Volume (cm^3/g)
LDH-A	0.771	3.71	99.62	0.12
LDH-N1	0.774	9.67	132.22	0.17
LDH-N2	0.778	4.87	33.78	0.03
LDH-N3	0.779	4.28	48.92	0.11
LDH-C	0.753	13.82	96.59	0.36

吸附剂的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布如图 2 所示。LDH-N1 呈现 IV 型等温线, 其他 LDH 样品均呈现典型的 II 型等温线, 且伴随不同类型的滞后环[15]。LDH-N1 具有 H1 型滞后环, 存在柱状孔隙, 比表面积最大, 为 $132.22 \text{ m}^2/\text{g}$ 。随共沉淀 pH 值增大, 滞后环变为 H2 型(LDH-N2)和 H3 型(LDH-N3), 表明孔隙规整性下降, 同时比表面积、孔容也明显减小。LDH-C 在高比压范围呈现 H1 型滞后环, 表明具有较大的柱状堆积孔隙。综合以上结果表明, 合成条件对 LDH 的比表面积与孔体积具有明显调控作用, 其中 LDH-N1 的高比表面积可为吸附过程提供更多活性位点。

图 3 是以 NaOH 为沉淀剂合成的 LDH 的 SEM 图像和元素分布图, 堆叠层状结构清晰可见, 且 LDH-N1 (图 3(a)) 的层片尺寸明显小于 LDH-N2 (图 3(b)) 和 LDH-N3 (图 3(c)), 与比表面积结果一致。由图 3(d) 可见, LDH-N1 表面各元素均匀分布, 且含有微量 F 元素, 源于酸浸废液中含有的少量 F^- [8]。结合 XRD 表征, 表明采用 NaOH 为沉淀剂成功合成以 Cl^- 为主要插层阴离子的 MgCaAlFe-LDH 。



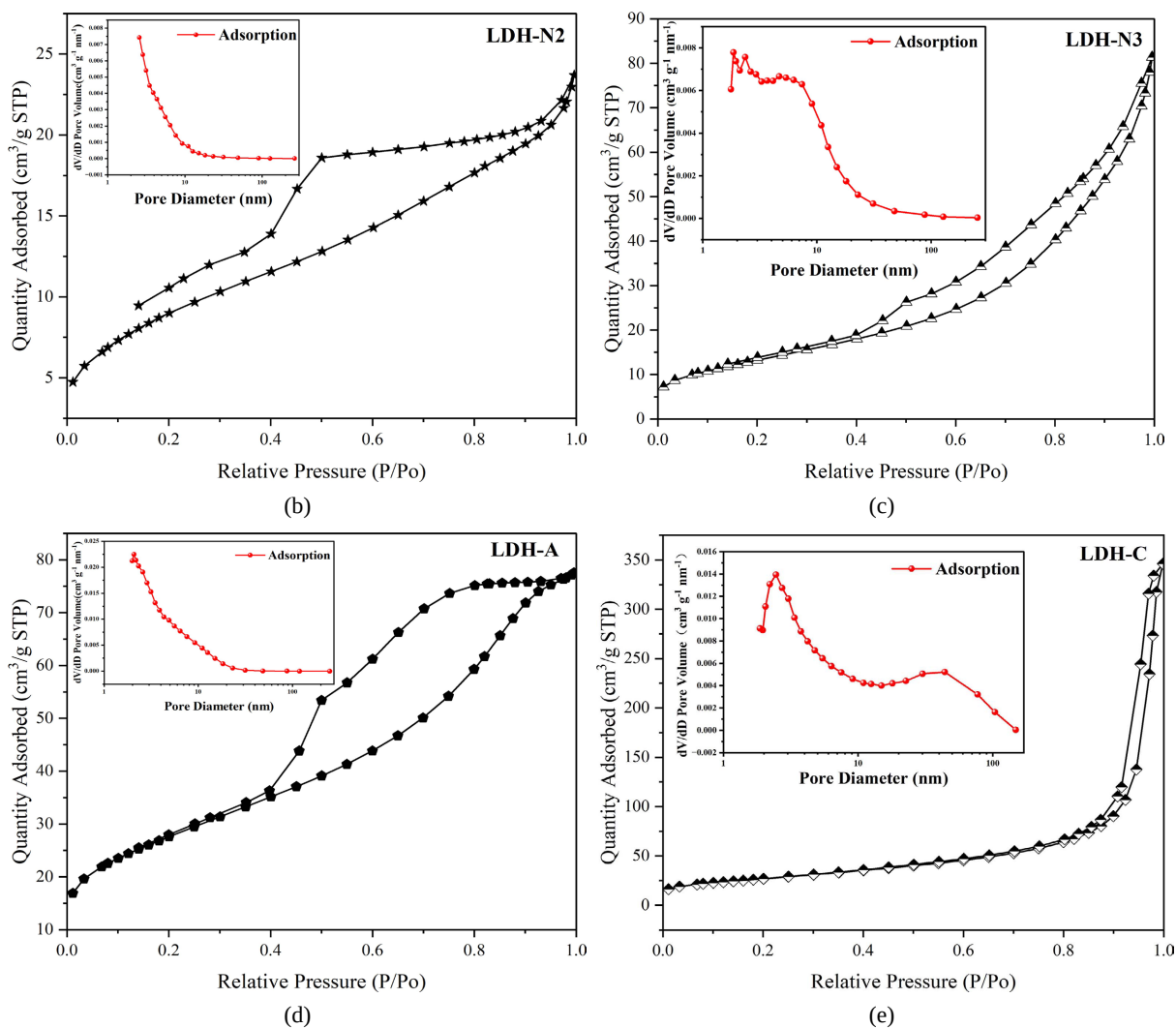
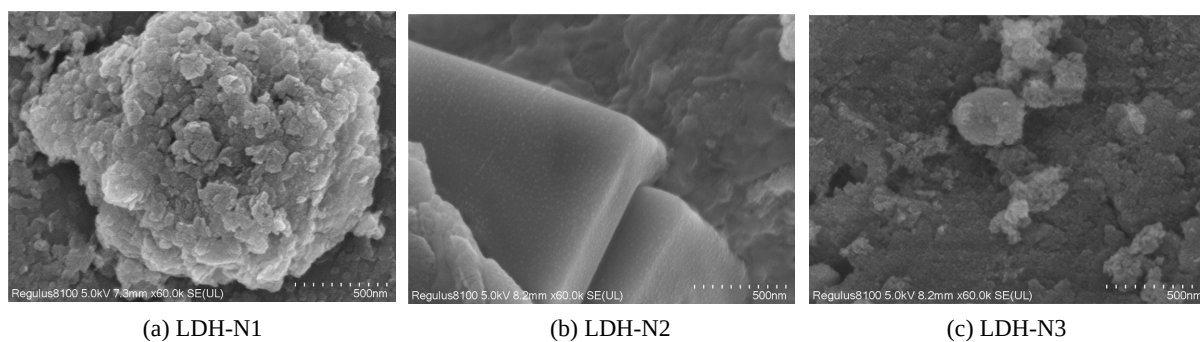


Figure 2. N₂ adsorption-desorption isotherms and pore distribution of the adsorbents

图 2. 吸附剂的 N₂ 吸附 - 脱附等温线和孔径分布

3.2. 除氟性能

首先在相同吸附条件下对比了所制备 LDH 的除氟效率, 而后从吸附剂用量、溶液初始 pH、吸附热力学和吸附动力学等方面综合评定了其除氟性能, 结果如图 4 所示, 具体测试条件见图 4 附注。



(a) LDH-N1

(b) LDH-N2

(c) LDH-N3

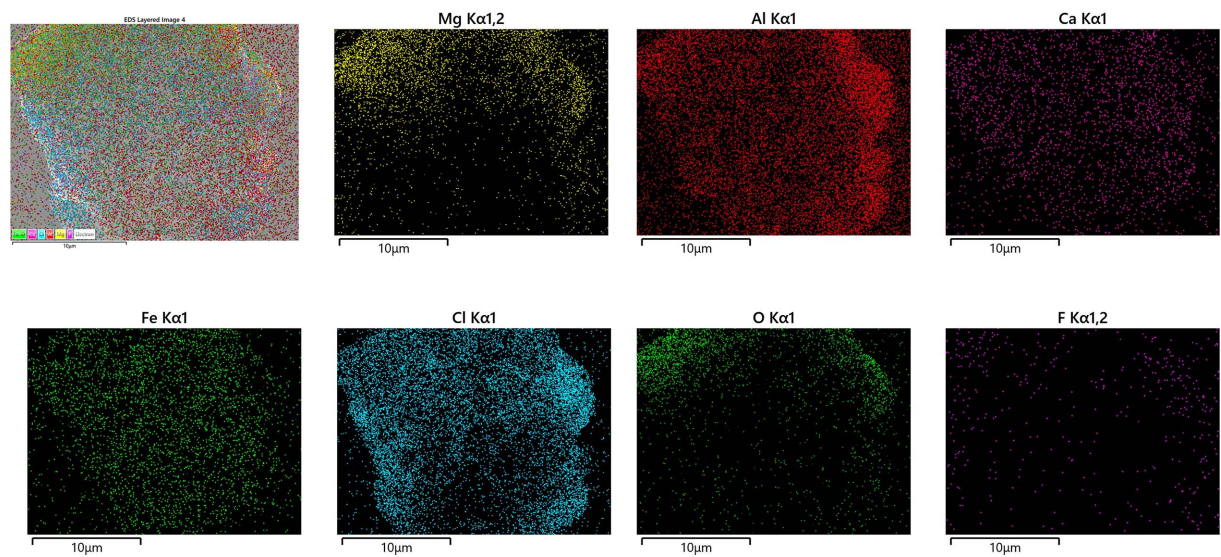
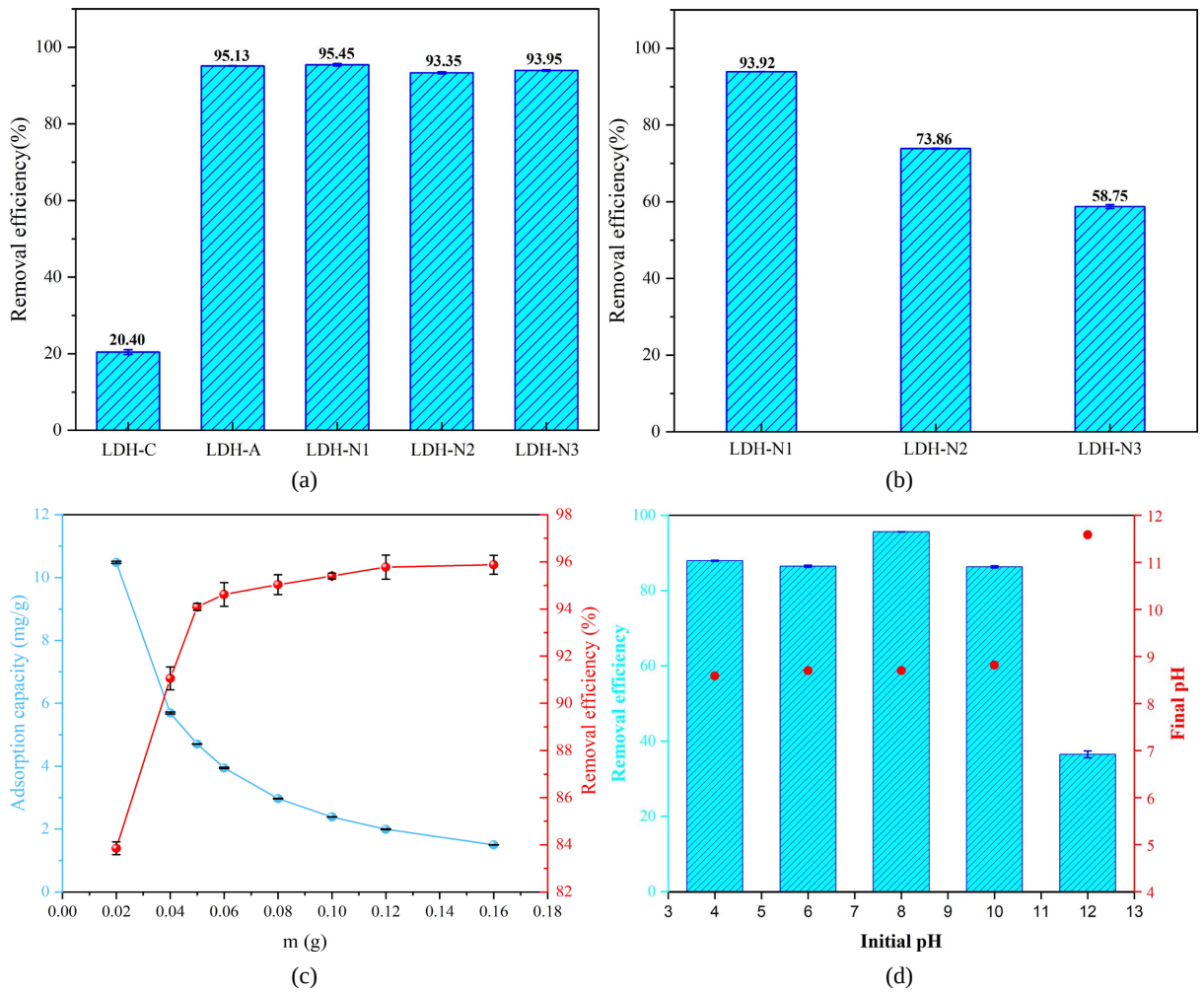
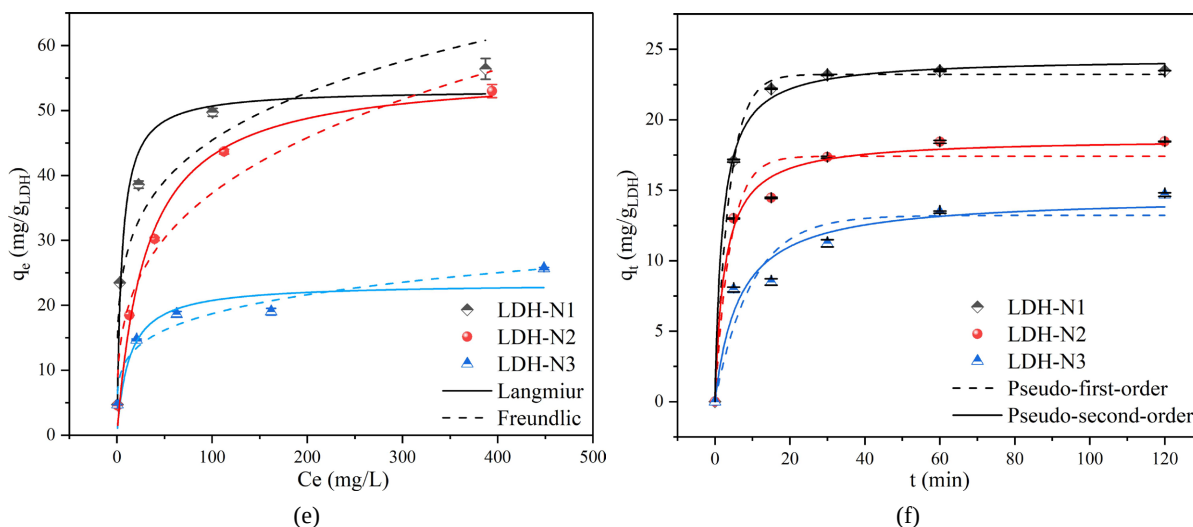


Figure 3. SEM images of the adsorbents
图 3. 吸附剂的 SEM 图像





(a) 除氟性能对比(25℃, 25 mL 10 mg/L F^- , pH=8, 0.1 g 吸附剂, 2 h); (b) 除氟性能对比(25℃, 25 mL 10 mg/L F^- , pH=8, 0.05 g 吸附剂, 2 h); (c) 吸附剂投加量的影响(25℃, 25 mL 10 mg/L F^- , pH=8, 0.02~0.16 g LDH-N1, 2 h); (d) pH 值的影响(25℃, 25 mL 10 mg/L F^- , pH=4~12, 0.05 g LDH-N1, 2 h); (e) 吸附等温线(25℃, 25 mL 10~500 mg/L F^- , pH=8, 0.05 g 吸附剂, 2 h); (f) 吸附动力学曲线(25℃, 25 mL 50 mg/L F^- , pH=8, 0.05 g 吸附剂, 0~120 min)。

Figure 4. Defluorination performance of LDH

图 4. LDH 的除氟性能

3.2.1. 吸附剂除氟性能对比

如图 4(a)所示, 当 F^- 初始浓度为 10 mg/L 时, LDH-C 的除氟率最低, 主要归因于层间碳酸根的强亲和力和力[8], 而 LDH-A 和 LDH-N 系列吸附剂的除氟效果相近, 除氟率均大于 90%, 水中 F^- 残留浓度低于 1 mg/L, 满足世界卫生组织规定的饮用水水质标准要求。为进一步对比 LDH-N 系列吸附剂的除氟性能, 并选择合适的初始 F^- 浓度进行吸附动力学实验, 测定了 F^- 初始浓度为 50 mg/L 时, LDH-N1、LDH-N2 和 LDH-N3 的除氟效率, 如图 4(b)所示。由图可见, 提高初始 F^- 浓度至 50 mg/L, LDH-N1、LDH-N2 和 LDH-N3 的除氟效率依次降低, 但 LDH-N1 的除氟率仍可达 93.92%。以上结果表明, 在其他制备条件不变的情况下, 以 NaOH 作为沉淀剂, 共沉淀 pH 控制在 8 可获得除氟性能最优的 LDH。

3.2.2. 吸附剂投加量的影响

如图 4(c)所示, 除氟率和 F^- 平衡吸附量随 LDH-N1 投加量增加呈现相反的变化趋势, LDH-N1 投加量从 0.02 g 增加到 0.16 g, 除氟率由 83.85% 提高到 95.87%, F^- 平衡吸附量从 10.48 mg/g 下降到 1.49 mg/g, 这是由于投加量越大, 吸附位点越多, 但单位质量吸附剂吸附 F^- 量降低。当 LDH-N1 投加量为 0.05 g 时, 除氟率达 95.45%, 继续增大投加量除氟率不再明显增大, 因此, LDH-N1 最佳投加量为 0.05 g/25 mL F^- 溶液。

3.2.3. 溶液初始 pH 的影响

溶液 pH 值(4~12)对 LDH-N1 除氟率的影响如图 4(d)所示。在溶液 pH=4~10 范围内, 除氟率始终保持在 85% 以上, 表现出优异且稳定的除氟效果; 当 pH 升至 12 时, 除氟率显著下降。结果表明, LDH-N1 在溶液 pH=4~10 区间内具有良好的稳定性与适应性。

3.2.4. 吸附等温线

改变 F^- 溶液的初始浓度(10~500 mg/L)进行除氟实验并测定 F^- 平衡浓度, 得到吸附等温线如图 4(e)所示。随 F^- 初始浓度增大, 三种 LDH-N 吸附剂的 q_e 随 C_e 的变化均符合 Langmuir 吸附等温线模型, 其中

LDH-N1 的 F 吸附容量最大, 为 57.47 mg/g。

3.2.5. 吸附动力学

LDH-N 吸附剂的吸附量随吸附时间变化如图 4(f) 所示, 15 min 内吸附量快速增大, 之后吸附速率趋缓, 60~120 min 内逐渐达到吸附平衡。采用拟一级和拟二级吸附动力学模型对除氟过程进行非线性拟合, 后者相关系数高于前者, 表明除氟过程更符合拟二级吸附动力学模型, 除氟过程包含化学吸附路径[8]。

4. 吸附机理

为研究 LDH 吸附 F 机理, 对比了 LDH-N1 吸附 F 前后的 XRD、SEM、XPS 及 Zeta 电位。如图 5(a) 所示, 吸附 F 后, LDH 特征衍射峰强度明显增大, 结晶度提高, 晶相结构更加规整, 对应图 5(b) SEM 图像中片层结构也清晰可见; 同时, (003) 晶面 2θ 角略有增大, d_{003} 减小为 0.759 nm。以上结果表明, 溶液中 F⁻ 可与 LDH 层间阴离子(如 Cl⁻、OH⁻) 发生离子交换作用, 进入 LDH 层间[16] [17]。吸附 F 后 LDH-N1 (LDH-N1-F) 表面金属元素分布均匀(图 5(c)), 较吸附前无明显变化, 进一步证实其结构稳定性, 但因吸附 F 使表面 F 含量增大。

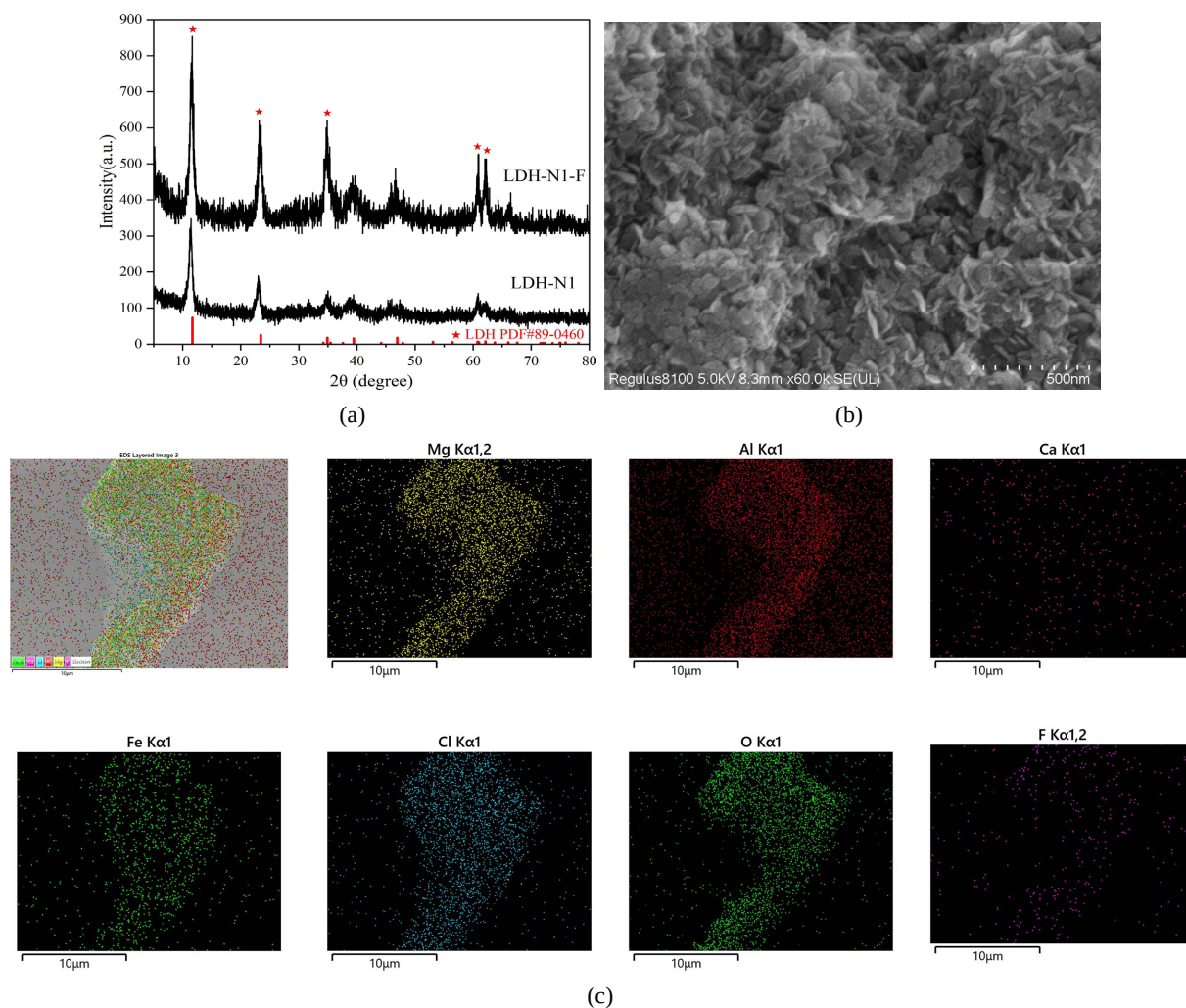


Figure 5. (a) XRD patterns of LDH-N1 and LDH-N1-F; (b) SEM image of LDH-N1-F; (c) Element mapping of LDH-N1-F
图 5. (a) LDH-N1 和 LDH-N1-F 的 XRD 图谱; (b) LDH-N1-F 的 SEM 图像; (c) LDH-N1-F 的元素分布图

由 XPS 谱图(图 6)可见, Mg 1s 和 Al 2p 能谱峰在吸附前后无明显变化, 而 Ca 2p 则向高结合能方向移动, 可归因于与电负性高的 F 形成 CaF_2 , 而 Fe 2p 能谱峰明显向低结合能方向移动, 其周围化学环境明显变化, 这可归因于 F^- 与 Fe^{3+} 发生络合作用所致[18]。因此, 可认为 LDH 中 CaO_6 和 FeO_6 八面体为 F^- 主要吸附位点。由表 2 可见, 吸附前后表面金属元素含量无明显变化, 而 Cl 含量减小, F 含量明显增大, 这与 SEM 结果一致。由图 6(e)可见, 198.88 eV 处 Cl 2p 谱峰在吸附后向高结合能方向偏移, 且相对含量由 77.76%减小为 46.82%, 故可将其归属于 LDH 层间可与 F 发生离子交换的 Cl^- 。由图 6(f)可见, 吸附前 F 1s 主峰为 686.31 eV, 归属于表面金属(M)-F 物种, 而 688.85 eV 能谱峰归属于 LDH 层间 F^- [19], 相对含量仅为 9.42%, 吸附 F 后, 其含量为 18.94%, 表明 F 通过与 Cl^- 交换作用进入 LDH 层间。此外, 吸附 F^- 后, F 1s 能谱峰向低结合能方向偏移, 这与吸附后 LDH 结晶度增大结果一致。

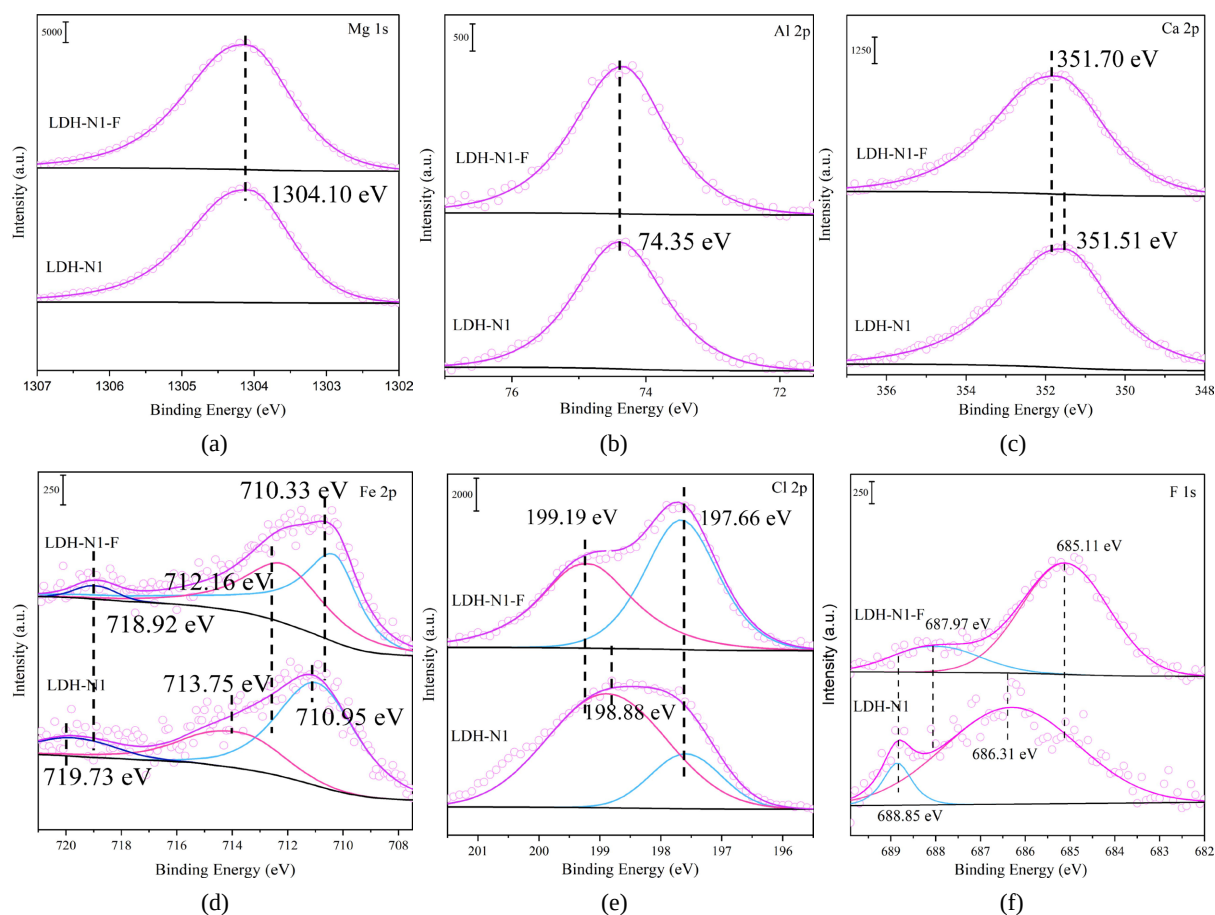


Figure 6. High-resolution XPS of LDH-N1 before and after adsorption

图 6. 吸附前后 LDH-N1 的 XPS 高分辨率谱图

Table 2. Atomic percentage of surface elements

表 2. 表面元素的原子百分含量

Sample	Atomic (%)					
	Mg 1s	Ca 2p	Al 2p	Fe 2p	Cl 2p	F 1s
LDH-N1	14.91	4.47	7.93	0.92	9.04	1.78
LDH-N1-F	15.22	4.20	8.84	1.35	5.21	4.94

如图 7 所示, pH = 4~12 范围内 LDH-N1 的 Zeta 电位均为正值, 表明其在水溶液中表面呈显著正电性。相同 pH 时, LDH-N1-F 的 Zeta 电位较 LDH-N1 降低, 表明 LDH-N1 可通过静电引力直接吸附带负电的 F^- 。随 pH 升高 Zeta 电位减小, 这主要是因为 pH 升高消耗 H^+ 量增大, 促使 LDH 表面羟基($M-OH$)发生去质子化(释放 H^+), 生成 $M-O^-$ [20], 不利于 F^- 吸附。

以上分析表明, LDH 吸附 F^- 过程中包含表面络合、LDH 层间离子交换和静电相互作用等多种机制。

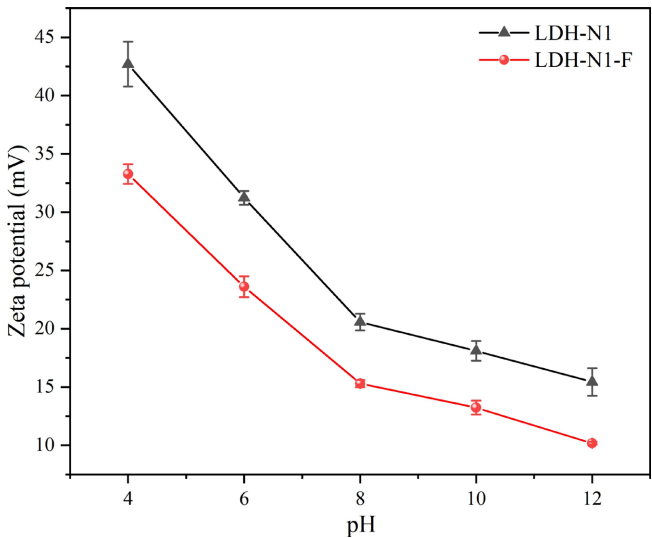


Figure 7. Zeta potential of the samples
图 7. 样品的 Zeta 电位

5. 结论

本研究以杭锦凹凸棒土盐酸酸浸废液为主要金属离子源合成 LDH, 考察了不同沉淀剂(氨水、氢氧化钠和碳酸钠)和共沉淀 pH 值对合成 LDH 物性及 F^- 吸附性能的影响。结果表明, 以氨水和氢氧化钠为沉淀剂均可合成单一相态 LDH; 以氢氧化钠为沉淀剂、pH 约为 8 时制备的 LDH 除氟性能最优, 对初始浓度为 10 mg/L 和 50 mg/L 的氟离子溶液的去除率分别可达 95.45% 和 93.92%, 且受溶液 pH 值影响较小, 符合 Langmuir 吸附等温线模型和拟二级动力学模型, 25℃ 最大吸附容量 57.47 mg/g; 多种表征结果表明, 表面络合、LDH 层间离子交换和静电相互作用是其主要的除氟机制。

基金项目

本文受 2024 年大学生创新创业训练计划资金资助, 项目编号: 202410135015。

参考文献

- [1] Wei, Y., Wang, L., Li, H., Yan, W. and Feng, J. (2022) Synergistic Fluoride Adsorption by Composite Adsorbents Synthesized from Different Types of Materials—A Review. *Frontiers in Chemistry*, **10**, Article 900660. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.900660>
- [2] Kumar, R., Sharma, P., Yang, W., Sillanpää, M., Shang, J., Bhattacharya, P., et al. (2022) State-of-the-Art of Research Progress on Adsorptive Removal of Fluoride-Contaminated Water Using Biochar-Based Materials: Practical Feasibility through Reusability and Column Transport Studies. *Environmental Research*, **214**, Article ID: 114043. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114043>
- [3] Rathnayake, A., Hettithanthri, O., Sandanayake, S., Mahatantila, K., Rajapaksha, A.U. and Vithanage, M. (2022) Essence of Hydroxyapatite in Defluoridation of Drinking Water: A Review. *Environmental Pollution*, **311**, Article ID: 119882.

- <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119882>
- [4] He, J., Yang, Y., Wu, Z., Xie, C., Zhang, K., Kong, L., *et al.* (2020) Review of Fluoride Removal from Water Environment by Adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, Article ID: 104516. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104516>
 - [5] Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. and Naidu, R. (2013) Defluoridation of Drinking Water Using Adsorption Processes. *Journal of Hazardous Materials*, **248**, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.12.043>
 - [6] 张宇. 杭锦 2#土基本性质及其改性应用的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院, 2012.
 - [7] Galan, E. (1996) Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. *Clay Minerals*, **31**, 443-453. <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.4.01>
 - [8] Wang, J., Li, Y., Liu, J., Zhai, M., Li, M., Xu, A. and Jia, M. (2025) Resource Utilization of Acid-Leaching Clay Wastewater to Prepare Layered Double Oxides for Effective Fluoride Removal. *Journal of Water Process Engineering*, **69**, Article ID: 106859. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106859>
 - [9] 李靖. 复合金属氧化物/介孔杭锦 2#土负载金催化剂的制备及其催化 CO 氧化反应研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2019.
 - [10] 干方群, 杨一帆, 杭小帅, 沈培友, 马毅杰. 酸改性凹凸棒石黏土的矿质组分研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(4): 65-68.
 - [11] Dai, Y., Cao, H., Yu, X., Han, D., Tian, H., Guo, L., *et al.* (2022) Ammonium Polyphosphate Intercalated Yttrium-Doped Layered Double Hydroxides to Enhance the Thermal Stability and Flame Retardancy of Poly(Lactic Acid). *Advances in Polymer Technology*, **2022**, Article ID: 9205119. <https://doi.org/10.1155/2022/9205119>
 - [12] He, K., Chen, N., Wang, C., Wei, L. and Chen, J. (2018) Method for Determining Crystal Grain Size by X-Ray Diffraction. *Crystal Research and Technology*, **53**, Article ID: 1700157. <https://doi.org/10.1002/crat.201700157>
 - [13] Pimentel, C., Pérez de la Luz, A., Hernández-Laguna, A. and Sainz-Díaz, C.I. (2022) Effects of the Cation Ordering in Mg:Al and Zn:Al Layered Double Hydroxides on Crystallographic and Spectroscopical Properties by Means of First Principles Calculations. *Applied Clay Science*, **223**, Article ID: 106496. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106496>
 - [14] 李蕾, 朱凯, 张立, 陈大舟. 4-MAA 与 2-NSA 共插层镁铝水滑石的制备和光物理性质[J]. 无机材料学报, 2012, 27(2): 122-128.
 - [15] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., *et al.* (2015) Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **87**, 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
 - [16] 段雪, 张法智. 插层组装与功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 7-8.
 - [17] Cuautli, C. and Ireta, J. (2015) Theoretical Investigations on the Layer-Anion Interaction in Mg-Al Layered Double Hydroxides: Influence of the Anion Nature and Layer Composition. *The Journal of Chemical Physics*, **142**, Article ID: 094704. <https://doi.org/10.1063/1.4913570>
 - [18] Li, Z., Zheng, S., Yan, J., Qian, P. and Ye, S. (2024) Design and Preparation of Cafe Layered Double Hydroxides for Efficient Treatment of Fluorinated Water Deduced by Tailored Sustained-Release of Ca²⁺. *Chemical Engineering Journal*, **480**, Article ID: 147950. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147950>
 - [19] Huang, P., Cao, C., Wei, F., Sun, Y. and Song, W. (2015) MgAl Layered Double Hydroxides with Chloride and Carbonate Ions as Interlayer Anions for Removal of Arsenic and Fluoride Ions in Water. *RSC Advances*, **5**, 10412-10417. <https://doi.org/10.1039/c4ra15160g>
 - [20] 金志琳, 侯万国, 张春光, 孙祉伟, 杨亲正, 孙德军, 戴国亮. Mg-Al-NO₃层状双金属氢氧化物电性质研究[J]. 化学学报, 2003, 61(8): 1208-1212.