

纳米羟基磷灰石的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能

张双圣¹, 刘喜坤¹, 刘倩¹, 刘汉湖², 于向辉¹, 谢晗³

(1. 徐州市城区水资源管理处, 江苏 徐州 221018; 2. 中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116;

3. 徐州市水利建筑设计研究院, 江苏 徐州 221018)

[摘要] 采用溶胶-凝胶法制备了纳米羟基磷灰石(n-HAP), 使用FTIR、XRD、气体吸附仪等表征了n-HAP的物相及微观结构, 并研究了n-HAP对模拟含 Pb^{2+} 废水中 Pb^{2+} 的吸附特性。实验结果表明: 所制备的n-HAP粒径为24.39 nm, 比表面积为53.50 m^2/g , 孔体积为0.32 cm^3/g ; n-HAP对 Pb^{2+} 的去除率随吸附时间、吸附温度和溶液pH(小于6.5的实验范围)的增加而增大, 随初始 Pb^{2+} 质量浓度增大而减小; n-HAP对 Pb^{2+} 的吸附较符合准二级吸附动力学方程, 颗粒内扩散过程是吸附速率的控制步骤; Langmuir吸附等温方程比Freundlich吸附等温方程更适合描述n-HAP对 Pb^{2+} 的吸附热力学行为, Pb^{2+} 在n-HAP上的吸附符合单分子层吸附形式。

[关键词] 纳米; 羟基磷灰石; 溶胶-凝胶法; 铅离子; 吸附; 废水处理

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2012)02-0123-06

Preparation of Nano-sized Hydroxyapatite and Its Adsorption Capability for Pb^{2+}

Zhang Shuangsheng¹, Liu Xikun¹, Liu Qian¹, Liu Hanhu², Yu Xianghui¹, Xie Han³

(1. Xuzhou City Water Resource Office, Xuzhou Jiangsu 221018, China; 2. School of Environment Science and Spatial

Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 221116, China; 3. Xuzhou City Design Institute of

Water Conservancy Facilities, Xuzhou Jiangsu 221018, China)

Abstract: Nano-hydroxyapatite (n-HAP) was prepared by sol-gel method, and its phase composition and pore structure were characterized by FTIR, XRD and gas adsorption apparatus. The adsorption capability of n-HAP for Pb^{2+} in the simulated wastewater was investigated. The experimental results show that: The particle diameter, specific surface area and pore volume of n-HAP are 24.39 nm, 53.50 m^2/g , 0.32 cm^3/g , respectively; The removal rate of Pb^{2+} increases with the increasing of adsorption time, adsorption temperature and solution pH (less than 6.5), but decreases with the increasing of initial Pb^{2+} mass concentration; The adsorption of Pb^{2+} on n-HAP accords with pseudo-second-order kinetics equation, and the intra-particle diffusion is the controlling step of adsorption rate; Compared with the Freundlich isotherm equation, the Langmuir isotherm equation is more appropriate to describe the adsorption behavior of n-HAP for Pb^{2+} , and the adsorption accords with the mode of monomolecular layer adsorption.

Key words: nanometer; hydroxyapatite; sol-gel method; lead ion; adsorption; wastewater treatment

铅是一种对人体毒害性很强的重金属。目前, 有很多处理含铅废水的方法, 吸附法是常用方法之一^[1-3]。海泡石、膨润土、高岭石、沸石、改性黏土和铁交联累托石等非金属矿物是吸附法的常用吸附剂^[4], 这些吸附剂性能优良, 成本低廉, 来源广泛。磷灰石族矿物因其特殊的晶体化学特征, 对多种金属离子也具有吸附作用^[5-8], 是一种新型的环境功能矿物材料^[9]。

本工作采用溶胶-凝胶法制备纳米羟基磷灰石(n-HAP), 分别通过FTIR、XRD、气体吸附仪等

[收稿日期] 2011-11-03; [修订日期] 2011-12-15。

[作者简介] 张双圣(1983—), 男, 山东省昌邑市人, 硕士, 助理工程师, 主要从事水资源管理与水污染控制技术的研究。电话 15162110638, 电邮 zhang_shuangsheng@163.com。

[基金项目] 2011年徐州市节能技术进步专项基金资助项目(XJ11B006)。

方法对n-HAP的物相及微观结构进行了表征,并研究了n-HAP对模拟含 Pb^{2+} 废水中 Pb^{2+} 的吸附特性,为开发新型废水吸附剂提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验所用试剂均为分析纯。

BS224S型分析天平:赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;SHA-BA型水浴恒温振荡器:金坛市杰瑞尔电器有限公司;101F-1型电热鼓风干燥箱;SX2.5-12型马弗炉:上海树立仪器仪表有限公司;HY-2A型数显多用调速振荡器:金坛市医疗仪器厂;H1650型高速台式离心机:长沙湘仪离心机仪器有限公司;PP-50型pH计:德国Sartorius公司;TAS-990型原子吸收分光光度计:北京普析通用仪器有限责任公司;D/max- γ A型旋转阳极XRD仪:日本理学公司;Thermo Nicolet 380型FTIR仪:美国Nicolet公司;Autosorb-1-MP型气体吸附仪:美国Quantachrome公司。

1.2 实验方法

1.2.1 n-HAP的制备

将3 500 mL浓度为0.025 mol/L的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入三口烧瓶中,用水浴加热并维持在45℃,在搅拌条件下将175 mL浓度为0.3 mol/L的 H_3PO_4 溶液缓慢滴加到 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,加入氨水调节溶液pH至10.0左右。滴加完毕后,继续反应40 min,然后陈化24 h。反应完成后将得到的胶体用蒸馏水洗滌3次,抽滤,将滤饼置于干燥箱中80℃条件下干燥。将产物初步研磨后置于马弗炉中经3 h升温至600℃,并在600℃下煅烧12 h,冷却,研磨,得到n-HAP粉体。

1.2.2 n-HAP的表征

采用XRD仪表征所制备的n-HAP试样的特征衍射峰:Cu K_α 射线,管电压40 kV,管电流50 mA,扫描速率0.02(°)/s,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$;采用FTIR仪用KBr压片法对n-HAP进行扫描;采用气体吸附仪测定n-HAP的比表面积。

1.2.3 n-HAP对 Pb^{2+} 的吸附实验

标准曲线的绘制:配制不同质量浓度的 Pb^{2+} 溶液,用原子吸收分光光度计测定吸光度(A),绘制 Pb^{2+} 质量浓度(ρ , mg/L)与吸光度的标准曲线: $\rho=36.394A-0.2339$,线性相关系数为0.9950。

取25 mL不同初始质量浓度的模拟含 Pb^{2+} 废

水,用NaOH溶液或 HNO_3 溶液调节溶液pH后,置于50 mL的离心管中,n-HAP加入量为0.4 mg/mL。在不同温度、振荡频率为150 r/min的条件下吸附一定时间,然后用转速为11 000 r/min的离心机离心10 min,取上清液测其吸光度,按照标准曲线计算溶液中 Pb^{2+} 质量浓度,按式(1)和式(2)计算n-HAP对 Pb^{2+} 的去除率(η , %)和 t 时刻n-HAP对 Pb^{2+} 的吸附量(q_t , mg/g)。

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

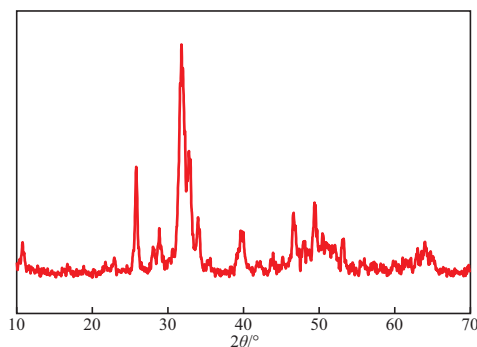
$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \quad (2)$$

式中: ρ_0 为废水中初始 Pb^{2+} 质量浓度, mg/L; ρ_t 为 t 时刻废水中 Pb^{2+} 质量浓度, mg/L; V 为废水体积, L; m 为n-HAP的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 n-HAP的表征结果

n-HAP试样的XRD谱图见图1。由图1可见,n-HAP试样的各个衍射峰的位置均与n-HAP的标准卡片一致,没有其他的杂峰,说明本实验所制备的试样即为HAP。经计算,本实验所制备的HAP的粒径为24.39 nm,为n-HAP。



由图2可见, $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 处和 631 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰; 567 , 603 , 959 , $1\,030$, $1\,091\text{ cm}^{-1}$ 处为 PO_4^{3-} 的吸收峰; $1\,456\text{ cm}^{-1}$ 处为 NO_3^- 的振动峰。

经气体吸附仪表征, n-HAP试样的比表面积为 $53.50\text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.32\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

2.2 吸附时间对 q_t 和 η 的影响

在初始 Pb^{2+} 质量浓度为 25 mg/L 、吸附温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶液pH为7.0的条件下, 吸附时间对 q_t 和 η 的影响见图3和图4。由图3和图4可见: q_t 和 η 均随吸附时间的增加而增大; 吸附时间为 2 min 时, η 就达到 89.78% ; 吸附时间超过 120 min 后, η 趋于稳定, q_t 增加缓慢。这是因为吸附开始时 Pb^{2+} 质量浓度较高, Pb^{2+} 向n-HAP表面及其孔隙内部的扩散速率较快, 表现为吸附速率较大; 随着吸附的进行, 溶液中 Pb^{2+} 浓度降低, 扩散速率降低, 同时由于n-HAP有效吸附位的减少, 造成吸附速率下降, q_t 增加缓慢。

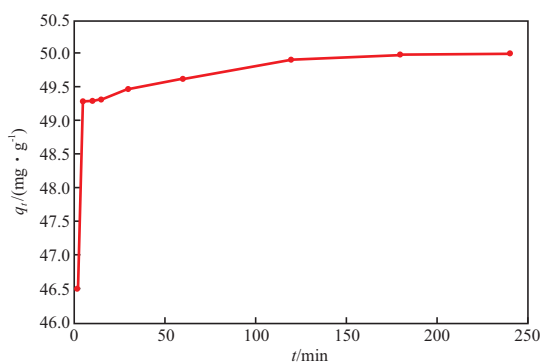


图3 吸附时间对 q_t 的影响

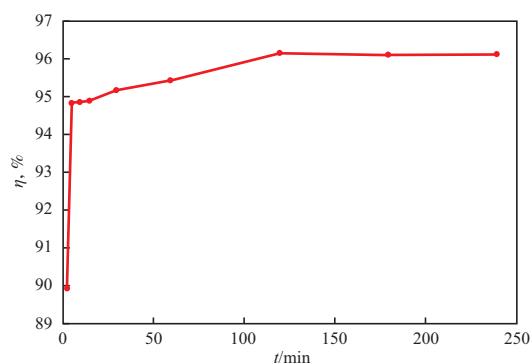


图4 吸附时间对 η 的影响

2.3 初始 Pb^{2+} 质量浓度对 η 的影响

在吸附温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶液pH为7.0、吸附时间为 120 min 的条件下, 初始 Pb^{2+} 质量浓度对 η 的影响见图5。由图5可见: 随初始 Pb^{2+} 质量浓度增大, η

先缓慢减小; 当初始 Pb^{2+} 质量浓度大于 70 mg/L 时, η 开始明显减小。这是因为n-HAP的有效吸附点位是有限的, 当溶液中 Pb^{2+} 质量浓度超过一定范围时, n-HAP对 Pb^{2+} 的吸附达到饱和, 溶液中 Pb^{2+} 质量浓度越大, 吸附后剩余的 Pb^{2+} 质量浓度越大, η 越小。

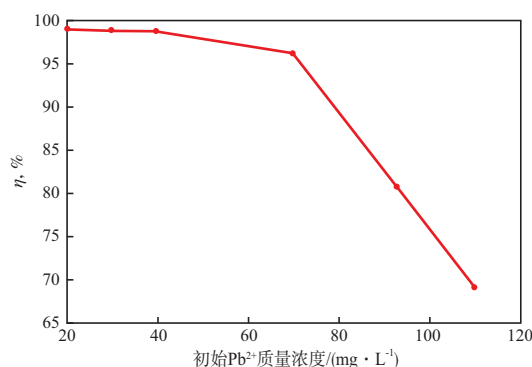


图5 初始 Pb^{2+} 质量浓度对 η 的影响

2.4 吸附温度对 η 的影响

在初始 Pb^{2+} 质量浓度为 25 mg/L 、溶液pH为7.0、吸附时间为 120 min 的条件下, 吸附温度对 η 的影响见图6。由图6可见, 随吸附温度升高, η 增大。这是因为: 随吸附温度升高, n-HAP对 Pb^{2+} 的吸附速率增大, q_t 也随之增加; 该吸附是吸热过程, 温度升高有利于吸附的进行; 该吸附还包括 Ca^{2+} 与 Pb^{2+} 的离子交换过程, 也是吸热过程^[10]。

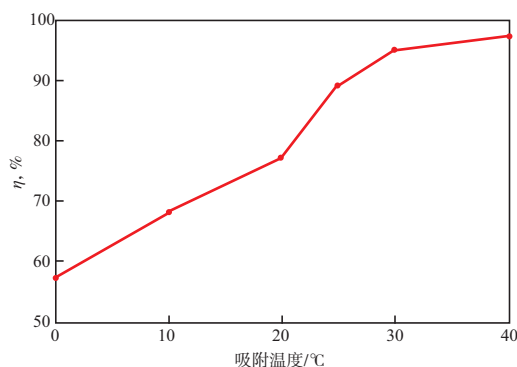


图6 吸附温度对 η 的影响

2.5 溶液pH对 η 的影响

溶液pH大于6.5时, 会产生 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀; 随着溶液pH的增大, 还会有 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 等产生, 所以若实验在偏碱性条件下进行, 则不能确定 Pb^{2+} 究竟是被n-HAP吸附而去除, 还是因沉淀或转变为其他离子而去除, 故本实验的溶液pH必须调节至小于6.5。

在初始 Pb^{2+} 质量浓度为25 mg/L、吸附温度为25 ℃、吸附时间为120 min的条件下,溶液pH对 η 的影响见图7。由图7可见,随溶液pH增大, η 增大。这是因为n-HAP含有 Ca^{2+} ,会与溶液中的 Pb^{2+} 发生离子交换,溶液pH越小,溶液中大量游离的 H^+ 和 H_3O^+ 会与 Pb^{2+} 竞争吸附位置,使得 q_e 越小,因此 η 越小。

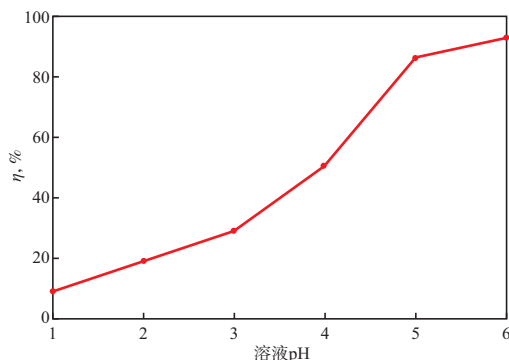


图7 溶液pH对 η 的影响

2.6 吸附动力学

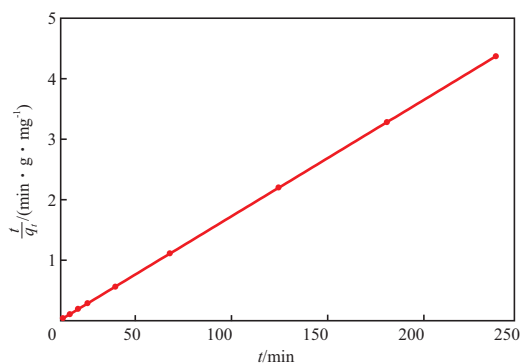
采用准二级吸附动力学方程^[11-13]和颗粒内扩散方程^[14]来研究n-HAP对 Pb^{2+} 的吸附动力学特性,动力学方程分别见式(3)和式(4)。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

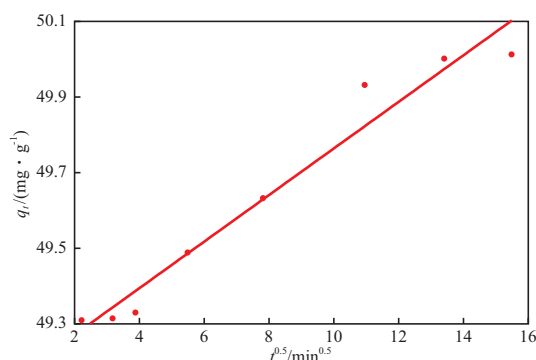
$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中: q_e 为平衡吸附量, mg/g; k_1 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; k_p 为颗粒内扩散常数,

$\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$; t 为吸附时间, min; C 为常数,无量纲。n-HAP吸附 Pb^{2+} 的准二级吸附动力学方程和颗粒内扩散方程的拟合结果见图8, 方程参数见表1。



a



b

图8 n-HAP吸附 Pb^{2+} 的准二级吸附动力学方程(a)和颗粒内扩散方程(b)的拟合结果

表1 n-HAP吸附 Pb^{2+} 的准二级吸附动力学方程和颗粒内扩散方程的参数

准二级吸附动力学方程			颗粒内扩散方程		
$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	决定性系数	$k_p/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	C	决定性系数
50.050 1	0.087 4	1.000 0	0.061 6	49.147 9	0.957 6

由表1可见,准二级吸附动力学方程和颗粒内扩散方程均能在一定程度上描述n-HAP对 Pb^{2+} 的吸附过程,且采用准二级吸附动力学方程能更好地进行描述,这是因为准二级吸附动力学方程包含吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等^[15],能够真实地反映出 Pb^{2+} 在n-HAP上的吸附机理。通过计算得到的平衡吸附量50.050 1 mg/g与实验值50.012 5 mg/g很接近。颗粒内扩散方程虽能描述此吸附过程,但效果次之, q_t 与 $t^{0.5}$ 呈现良好的线性关系,但直线不通过原点,说明 Pb^{2+} 在n-HAP上吸附的颗粒内扩散过程是吸附速率的控制步骤,但不是惟一的控制步骤^[16],因此颗粒内

扩散方程只能用来描述 Pb^{2+} 在n-HAP内部的吸附过程,并不适合整个过程。

2.7 吸附热力学

在吸附温度为25 ℃的条件下,n-HAP对 Pb^{2+} 的吸附等温线见图9。由图9可见,该吸附等温线为第Ⅰ类吸附等温线,吸附以单分子吸附层的化学吸附为主。

Langmuir和Freunlich吸附等温方程分别见式(5)和式(6)。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{k q_{\text{sat}}} + \frac{\rho_e}{q_{\text{sat}}} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln \rho_e + \ln k_F \quad (6)$$

式中： ρ_e 为吸附平衡时溶液中Pb²⁺的质量浓度，mg/L； q_{sat} 为吸附剂的饱和吸附量，mg/g； k 为Langmuir常数，L/mg； n 为浓度指数， $n>1$ 表示优惠吸附，无量纲； k_F 为吸附平衡常数，无量纲。

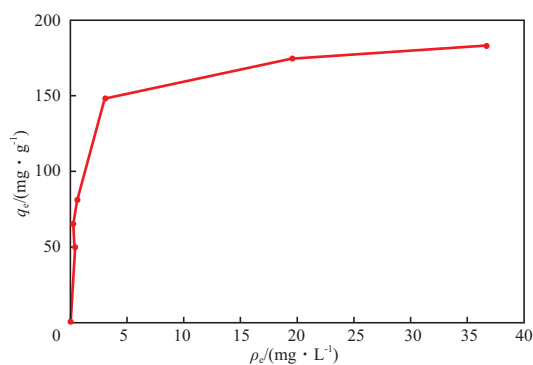


图9 n-HAP对Pb²⁺的吸附等温线

n-HAP吸附Pb²⁺的Langmuir和Freundlich吸附等温方程的拟合结果见图10，方程参数见表2。由表2可见：Langmuir吸附等温方程比Freundlich吸附等温方程更适合描述n-HAP对Pb²⁺的吸附热力学行为；Pb²⁺在n-HAP上的吸附符合单分子层吸附形式，该过程属于物理吸附与化学吸附并存的物理运动过程^[17]。用Freundlich吸附等温方程进行描述时，决定性系数为0.866 1， n 为3.627 4（介于1~10），表明n-HAP对Pb²⁺的吸附是优惠吸附，

n-HAP对Pb²⁺的吸附具有选择性^[18]。

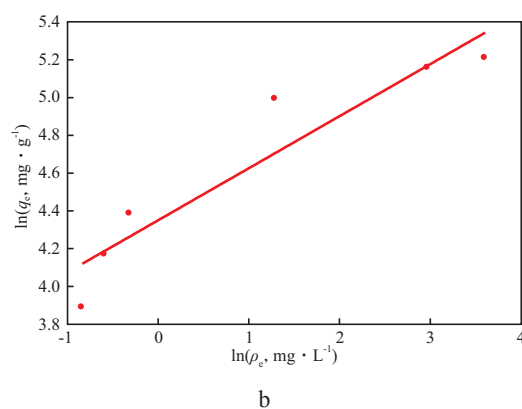
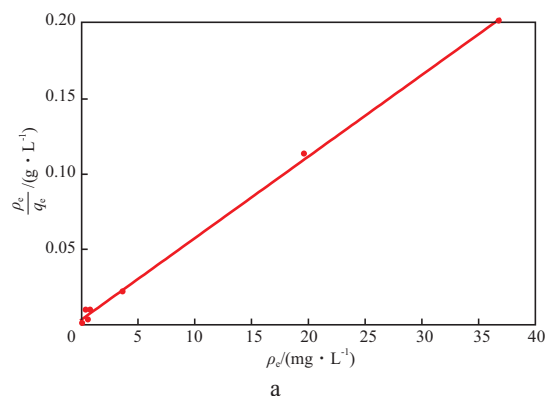


图10 n-HAP吸附Pb²⁺的Langmuir (a) 和 Freundlich (b) 吸附等温方程的拟合结果

表2 n-HAP吸附Pb²⁺的Langmuir和Freundlich吸附等温方程参数

Langmuir吸附等温方程			Freundlich吸附等温方程		
$q_{\text{sat}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	决定性系数	n	k_F	决定性系数
184.162 1	1.81	0.998 0	3.627 4	77.500 9	0.866 1

3 结论

a) 采用溶胶-凝胶法制备了n-HAP，分别通过FTIR、XRD、气体吸附仪等方法对n-HAP的物相及微观结构进行了表征。所制备的n-HAP粒径为24.39 nm，比表面积为53.50 m²/g，孔体积为0.32 cm³/g。

b) n-HAP对模拟含Pb²⁺废水中Pb²⁺的吸附是包含离子交换的吸热过程。随吸附时间、吸附温度和溶液pH（小于6.5的实验范围）的增加， η 增大；随初始Pb²⁺质量浓度增大， η 减小。

c) n-HAP对Pb²⁺的吸附较符合准二级吸附动力学方程，颗粒内扩散过程是吸附速率的控制步骤，但不是唯一的控制步骤，颗粒内扩散方程只能用来描述Pb²⁺在n-HAP内部的吸附过程。

d) Langmuir吸附等温方程比Freundlich吸附等温方程更适合描述n-HAP对Pb²⁺的吸附热力学行为，Pb²⁺在n-HAP上的吸附符合单分子层吸附形式，n-HAP对Pb²⁺的吸附具有选择性。

参 考 文 献

- [1] 韩春鹏, 李仲谨, 杨威, 等. β -环糊精聚合物微球吸附Pb²⁺的动力学研究[J]. 化工环保, 2011, 30(6): 487-491.
- [2] Bailey E S, Olin T J, Bricka R M, et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals[J]. Water Res, 1999, 33: 2469-2479.
- [3] Mohan D, Singh K P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste[J]. Water

- Res, 2002, 36: 2304 – 2318.
- [4] 唐艳葵, 韦科陆, 童张法, 等. 微波改性铅-铝柱撑膨润土对水中Cr(VI)的吸附[J]. 化工环保, 2011, 31(1): 1 – 4.
- [5] 冯启明, 周玉栋, 周开灿. 非金属矿产与环境保护[J]. 矿产资源利用, 1996(11): 31 – 35.
- [6] Maria France Brigatti. Sepiolite and industrial waste water purification removal of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions[J]. Appl Clay Sci, 1996(11): 43 – 54.
- [7] 秦海燕, 张立娟, 孙家寿. 铁交联累托石处理含锌废水的试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(11): 35 – 38.
- [8] 陈国安. 沸石处理重金属离子废水的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2001(6): 17 – 19.
- [9] 刘羽, 彭明生. 磷灰石在废水治理中的应用[J]. 安全与环境学报, 2001, 1(1): 9 – 12.
- [10] 孙卫玲, 倪晋仁. 泥沙吸附重金属研究中的若干关键问题[J]. 泥沙研究, 2002(6): 53 – 59.
- [11] 丁世敏, 封享华, 汪玉庭, 等. 交联壳聚糖多孔微球对染料的吸附平衡及吸附动力学分析[J]. 分析科学学报, 2005, 21(2): 127 – 130.
- [12] Yang Xiaoyan, Ai Duri Bushra. Kinetic modeling of liquid phase adsorption of reactive dyes on activated carbon[J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 287: 25 – 34.
- [13] Yeddou N, Bensmaili A. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture[J]. Desalination, 2005, 185: 499 – 508.
- [14] Ho Y S, McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood[J]. Trans Ins Chem Eng, 1998, 76: 183 – 191.
- [15] Chang Min Yun, Juang Ruey Shin. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. J Colloid Interf Sci, 2004, 278(1): 18 – 25.
- [16] Mamdouh M N. Intraparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch[J]. Water Sci Technol, 1999, 40(7): 133 – 139.
- [17] 徐啸, 刘伯羽, 邓正栋. 活性炭吸附重金属离子的影响因素分析[J]. 能源环境保护, 2010, 24(2): 48 – 50.
- [18] 李明愉, 曾庆轩, 冯长根, 等. 离子交换纤维吸附儿茶素的热力学[J]. 化工学报, 2005, 56(7): 1164 – 1167.

(编辑 祖国红)

· 专利文摘 ·

一种降低蒸氨废水中 CN^- 含量的工艺

该发明涉及焦化行业含氨废水脱氨技术领域, 具体涉及一种降低蒸氨废水中 CN^- 含量的工艺。特征在于, 该工艺在蒸氨塔第10至第16块塔盘处加入碱液, 原料氨水与碱液反应后自流进入下一层塔盘继续蒸馏, 蒸氨废水由蒸氨塔下部流出。所述的蒸氨塔中部设有断塔盘, 所述的蒸氨塔断塔盘用以截断其上部的蒸氨水溢流至其下部的塔盘上, 碱液入口位于断塔盘侧部上方。与现有技术相比, 该发明的有益效果是: 该工艺在保证蒸氨废水 $\rho(NH_3-N)$ 合格的前提下, 大幅度降低了 CN^- 含量, 为焦化厂废水达标排放提供了有利保证。/ CN102311150A, 2012 – 01 – 11

一种实现高氨氮废水短程硝化的方法

该发明公开了一种实现高氨氮废水短程硝化的方法, 包括亚硝化优势菌群的培养和以该菌群作为接种物进行含氨废水处理。取培养的亚硝化优势菌群按照投加后污泥浓度为800 ~ 2 000 mg/L投加

到曝气反应器中处理含氨废水, 处理条件为: 温度18 ~ 40 °C, 溶解氧质量浓度0.1 ~ 3.0 mg/L, pH 7 ~ 9。该发明方法采用独特的亚硝化优势菌群培养方法, 可以获得稳定高效的含氨氮废水处理效果, 解决了短程硝化在实际应用中遇到的不稳定的难题。/ CN102311166A, 2012 – 01 – 11

加工高酸原油产生废水的处理方法

该发明涉及一种加工高酸原油产生废水的处理方法, 采用隔油—破乳—溶气气浮—电解催化氧化—生物膜移动床反应器—过滤组合工艺, 处理高酸原油炼制过程中的电脱盐废水。采用该发明提出的方法可使高酸原油加工过程中的其他废水, 如含油废水、含盐废水等的处理过程不再受到高酸原油废水的影响, 对最终废水处理场的隔油、浮选、生化以及深度处理单元的稳定运行带来益处, 从而解决了目前加工高酸原油废水不能达标的问题, 并为废水回用提供了良好基础。/ CN102311204A, 2012 – 01 – 11