

缺钙型羟基磷灰石对溶液中氟离子的吸附作用研究

李玲,朱志良*,仇雁翎,张华,赵建夫

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,长江水环境教育部重点实验室,上海 200092)

摘要:利用一种含磷废水处理副产物——缺钙型羟基磷灰石(d-HAp)作为吸附剂,研究了其对氟离子的去除分离性能,探讨了溶液 pH 值、d-HAp 投加量、共存钙镁离子及氯离子等因素对吸附作用的影响。结果表明,该缺钙型羟基磷灰石能够在较宽的 pH 范围(4~7)内有效吸附氟离子,并保持 85% 以上的去除率。高达 200 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子及 Cl^- 离子的存在并未对氟离子的吸附产生明显影响,可适用于广大高氟水地区。该缺钙型羟基磷灰石对氟离子的吸附动力学符合 Lagergren 拟二级反应动力学方程,吸附速率快。吸附氟离子的过程可用 Langmuir 吸附等温模型描述,静态吸附容量可达 $26.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在实验条件下的吸附体系中,吸附机制主要为离子交换作用。

关键词:缺钙型羟基磷灰石;氟离子;吸附;离子交换

中图分类号:X520.5 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)06-4554-06

Adsorption of Fluoride Ions on a Ca-deficient Hydroxyapatite

LI Ling, ZHU Zhi-liang, QIU Yan-ling, ZHANG Hua, ZHAO Jian-fu

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A Ca-deficient hydroxyapatite (d-HAp) from the by-product of phosphate wastewater treatment has been used to remove fluoride ions. The effects of pH, coexistent calcium and magnesium ions, and chloride ions on the adsorption efficiency were investigated for the system. The results showed that d-HAp adsorbed F^- efficiently within a wide pH range (4-7), and the defluoridation capacity of d-HAp remained 85%. There was no significant effect on removal of fluoride ions with addition of up to 200 times as high a concentration of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Cl^- , so it suggested that d-HAp was applicable to high fluoride area. The adsorption kinetics can be described by Pseudo-second-order reaction model and the correlation coefficient R^2 was 0.999 0. It was also found that the adsorption of F^- on d-HAp followed the Langmuir model. The maximal static adsorption capacity was calculated as $26.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. It also suggested that ion exchange was the main mechanism during this adsorptive process.

Key words: Ca-deficient hydroxyapatite(d-HAp); fluoride ion; adsorption; ion-exchange

氟是人体及动物体必需的微量元素之一。饮用水中的氟离子对于人类的健康具有双重作用。超过 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含氟水会导致氟斑牙、骨病,且导致磷代谢紊乱^[1]。世界各地高氟地下水分布很广泛,其主要来源是含水层中原生矿物中氟的风化、溶解、淋滤,在多因素的作用下,不断地迁移和富集。不断扩大的工业生产及农业活动也导致环境氟污染日趋严重^[2]。如非洲北部的某些地区地下水中氟含量达到 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3],我国甘肃地区则达到 $3 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

近年来,反渗透、电渗析、Donnan 渗析、离子交换、石灰石反应器及活性氧化铝柱^[4,5]都被用来分离水中的氟离子。但目前较为常用的除氟方法仍然为沉淀法和吸附法。应用沉淀法时即使投加了大量的钙离子,水中氟离子的浓度依然大于 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。并且,处理后污水的 pH 值相对较高,这又给过量药剂的去除增加了难度^[3]。离子交换、电渗析和生物膜可以有效地将氟离子去除到较低的浓度,缺点是

成本较高,并且对于树脂或生物膜则需要不断地再生及清洗^[4]。

寻求开发廉价、高性能的的吸附剂成为了近年来研究的热点,如活性 TiO_2 ^[2]、漂白土壤^[6]、高岭石^[7]、沸石^[8]、改性铁镁结核^[9]、Bio-F 生物吸附剂^[10],各种含碳物质如活性炭、炭黑、焦炭^[11]、稀土金属氧化物^[12]、活性氧化铝^[13,14]等都被应用于研究对氟离子的吸附分离作用。如何变废为宝,寻求具有高效吸附性能的廉价吸附剂是近年来该领域的重要发展方向之一。

羟基磷灰石[Hydroxyapatite, HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]由于其相对较高的吸附容量、优良的生物相容性、碱性及中性环境下较低的溶解度、稳定性及低廉的价格而引起人们的广泛关注,但到目前为止,

收稿日期:2009-07-29;修订日期:2009-08-27

基金项目:国家科技支撑计划项目(2006BAJ04A07);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-002)

作者简介:李玲(1984~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境化学与化工, E-mail: liling19841217@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zzl@tongji.edu.cn

对于羟基磷灰石吸附氟离子的研究报道较少,且仅仅局限于人工合成的羟基磷灰石. 本实验利用日本化学工业株式会社含磷废水处理副产物(一种缺钙型羟基磷灰石 d-HAp)作为吸附剂,研究其对氟离子的去除性能,并探讨了苦咸水中含量较多的氯离子、钙镁离子等对吸附过程的影响,并对除氟机制进行了初步探讨,以期通过以废治废,为探索含氟水的高效治理提供一种新的途径.

1 材料与方法

1.1 实验仪器及试剂

仪器:pHS-3C 型 pH 计(上海雷磁仪器厂);氟离子选择电极及参比电极(上海雷磁仪器厂);FA2400N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司);X 射线衍射仪(D8 ADVANCE,德国布鲁克公司);扫描电镜(JSM EMP-800,JEOL,TOKO,日本).

吸附剂:缺钙型羟基磷灰石(d-HAp),来源于日本化学工业株式会社含磷废水处理副产物^[15],P/Ca 摩尔比为 0.65~0.825,磷含量为 19.2%~19.8%. 经 60℃ 干燥,研磨,过 100 目筛,制成粉状吸附剂备用.

NaF、NaOH、HCl、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、NaCl 均为分析纯试剂,购自上海国药集团化学试剂有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 d-HAp 零点电荷的测定

在一系列 100 mL 具塞玻璃瓶中,放入 40 mL 去离子水(或待测溶液),用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 或 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 调节得到 pH 范围在 2~10 的系列溶液,定容到 50 mL,平衡 2 h 后,测 pH 值,记作 pH_i. 已知量的 d-HAp 加入到每个瓶子,然后用 N₂ 吹脱 3~5 min,再经过间歇振荡 72 h 到平衡,测上清液 pH 值,记作 pH_f,作 pH_i-pH_f 与 pH_i 关系图,其中 pH_i-pH_f=0 即为等电点. 表明在这个 pH 下,吸附质不释放净的 H⁺ 或者 OH⁻.

实验结果均为 3 次平行结果的平均值.

1.2.2 吸附等温实验

分别移取预先配制的 F⁻ 离子浓度为 3、5、10、20、30、40、50 mg·L⁻¹ 的溶液 100 mL 于 250 mL 具塞锥形瓶中,每个瓶中加入 0.10 g d-HAp 粉状吸附剂,室温下振荡 5 h,用醋酸纤维微孔滤膜(孔径为 0.45 μm)过滤,用氟离子选择电极法测定平衡溶液中 F⁻ 的浓度,分别计算对氟离子的吸附量.

1.3 吸附动力学实验

称取多份 0.10 g 吸附剂 d-HAp,分别加入一系列 250 mL 锥形瓶中,加入含 F⁻ 离子浓度为 5 mg·L⁻¹ 的溶液 100 mL. 室温下振荡,间隔一定时间分别取样,用醋酸纤维微孔滤膜过滤,测定平衡溶液中 F⁻ 的浓度,计算不同时间吸附剂对其的去除率.

2 结果与讨论

2.1 羟基磷灰石的表征

实验所用的羟基磷灰石(d-HAp) XRD 分析结果如图 1 所示. 图 1 表明,吸附剂的晶相与 HAp 标准物质(JCPDS:89-4405)一致,为单斜晶体,符合缺钙型羟基磷灰石[Ca₅(PO₄)₃(OH)]的特征峰. 羟基磷灰石的形貌如图 2 所示. 通过对其进行 SEM 分析可知,羟基磷灰石主要是球状的团聚体,平均直径为 5 μm.

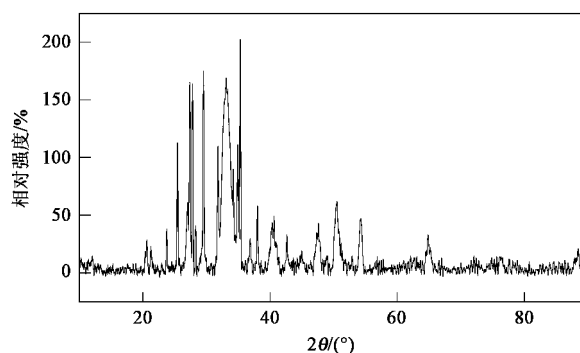


图 1 缺钙型羟基磷灰石的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern for the Ca-deficient HAp (d-HAp)

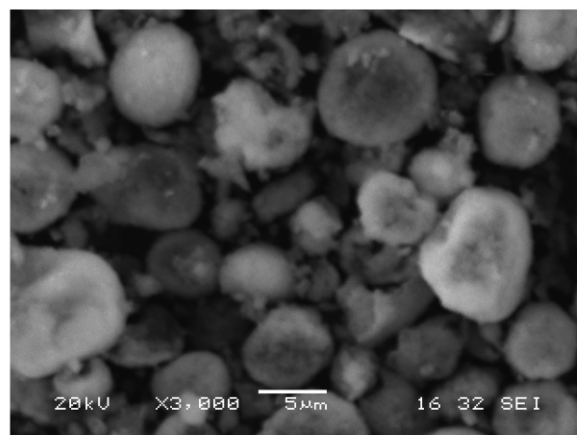


图 2 缺钙型羟基磷灰石的 SEM 图

Fig. 2 SEM photographs of the Ca-deficient HAp (d-HAp)

2.2 溶液 pH 对 d-HAp 吸附氟离子的影响

由于羟基磷灰石的表面电荷与溶液 pH 值变化密切相关,因此,溶液 pH 值是影响其吸附作用的关键因素.

键因素之一. 实验所用 d-HAp 的 $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ 与 pH_i 关系如图 3 所示, 从中可知 d-HAp 的零点电荷值为 6.8. 图 3 还表明 d-HAp 有一定的缓冲能力, 在溶液 pH 3~10 范围内, 可以将水溶液的 pH 缓冲到 pH_{pzc} 6.8 左右. 当溶液中初始的 pH 值较低时, d-HAp 通过表面带负电及中性基团的质子化作用消耗溶液中的 H^+ , 使得溶液 pH 值升高; 而在溶液初始 pH 较高时, OH^- 的消耗则是通过羟基磷灰石表面正电荷的脱质子化作用, 从而导致最终 pH 的下降^[16].

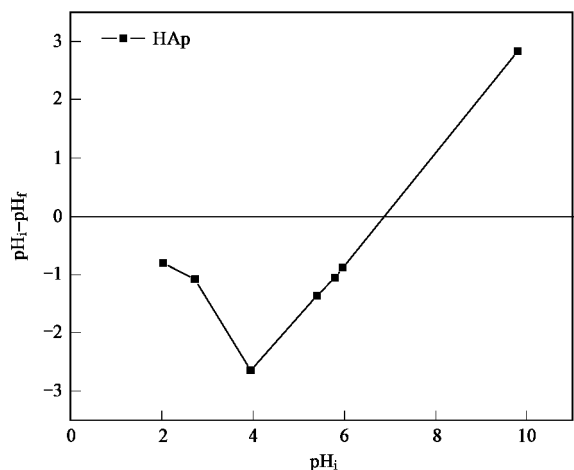


图 3 d-HAp 在溶液中 pH 对其 $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ 的影响

Fig. 3 pH changes of the d-HAp as a function of pH_i

图 4 为溶液 pH 对羟基磷灰石吸附氟离子的影响曲线. 由图 4 可知, 羟基磷灰石在酸性及碱性较强的时候对氟离子的去除率较低, 当 pH 为 4~7 时, 去除率可达到 85% 以上. 这可能是由于: 当碱性较强时 ($\text{pH} > 7$), 羟基磷灰石表面呈负电荷 (溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$), 对氟离子的静电排斥作用较强, 使得羟基

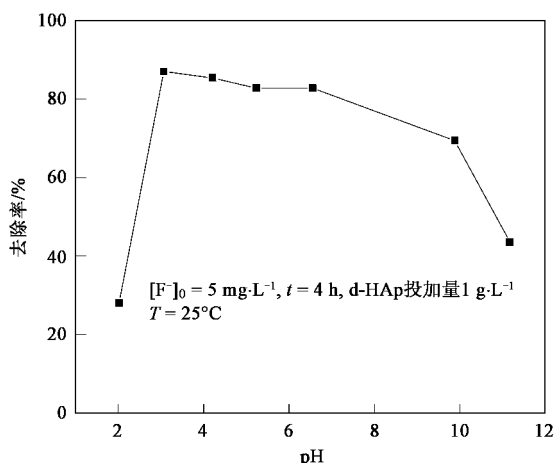
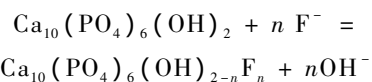


图 4 溶液 pH 对 d-HAp 吸附氟离子的影响

Fig. 4 Effect of pH on removal of fluoride ion

磷灰石对氟离子的吸附作用大大减弱; 当在较低 pH 值时, 溶液中存在着大量的 H^+ , 可与氟离子形成较难电离的 HF, 降低了溶液中游离的氟离子浓度, 使得其吸附效率较低.

目前认为羟基磷灰石吸附氟离子机制主要为: 通过离子交换作用, 羟基磷灰石表面的 PO_4^{3-} 与 OH^- 可被某些阴离子替换. 在含氟溶液中, 氟离子首先吸附到羟基磷灰石表面, 继而与其表面的 OH^- 基团交换^[3].



本实验中吸附后溶液的 pH 有所升高, 也从一定程度上佐证了上述机制的合理性.

2.3 d-HAp 投加量对其吸附氟离子的影响

图 5 所示为 d-HAp 投加量的改变对其吸附氟离子的影响.

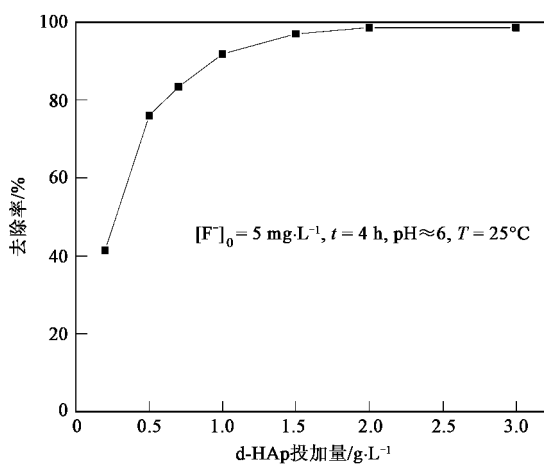


图 5 d-HAp 投加量对其吸附氟离子的影响

Fig. 5 Effect of dosage of d-HAp on removal of fluoride ion

由图 5 可知, 随着 d-HAp 投加量的增加, 氟离子的去除率明显增加, 当投加量达到 $3\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 去除率接近 100%. 当投加量为 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 去除率达到了 87%, 水中残留氟离子浓度 $< 1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到了饮用水控制标准 ($< 1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的要求, 从降低成本和实际应用角度考虑, 后续实验中选择 d-HAp 投加量为 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6.

2.4 吸附动力学

在氟离子初始质量浓度为 $5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 羟基磷灰石投加量 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6, 温度为 25°C , 进行了吸附时间影响实验, 结果见图 6. 可以看出, 在最初 10 min 时, 羟基磷灰石对氟离子的吸附速率非常快, 去除率可达 50%, 继而随着时间的增加缓慢增加,

当振荡时间 >4 h 时, 已达到平衡状态. 因此确定其平衡时间为 4 h.

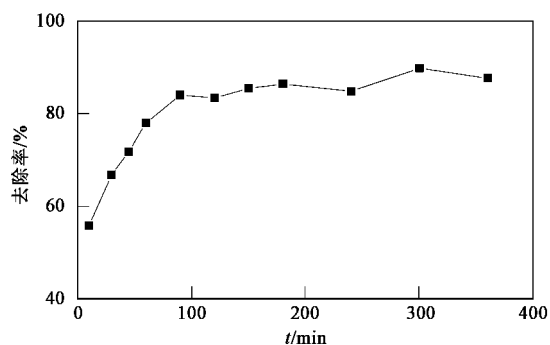


图 6 d-HAp 对氟离子的吸附动力学曲线

Fig. 6 Effect of contact time on the adsorption of fluoride ion

d-HAp 对氟离子的吸附动力学可以使用 Lagergren 拟一级速率方程式进行拟合, 结果如图 7, 其速率方程式可表示如下^[17]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - K_{ad}t/2.303$$

式中 t 为吸附时间, min; q_t 和 q_e 分别为吸附时间 t 和吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_{ad} 为一级吸附速率常数, min^{-1} .

图 7 为 $\lg(q_e - q_t) - t$ 图, 其速率方程式为 $\lg(q_e - q_t) = 0.1920 - 0.0058t$, 线性相关系数 R^2 为 0.9270, 经计算可得一级吸附速率常数为 $1.34 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

但是, 在许多情况下, Lagergren 拟二级速率方程能够更好地描述吸附动力学过程. 因此, 将吸附实验数据按照 Lagergren 拟二级速率方程式进行拟合, 可以求出氟离子在 d-HAp 吸附剂上的吸附速率常

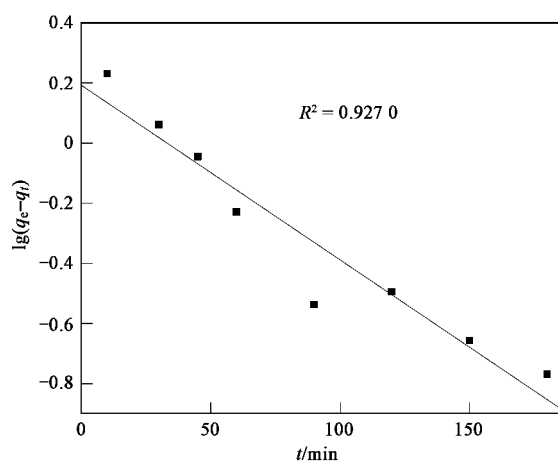


图 7 Lagergren 一级速率拟合曲线

Fig. 7 Pseudo-1st-order plot for the adsorption of F^- on the d-HAp

数. Lagergren 拟二级速率方程表示如下^[18]:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e$$

式中 t 为吸附时间, min; q_t 和 q_e 分别为吸附时间 t 和吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 为二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$.

作 $t/q_t - t$ 图, 得到一条直线, 见图 8, 其速率方程式为 $t/q_t = 0.2264t + 1.5161$, 线性相关系数为 0.9990, 由直线的截距可以求出吸附速率常数 k_2 为 $3.38 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$. 由此可见, Lagergren 拟二级速率方程比拟一级速率方程能更好地描述 d-HAp 对氟离子的吸附过程.

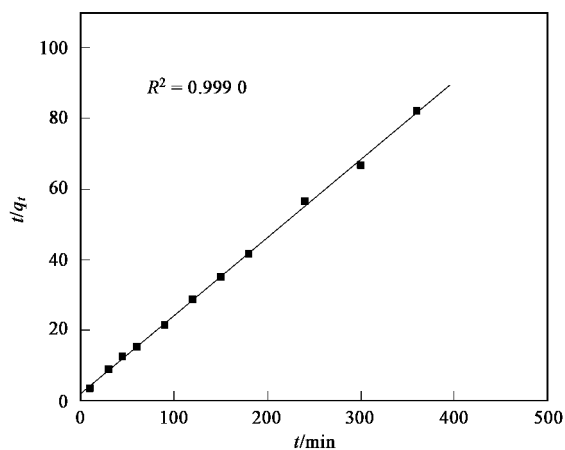


图 8 Lagergren 二级速率拟合曲线

Fig. 8 Pseudo-2nd-order plot for the adsorption of F^- on the d-HAp

2.5 吸附等温线

描述水溶液中吸附过程等温线通常用 Langmuir 吸附模型或 Freundlich 吸附模型^[17,19].

Langmuir 方程式表示如下:

$$c_e/Q_e = 1/X_m K + c_e/X_m$$

Freundlich 方程式表示如下:

$$\lg Q_e = \lg K_f + 1/n (\lg c_e)$$

式中 c_e 为平衡质量浓度, mg/L ; Q_e 为平衡时吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K 为吸附平衡常数, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; X_m 为最大吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_f, n 为经验常数.

分别采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对 d-HAp 对氟离子的静态等温吸附曲线进行拟合, 结果如图 9、10 所示, 其静态等温吸附模型用 Langmuir 方程描述更为符合, 相关系数 $R^2 > 0.98$, 说明 d-HAp 对氟离子的吸附曲线在氟离子初始质量浓度为 3 ~ 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 初始 pH = 6 时呈现良好的线性关系, d-HAp 对氟离子的吸附具有单分子层化学吸附

的特征,饱和吸附容量为 $26.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

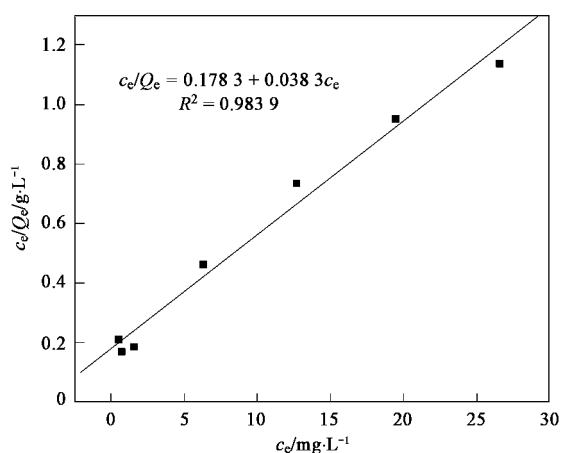


图9 Langmuir 吸附等温线

Fig. 9 Langmuir isotherm for the adsorption of F^- ion on the d-HAp

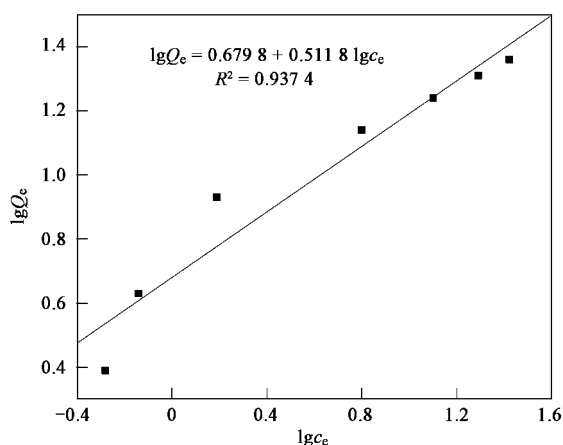


图10 Freundlich 吸附等温线

Fig. 10 Freundlich isotherm for the adsorption of F^- ion on the d-HAp

2.6 共存离子对 d-HAp 吸附氟离子的影响

当多种离子存在于吸附体系中时,吸附剂表面可能发生吸附质之间的竞争吸附作用.实际工业废水及苦咸水中往往含有大量的盐类,为了探讨不同含盐量的含氟水溶液体系的脱氟效果,在本实验中分别用常见的成垢离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及氯离子 Cl^- 作为共存离子,研究了共存离子对 d-HAp 吸附氟离子的影响,结果如图 11、12 所示.

由图 11、12 可知,随着 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子及 Cl^- 离子浓度的增加,高达 200 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子及 Cl^- 离子的存在条件下,实验中所用的 d-HAp 对氟离子的去除效率未产生明显影响.原因可能是:

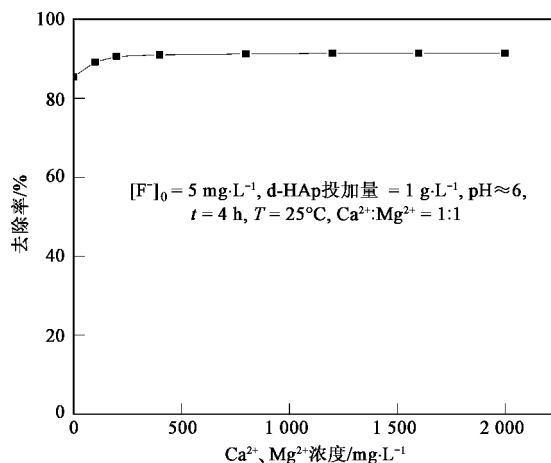


图11 共存 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度变化对氟离子吸附的影响

Fig. 11 Effect of coexisting cations (Ca^{2+} and Mg^{2+}) on F^- adsorption

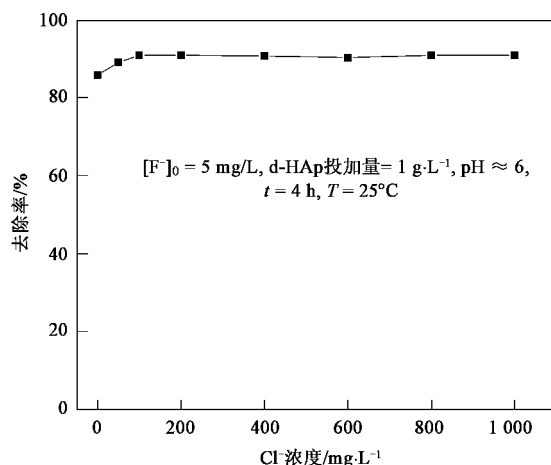


图12 Cl^- 浓度变化对氟离子吸附的影响

Fig. 12 Effect of Cl^- on F^- adsorption

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子本身具有能与 F^- 离子形成 CaF_2 、 MgF_2 难溶物的趋势,所以有利于 F^- 离子的去除,而实验所用羟基磷灰石自身已经具有对 F^- 离子的很好去除能力,所以共存的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子不会削弱吸附剂对 F^- 离子的去除能力;对于共存 Cl^- 离子的影响,由于氯离子不会与羟基磷灰石中金属离子形成难溶物,通常也不与羟基磷灰石中的阴离子产生离子交换作用,所以也不对吸附剂去除氟离子产生明显的影响.可见,缺钙型羟基磷灰石作为除氟吸附剂对于广大高氟水地区有着较强的适应性.

3 结论

(1) 缺钙型羟基磷灰石 d-HAp 在较广的 pH 值

(pH 为 4~7) 范围内能有效吸附分离水溶液中氟离子, 高达 200 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子及 Cl^- 离子的存在未对氟离子的吸附产生显著影响。

(2) 该 d-HAp 对氟离子的吸附动力学符合 Lagergren 拟二级反应方程, 吸附过程可以用 Langmuir 等温吸附模型描述, 最大吸附容量为 $26.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在实验条件下的吸附体系中, 吸附机制主要为离子交换作用。

参考文献:

- [1] Sundaram C S, Viswanathan N, Meenakshi S. Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **155**:206-215.
- [2] 李永华, 王五一, 侯少范. 我国地方性氟中毒病区环境氟的安全阈值 [J]. *环境科学*, 2002, **23**(4):118-122.
- [3] Fan X, Parker D J, Smith M D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials [J]. *Water Res*, 2003, **37**: 4929-4937.
- [4] Amor Z, Malki S, Taky M, *et al.* Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis [J]. *Desalination*, 1998, **120**:263-271.
- [5] Hichour M, Persin F, Molenat J, *et al.* Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion-exchange membranes [J]. *Desalination*, 1999, **122**:53-62.
- [6] Mahramanlioglu M, Kizilcikli I, Bicer I O. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth [J]. *J Fluorine Chem*, 2002, **115**:41-47.
- [7] Weerasooriya R, Wickramaratne H U S, Dharmagunawardhane H A. Surface complexation modeling of fluoride adsorption onto kaolinite [J]. *Colloids Surf A*, 1998, **144**:267-273.
- [8] Onyango M S, Kojima Y, Aoyi O, *et al.* Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9 [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, **279**:341-350.
- [9] 郭华明, 刘琼. 改性铁锰结核对水中氟离子的吸附作用研究 [J]. *安全与环境学报*, 2008, **8**(2):26-30.
- [10] 朱迟, 赵元良, 袁恒, 等. 新型饮用水除氟材料 Bio-F 的除氟特性和比较研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(4):1036-1042.
- [11] Abe I, Iwasaki S, Tokimoto T, *et al.* Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, **275**:35-39.
- [12] Raichur A M, Basu M J. Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides [J]. *Sep Purif Technol*, 2001, **24**:121-127.
- [13] Tang Y L, Guan X H, Su T Z, *et al.* Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions [J]. *Colloids Surf A*, 2009, **337**:33-38.
- [14] Ayoob S, Gupta A K. Performance evaluations of alumina cement granules in removing fluoride from natural and synthetic waters [J]. *Chem Eng J*, 2009, **150**:485-491.
- [15] 青木绿朗, 道恒甫. 排水的脱磷方法 [P]. 中国专利: CN 1741967A, 2006-03-01.
- [16] Smiciklas I, Dimovic S, Plecas I, *et al.* Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite [J]. *Water Res*, 2006, **40**: 2267-2274.
- [17] Zhu Z L, Ma H M, Zhang R H, *et al.* Removal of cadmium using MnO_2 loaded D301 resin [J]. *J Environ Sci*, 2007, **19**: 652-656.
- [18] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption process [J]. *Process Biochem*, 1999, **34**:451-465.
- [19] Huang Y H, Hsueh C L, Cheng H P, *et al.* Thermodynamics and kinetics of adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ onto waste iron oxide [J]. *J Hazard Mater*, 2007, **144**(1-2):406-411.