

羟基磷灰石的电化学制备及其除氟性*

马明明, 崔淑慧

西安工程大学环境与化工学院, 陕西 西安 710048

摘要: 采用清洁简便的多扫描循环伏安法制备出羟基磷灰石(HAP), 利用X射线衍射仪与红外光谱仪分析了合成的中间产物二水磷酸氢钙(DCPD)、最终产物HAP的晶面结构与官能团。扫描电镜显示HAP的表面形貌呈现分散性较好的棒状结构。同时, 以水中F⁻为吸附对象, 研究了水中条件参数如pH、温度、阴离子含量等对所合成HAP吸附F⁻容量的影响。结果表明, 在pH为3~6的范围内, HAP对F⁻的吸附量随pH升高逐渐增大, 并在pH为6时达到最大; pH在6~10的范围内, HAP对F⁻的吸附量随pH升高逐渐下降。水中可能共存的阴离子如Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻, 不干扰HAP对F⁻的吸附。在15~55 °C的温度范围内, 温度升高, HAP吸附容量增加, 并在55 °C时达到8.36 mg/g的最大吸附量, 高于文献中同类材料的吸附量; 经过4次吸附-脱附试验, HAP对模拟废水中F⁻的去除效果依然符合国家标准。此外, HAP对F⁻的吸附是一熵增、吸热的自发过程, 符合Langmuir-Freundlich、Dubinin-Radushkevich两种吸附等温模型, 并遵循颗粒内扩散的动力学反应机制。

关键词: 二水磷酸氢钙; 羟基磷灰石; 多扫描循环伏安法; 氟离子; 去除率

中图分类号: O69 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2024)03-0119-09

Electrochemical preparation of hydroxyapatite and its removal of fluorine ions

MA Mingming, CUI Shuhui

College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China

Abstract: In this paper, hydroxyapatite (HAP) was synthesized by clean and simple multi-scan cycle voltammetry. The crystal structure and functional group of intermediate products calcium hydrogen phosphate dihydrate (DCPD) and hydroxyapatite (HAP) were characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. Scanning electron microscope showed that the surface of HAP was a rod-like structure with good dispersion. Taking fluorine ions in water as adsorption objects, the effects of the parameters such as pH, possible coexistence anions and temperature on the adsorption capacity of synthesized HAP were studied. The results showed that in the range of pH of 3-6, the adsorption capacity of HAP to fluorine ions gradually increased with the increase of pH and reached the maximum when the pH was 6; in the range of pH of 6-10, and the adsorption of HAP to fluorine ions gradually decreased with the increase of pH. Anions that may coexist in water, such as Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, did not interfere with HAP adsorption of fluorine ions. In the range of temperature of 15-55 °C, the adsorption capacity of HAP increased with the temperature increase, and reached the maxum of 8.36 mg/g at 55 °C, which was higher than the similar materials reported. After 4 times of adsorption-desorption experiments, the removal effect of HAP on fluoride ions in simulated wastewater was still in line with the national standard. In addition, the adsorption of fluorine ions by HAP was a spontaneous process of entropy increase and heat absorption, which conformed to the adsorption isothermal

* 收稿日期: 2023-08-30

录用日期: 2023-12-04

网络首发日期: 2024-01-08

基金项目: 西安市科技计划项目(22NYFF051)

作者简介: 马明明(1969年生), 女; 研究方向: 功能材料绿色制备及应用; E-mail: 19961001@xpu.edu.cn

models of Langmuir-Freundlich and Dubinin-Radushkevich, and followed the kinetic reaction mechanism of intra particle diffusion.

Key words: calcium hydrogen phosphate dihydrate; hydroxyapatite; multi-scan cyclic voltammetry; fluoride ion; removal efficient

适当的氟含量摄入对人体健康具有重要的意义(张继凯等, 2005; 张强国等, 2005; 张小磊等, 2006)。然而, 过量的氟离子排放到环境中就会对环境水体及动植物等产生威胁(Singh et al., 2017; 何令令等, 2020)。为保证环境水体及公众用水安全, 防止过量氟进入人体造成较大健康安全隐患, 我国和世界卫生组织都对环境污染废水中的氟含量进行了严格规定。因此, 选择简便、清洁和成本低廉的去除 F 方法以满足环保需求十分必要。

国内外去除 F 方法主要有化学沉淀法(王飞, 2019)、离子交换法(吴承慧等, 2019)、膜分离法(Singh et al., 2013; Liu et al., 2016)、电渗析法(蒋雯雯等, 2021)、吸附法(何瑞敏, 2018)等。由于吸附法廉价、操作方便、再生利用性好、对低浓度污染物去除率高, 因此在含氟离子废水的去除中受到众多学者关注。

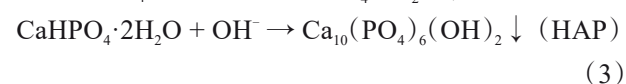
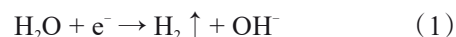
目前, 吸附除氟法中常用的吸附材料主要有氧化铝(宋宝城, 2019)、活性炭(崔灵周等, 2020)、天然矿物(Díaz et al., 2019; Sha et al., 2023)和羟基磷灰石(Li et al., 2021)等。其中羟基磷灰石 [HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]除了生物相容性好, 二次污染小, 最重要的是其结构内 6 个 PO_4^{3-} 四面体与其共角顶或共面的 Ca^{2+} 连接起来可形成结构性通道网络(Omelon et al., 2008), 使得 HAP 的结构稳定性和比表面积优于其他材料。这是由于 HAP 结构中沿六方轴存在一个“隧道”, 占据的离子易被其他离子替换, 其中 Ca^{2+} 易被 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子置换; 而 OH^- 位于通道之中, 使 HAP 形成了类似“离子交换柱”的结构, 可使溶液中的 F^- 通过吸附和离子交换作用快速被去除, 因此 HAP 被广泛应用于去除废水中 F^- (Methad et al., 2017; Sairam et al., 2008)。

HAP 的制备方法分为化学合成法与电化合成法。化学合成法合成过程中 HAP 晶粒易发生团聚现象(赵佳昕, 2022)、粒径均匀性差(郭佳丽等, 2016), 导致对氟离子的吸附容量相对较小(郑搏英等, 2022)。电化合成法简便、经济, 且环境污染小, 符合当今世界绿色生态的低碳环境意识, 逐渐在 HAP 的合成中被应用, 特别是两电极的电沉积方法在制备具有优良力学和生物性能的 HAP

复合涂层材料中应用较多(左友松等, 2003; Hu et al., 2003; 刘榕芳等, 2004a; 刘榕芳等, 2004b; Xiao et al., 2005; 亚斯曼·胡西塔尔等, 2016)。这主要是由于电合成方法具有以下优势: ① 通过控制电流、电压、温度等实验参数的简便操作, 即能精确控制 HAP 在基体表面的厚度、表面结构和孔隙率等, 从而获得优良性能的 HAP; ② 电沉积方法是非线性过程, 可以避免 HAP 与基体之间的残余应力, 使 HAP 与基体结合力增强; ③ 电合成方法成本低廉、操作工艺简单, 且清洁绿色环保(曾永香等, 2016)。然而, 两电极系统中的溶液电阻对合成产物影响较大, 实际应用价值有限, 因此有必要开发除氟性 HAP 的其他电合成方法。

循环伏安法是在经典三电极系统下, 通过在一定扫描电压范围内的正向和反向扫描, 就可以达到消除溶液电阻所产生的浓差极化现象(李丹丹, 2020)的目的, 从而获取所需产物, 因此具有制备简单、产物纯度高的优点。选用多扫循环伏安法制备羟基磷灰石, 阴极是工作电极, 一旦反向扫描含 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 的支持电解质时, 工作电极表面会发生电解 H_2O 的还原反应, 产生的 OH^- 会与溶液中的 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 相结合, 形成磷酸钙盐前驱体沉积于工作电极表面, 此时工作电极附近的 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 浓度会下降; 而当进行下一圈的正向扫描时, 溶液的 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 会经扩散后补充到工作电极周围达到新的浓度平衡, 使得沉淀反应可持续进行。在工作电极表面沉积的磷酸钙盐前驱体, 经过后处理如碱液浸渍、水蒸气处理或水热处理, 可使其转化为 HAP。

鉴于此, 本文采用多扫循环伏安法, 电解水产生的氢氧根离子 OH^- 与支持电解质中 Ca^{2+} 及 PO_4^{3-} 在铜片表面反应生成羟基磷灰石(HAP)的前驱体二水磷酸氢钙(DCPD)[其反应方程式见反应式(1)和反应式(2)]; 继而通过碱化处理铜片表面沉积的二水磷酸氢钙(DCPD), 得到羟基磷灰石(HAP), 反应方程见反应式(3)。



同时, 采用X-射线粉末衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(IR)和扫描电子显微镜(SEM)对所合成中间产物DCPD和最终产物HAP的晶体结构、官能团和表面形貌分别进行了表征分析, 同时研究了合成HAP去除废水中F的吸附机制及去除效率。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

四水硝酸钙、磷酸二氢铵、无水乙酸钠、三水乙酸钠、氟化钠购自天津市大茂化学试剂厂; 硝酸钠、无水硫酸钠、无水碳酸钠购自天津市科密欧化学试剂有限公司; 六水氯化镁购自天津市致远化学试剂有限公司; 无水氯化钙购自北京奥博星星生物责任有限公司; 氯化钾、丙酮购自西安化学试剂厂; 盐酸购自成都市科龙化工试剂厂; 氢氧化钠购自天津市化学试剂三厂; 硝酸购自西陇科学股份有限公司; 茜素络合指示剂购自阿拉丁试剂厂; 六水硝酸镧购自国药集团化学试剂有限公司; 冰乙酸购自天津市东丽区天大化学试剂厂。以上试剂均为分析纯。

电化学合成实验采用电化学工作站(CHI610D型)进行; 清洁除杂采用超声波清洗器(KQ5200DE型); 电化学合成产物晶体结构数据、红外光谱曲线、表面形貌分别采用XRD6100X射线粉末衍射仪、ALPHA Ir傅里叶红外变换光谱仪和Sigma500扫描电子显微镜测试得到; 水中F质量浓度采用752N紫外可见分光光度计得到。

1.2 HAP的电化学制备

将1 cm×5 cm×0.2 mm的高纯铜片通过砂纸打磨和超声清洗的预处理工艺后干燥, 以备实验。

以清洁干燥的高纯铜片为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极作参极, 0.042 mol/L Ca(NO₃)₂·4H₂O + 0.15 mol/L NaNO₃ + 0.025 mol/L NH₄H₂PO₄(溶液中Ca/P值=1.67, pH=6.0)为混合支持电解液, 在扫描电位范围为-0.8 ~ -1.45 V内, 以0.2 V/s扫描速率扫描400圈后, 得到二水碳酸氢钙(DCPD, HAP前驱体)。将含DCPD的铜片与0.1 mol/L的NaOH溶液反应20 h后, 将铜片表面的pH调整为中性, 自然晾干, 用小刀刮下表面涂层即为HAP。

1.3 HAP对模拟废水F的去除

配制2 mg/L F溶液作为模拟实际含氟废水(其

中含25 mg/L Na⁺、10 mg/L NO₃⁻、10 mg/L SO₄²⁻、20 mg/L CO₃²⁻、40 mg/L Mg²⁺、15 mg/L Ca²⁺、15 mg/L K⁺、150 mg/L Cl⁻), 将0.5 g/L HAP加入到模拟含氟废水中, 在25 °C下振荡反应3 h, 按照标准方法——《HJ488—2009: 氟试剂分光光度法》测定溶液中F⁻质量浓度。HAP的吸附容量和去除率为

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_c)V}{m}, \quad \eta = \frac{\rho_0 - \rho_c}{\rho_0} \times 100\%,$$

式中 q 为吸附剂HAP的吸附容量, mg/g; ρ_0 为溶液的初始F⁻质量浓度, mg/L; ρ_c 为经吸附剂吸附后的剩余F⁻质量浓度, mg/L; V 为F⁻溶液的初始体积, L; m 为吸附剂HAP的质量, g; η 为HAP的除氟效率。

1.4 HAP吸附F后的循环再生性能

将吸附F⁻后的HAP与0.2 mol/L NaOH反应12 h后, 得到再生HAP。测定每次使用再生HAP后废水的F⁻质量浓度, 并记录HAP的再生次数。

1.5 HAP吸附F的等温模型实验

配制质量浓度范围在1.5~10 mg/L的F溶液, 固定HAP投加量为0.5 g/L, 在15~55 °C的温度范围内, 固定某一温度恒温反应260 min后测定溶液中F质量浓度, 记为溶液中的平衡F质量浓度 ρ_e (mg/L)。HAP平衡吸附容量 q_e (mg/g)为

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m}.$$

1.6 HAP吸附F的动力学实验

在25 °C的环境温度下, 将0.5 g/L HAP加入到2 mg/L F溶液中, 分别测定10~300 min的吸附时间下, HAP吸附F后的相应溶液中F质量浓度, 计算出HAP的吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 HAP的表征

对所制备的DCPD和HAP进行XRD晶体结构测试, 结果见图1。与DCPD标准卡片JCPDS No.86-1265对比, 衍射峰11.7°、21.0°、29.3°、34.2°、41.6°、50.3°分别对应020、12-1、14-1、150、15-2和260晶面(图1a); 与HAP标准卡片PDF#09-0077(图1c)对比, 图1b主要衍射峰25.9°、32.1°、40.0°、46.8°、49.5°、53.2°分别对应HAP的002、112、202、222、213、004晶面(Rivera et al., 1999; Wei et al., 2004); 从图1b还可知, 除了主要衍射峰外, 没有其他衍射峰出现, 说明产物是HAP晶体。

为了说明HAP的形貌特征, 测试了HAP的SEM, 结果见图2a。由图2a可以看出, 电沉积法

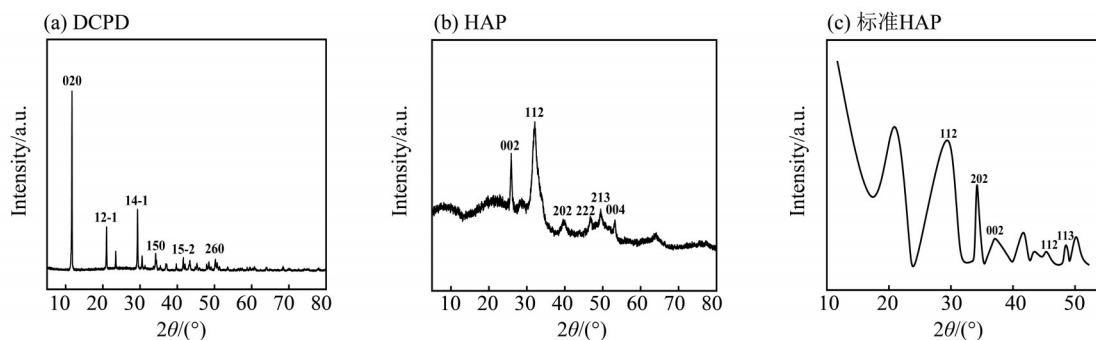


图1 DCPD和HAP的XRD图

Fig. 1 XRD images of DCPD and HAP

制备的HAP几乎无团聚现象发生,呈分散性较好且表面粗糙的棒状结构;而童庆等(2021)采用传统化学沉淀法合成的HAP呈表面光滑的短棒状,且团聚现象较为严重,这说明电化学沉积法在HAP的分散性上优于传统化学沉淀法。进一步,考察了HAP的官能团结构特征。图2b为HAP的红外光谱曲线图,由图2b可以看出,特征吸收峰与胡家朋(2016)共沉淀法合成的HAP特征官能团吸收峰位(图略)基本一致。其中,在 3485 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基的伸缩振动吸收峰,是HAP与F吸附置换的活性基团; 1060 cm^{-1} 处对应P—O键的伸缩振动吸收,602和 574 cm^{-1} 处分别为表征 PO_4^{3-} 存在的特征吸收峰。

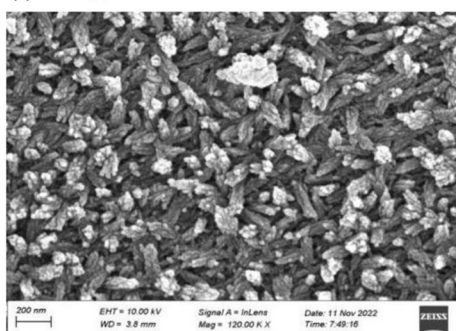
2.2 F溶液条件参数对HAP除氟性的影响

2.2.1 共存离子对HAP吸附F容量的影响

HAP表面主要存在C和P两种吸附位置。C吸附位置是OH位于晶体的a(或b)表面时,有2个带2个正电荷的 Ca^{2+} 离子被链接,在水溶液中,这个表面的OH位置至少在某一瞬间空缺,因此形成一个能吸附 PO_4^{3-} 或羟基的吸附位置;P吸附位置是 Ca^{2+} 离子位置位于晶体的c表面时,由于一部分连接6个带负电荷的O原子,另一部分连着3个带负电荷的O原子,水溶液中表面的 Ca^{2+} 位置至少在某一瞬间空缺,因而使连着6个O原子的 Ca^{2+} 位置就会形成了较强的吸附位置,此吸附位置能吸附 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 K^{+} 等阳离子以及蛋白质上的某些基团;而连着3个O原子的 Ca^{2+} 位置则形成一个较弱的吸附位置(聂全义,2020)。当OH基团被F部分取代时,由于F比 O^{2-} 具有更高的亲和力,则OH基团中现有的 H^{+} 就会与附近的F离子相结合,因此相比其他阴离子,F更易被吸附。

为此考察了常见废水中阴离子对HAP吸附F的影响。室温下,将5、10、20和40倍于F质量浓度

(a) SEM图



(b) IR图

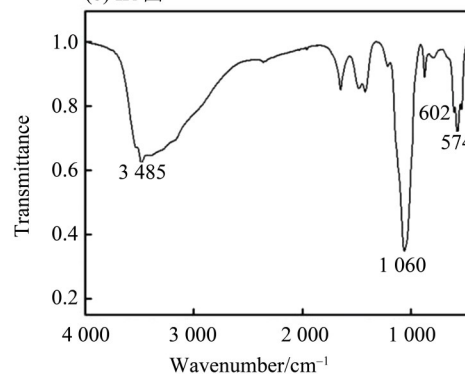


图2 HAP的SEM及IR图

Fig. 2 Images of SEM and IR for HAP

的共存阴离子(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-})分别加入 2 mg/L F溶液中,测试HAP吸附F容量,结果见图3。由图3可知,共存阴离子的存在并未大幅抑制HAP对F的吸附过程,当不含干扰离子时,HAP的吸附量为 2.7 mg/g ;而当有5、10、20倍的 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 时,HAP吸附容量比纯F溶液时略有降低,其中5倍的 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 对HAP吸附容量的抑制作用最为明显,降低了约10%,这是由于 SO_4^{2-} 与 CO_3^{2-} 为二价阴离子,与OH置换能力高于一价阴离子,与F竞争吸附OH;此外,这两种阴离子与 Ca^{2+} 易结合为沉淀物,阻碍HAP表面OH对F的吸附置换,因此HAP的吸附容量有所下降。

由于Cl⁻可以提高溶液的离子强度(Onyango et al., 2006), 因此5倍以上质量浓度均使HAP吸附F容量增大。共存阴离子对HAP除氟效果的影响主要有2个原因: ① 阴离子对HAP吸附F的竞争性吸附, 降低F链接位点的接触几率, 从而降低除氟性能; ② 溶液中阴离子的离子质量浓度、离子电荷数和离子的形状等对吸附容量影响较大(Lv et al., 2006)。因此, 上述几种阴离子在不同质量浓度倍数下对HAP吸附F容量显著不同。由于HAP吸附F主要是由HAP立方隧道的OH⁻位置提供吸附置换位点, 而HAP吸附阳离子是由Ca²⁺与溶液中的阳离子吸附置换, 与OH⁻吸附F相比, 吸附力较弱, 因此水中常见阳离子如Ca²⁺、K⁺并不干扰HAP对F的吸附。

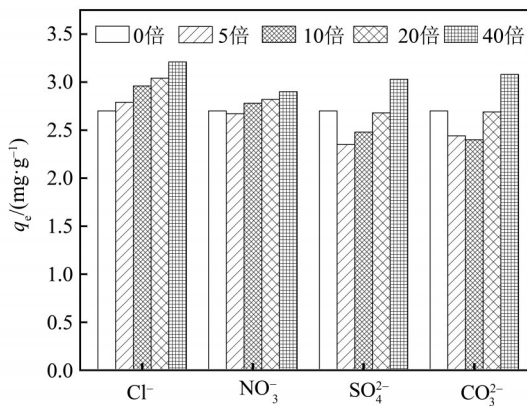


图3 HAP在共存阴离子下的吸附容量

Fig. 3 HAP adsorption capacity under 4 coexist anions

2.2.2 温度及F初始质量浓度对HAP吸附F容量的影响 考察了15~55 °C的温度范围内, 不同初始质量浓度F下, HAP吸附F的吸附容量, 结果如图4。从图4中可以看出, 在2~10 mg/L的F溶液中, 同一初始F质量浓度, 随着温度从15 °C增高到55 °C, HAP吸附容量相应逐渐增加; 同一温度下(15~45 °C), 随着F初始质量浓度从2 mg/L上升到10 mg/L, HAP吸附容量 q_e 也逐步增加; 在55 °C温度下, F初始质量浓度由2 mg/L增加到8 mg/L, HAP吸附容量随之增加; F初始质量浓度, 超过8 mg/L后, HAP吸附容量反而下降, 在F初始质量浓度为8 mg/L时, HAP吸附容量达到最大值8.36 mg/g, 比15 °C HAP吸附容量的提高2.22倍。这是因为温度升高, HAP吸附F的速率加快, F质量浓度高的溶液会有更多的机会被HAP吸附, 因此HAP吸附容量增加, 这与后文2.5.3中HAP吸附F反应的热力学机制是吸热过程一致; 而在55 °C

下, 由于HAP吸附F过快, 导致HAP很快被吸附饱和, 因此初始F质量浓度为10 mg/L的吸附容量反而低于8 mg/L初始F质量浓度。

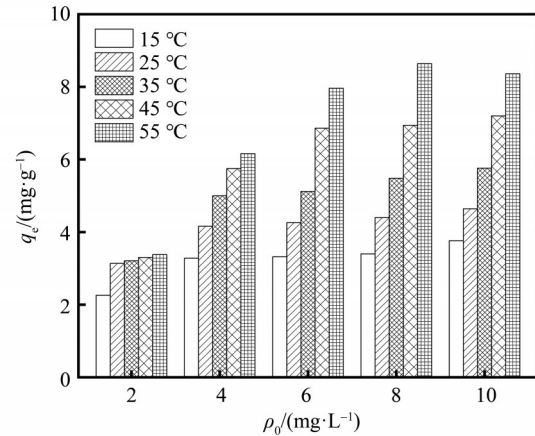


图4 不同温度下HAP的吸附容量

Fig. 4 HAP adsorption capacity under different temperature

此外, 从图4中还可以看出, 在2~10 mg/L的F初始质量浓度范围内, 随着F初始质量浓度的增加, 单位质量HAP上的吸附容量也相应增大, 说明F初始质量浓度高有利于增加HAP吸附F容量。这是由于在F初始质量浓度高的溶液中, HAP结构中的OH⁻可以被大量F包围, 与F交换和结合的机会增加, 导致HAP吸附容量上升。

2.2.3 pH对HAP吸附容量的影响 考察了不同pH值对HAP吸附容量的影响, 结果见图5。从图5中可以看出, 在pH 3~6的范围内, 随pH增加, 吸附容量逐渐增加; pH超过6后, 吸附容量逐渐下降。强酸或强碱环境均会使HAP的除氟能力有所降低, 不利于HAP对F的吸附。原因是在强碱环境下, 水中OH⁻过多, 更有利于进入HAP中抢占吸附位点, 从而与F形成竞争, 使HAP对F的吸附能力降低; 而当pH值太低时, HAP出现了部分溶解的现象, 致使吸附剂的量减少, 脱氟能力自然降低。

2.3 HAP吸附模拟废水中F的性能指标

应用HAP吸附F溶液, 并与文献报道的HAP吸附容量对比, 结果见表1。由表1可知, 本文合成的HAP吸附容量较好。应用HAP吸附模拟含氟废水, 5次平行除氟实验的吸附容量和去除率结果见图6。由图6可知, 5组平行实验的F去除率分别为59.00%、59.50%、58.00%、58.50%、59.00%, 说明电化学沉积法合成的HAP具有良好的稳定性。

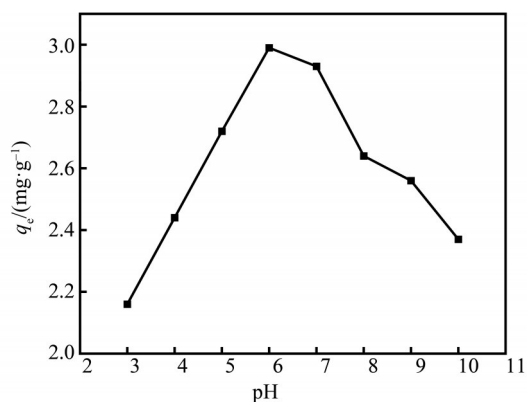


图5 pH对HAP吸附容量的影响

Fig. 5 Effect of pH on adsorption capacity for HAP

2.4 HAP的再生使用性能

考察了HAP再生使用次数对模拟废水中F⁻的吸附性。图7为HAP不同再生使用次数对出水F⁻质

量浓度的影响。由图7可以看出, HAP再生使用1~5次的出水F⁻质量浓度分别对应为0.65、0.75、0.86、0.94、1.12 mg/L。从上述数据分析得知, HAP循环使用次数越多, 出水F⁻质量浓度越大, HAP的除氟效率越低。本文中的HAP可连续使用4次, 其出水F⁻质量浓度符合国家标准中要求的1 mg/L以下, 可以满足实际需要。

2.5 吸附机制

2.5.1 吸附等温模型 在288.15~328.15 K的温度范围内, 拟合HAP吸附F⁻的Langmuir、Freundlich、Langmuir-Freundlich、Dubinin-Radushkevich、Temkin、Henry及BET等7种吸附等温模型, 结果发现Langmuir-Freundlich、Dubinin-Radushkevich两种吸附等温模型方程的线性相关系数 R^2 与1相差较小, 而其他几种吸附等温模型方程的 R^2 与1相差较

表1 不同合成方法下HAP的吸附容量

Table 1 Adsorption capacity of HAP under different synthesis method

合成方法	吸附剂	吸附容量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
电沉积法	羟基磷灰石	8.36	本文
溶胶-凝胶法	羟基磷灰石	3.09	王建新, 2014
化学沉淀法	羟基磷灰石	1.99	江声等, 2016
原位共沉淀法	海藻酸盐/纳米羟基磷灰石复合材料	3.87	Pandi et al., 2014
原位共沉淀法	壳聚糖/纳米羟基磷灰石复合材料	1.56	Sundaram et al., 2008
化学沉淀法	羟基磷灰石	1.34	金林等, 2019
水热法	羟基磷灰石	2.68	赵佳昕等, 2022
化学沉淀法	羟基磷灰石	1.49	Dhiraj et al., 2017
化学沉淀法	羟基磷灰石	2.8	徐卫华等, 2012
化学沉淀法	超微羟基磷灰石纳米粒子	86.43	陈培虎等, 2020
原位共沉淀法	锶掺杂羟基磷灰石复合材料	20.75	刘雨秋等, 2023

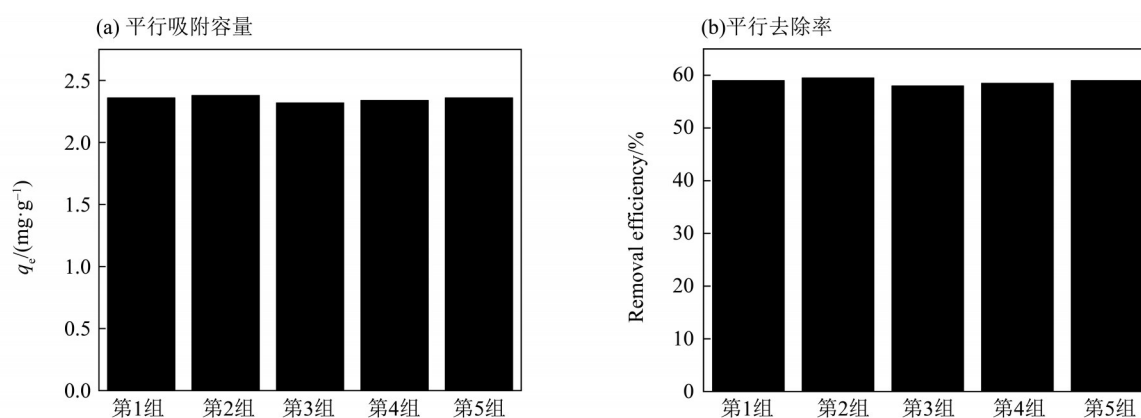
图6 HAP 5个平行组吸附F⁻的结果

Fig. 6 Results of HAP adsorption fluoride ions with 5 groups

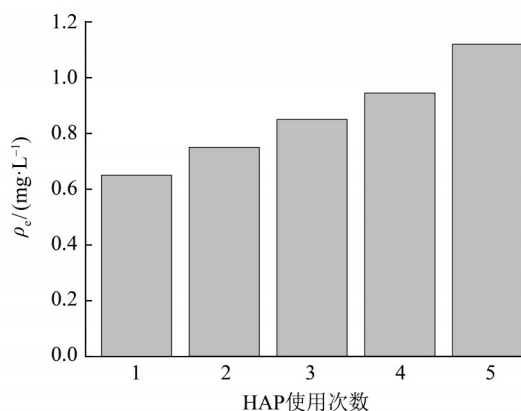


图7 HAP使用次数对出水F质量浓度的影响

Fig. 7 Effect of the using times of HAP on outflow F concentration

大, 因此 Langmuir-Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型方程的线性更好, 更适合模拟 HAP 对 F 的吸附过程。采用 Langmuir-Freundlich 吸附方程可以计算出 HAP 在不同温度下的最大吸附容量。其中 55 °C 下 HAP 的理论最大吸附容量是 8.92 mg/g, 与试验值 8.36 mg/g 基本一致。

吸附过程所需的吸附自由能 $E(\text{J/mol})$ 为

$$E = (2\beta_2)^{-0.5},$$

式中 β_2 为 Dubinin-Radushkevich 模型中与吸附能有关的常数 (Tofighy et al., 2011), 单位为 mol^2/J^2 。 β_2 可用 Dubinin-Radushkevich 公式计算出 HAP 吸附 F 的吸附自由能 E 值在 1.69~2.78 kJ/mol。由于平均吸附自由能 E 可确定吸附机制, 当 $|E|$ 在 1~8 kJ/mol 时, 属于物理吸附; 8~16 kJ/mol 时, 属于离子交换或表面络合; 20~40 kJ/mol 时, 属于化学吸附 (Dural et al., 2011), 因此 HAP 吸附 F 过程以物理吸附为主, 属于微孔吸附。进一步, 吸附剂 HAP 的吸附容量随温度的上升而逐渐增大, 说明 HAP 对 F 的吸附是一个吸热过程。

2.5.2 吸附动力学 在 298.15 K、中性 pH 下, 考察了当初始 F 质量浓度为 2 mg/L 时, 在 0~300 min 的不同吸附时间间隔下 HAP 对 F 的吸附能力, 结果如图 8。从图 8 可以看出, HAP 对 F 的吸附可分为快速吸附、慢速吸附和趋于平衡 3 个阶段。吸附开始后的前 60 min 内, 随着接触时间的增加, HAP 的除氟效率迅速提高, 可达 45%, 之后 60~240 min 除氟效率增加放缓, 并在 260 min 时基本达到吸附平衡, 平衡吸附容量约为 3.24 mg/g, 此时 HAP 已达到吸附-解吸平衡, 再增加反应时间已无多大意义。这是由于在吸附初期时, HAP 表面活性吸附位点较多, 而随着羟基基团被溶液中的 F 逐步占据,

造成溶液中的 F 和 HAP 吸附剂上的 F 之间斥力增加, 传质推动力减弱, 影响了吸附质的进一步深层扩散, 吸附速率因此放缓, 最终趋于平衡。

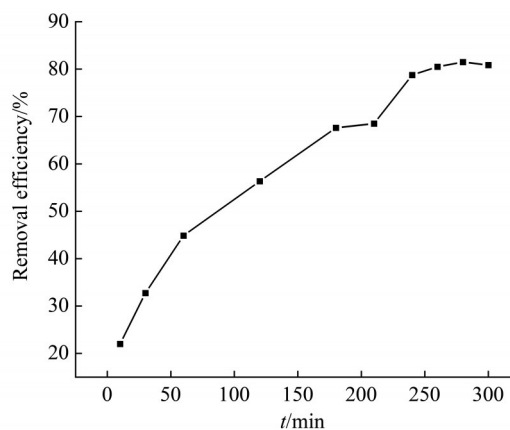


图8 不同吸附时间下HAP的去除率

Fig. 8 Removal efficiency of HAP at different adsorption time

根据图 8 数据, 分别拟合准一级动力学方程、准二级动力学方程、Elovich 方程及颗粒内扩散方程 (Tofighy et al., 2011; 高宗仁, 2022), 结果显示只有颗粒内扩散方程的 R^2 为 0.99 以上, 故颗粒内扩散模型能更好地描述 F 在 HAP 内部的扩散过程。拟合后所得的内扩散速率常数 k_3 较小, 仅为 0.17, 说明 HAP 孔道内外需要较高的质量浓度差才可使 F 克服扩散阻力进入吸附剂 HAP 中心, 即 HAP 颗粒的内表面并不能得到充分的利用, 致使实际吸附容量与理论吸附容量相比较小, 这也与实际试验所得结果相符。由 Wekoye et al. (2020) 可知, 若颗粒内扩散方程不过原点, 速率控制步骤为颗粒内扩散。由于颗粒内扩散方程的拟合曲线并不过原点, 因此颗粒内扩散控制 HAP 吸附 F 的速率步骤。

2.5.3 吸附热力学 考察了 HAP 吸附 F 过程的标准摩尔反应焓变 ΔH^\ominus 、标准摩尔反应熵变 ΔS^\ominus 、标准摩尔反应吉布斯自由能 ΔG^\ominus 等热力学参数。根据 Dhiraj et al. (2017) 中上述 3 个热力学参数的计算公式, 计算出 HAP 吸附 F 过程的 ΔH^\ominus 、 ΔS^\ominus 、 ΔG^\ominus , 结果见表 2。由表 2 可知, $\Delta G^\ominus < 0$, $\Delta S^\ominus > 0$, $\Delta H^\ominus > 0$, 说明 HAP 吸附 F 是一混乱度增加和吸热的自发过程。

3 结论

本文采用简单环保、绿色低碳的多扫描循环伏安法制备出除氟性能优良的羟基磷灰石 HAP。所制备的 HAP 不仅分散性和稳定性好, 而且对 F 的吸附选择性优, 吸附 F 容量较高, 循环再生性能

表2 不同温度下的热力学参数¹⁾
Table 2 Thermodynamic parameters at different temperatures

$\rho_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	T/K	$\Delta G^\ominus/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^\ominus/$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^\ominus/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\rho_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	T/K	$\Delta G^\ominus/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^\ominus/$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^\ominus/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
1.5	288.15	-20.825 5	108.664 0	10.486 0	6	288.15	-15.731 4	167.809 8	32.623 0
	298.15	-21.912 2				298.15	-17.409 5		
	308.15	-22.998 8				308.15	-19.087 6		
	318.15	-24.085 5				318.15	-20.765 7		
	328.15	-25.172 1				328.15	-22.443 8		
2	298.15	-21.912 2	112.016 2	11.409 5	8	288.15	-14.954 6	151.087 0	28.581 1
	308.15	-22.998 8				298.15	-16.465 5		
	318.15	-24.085 5				308.15	-17.976 4		
	328.15	-25.172 1				318.15	-19.487 2		
	328.15	-25.348 6				328.15	-20.998 1		
4	288.15	-17.363 0	169.652 2	31.522 3	10	288.15	-14.632 9	129.449 0	22.667 8
	298.15	-19.059 5				298.15	-15.927 4		
	308.15	-20.756 0				308.15	-17.221 9		
	318.15	-22.452 5				318.15	-18.516 4		
	328.15	-24.149 1				328.15	-19.810 9		

1) ρ_0 代表 F 初始质量浓度。

好。此外, HAP 吸附 F 的 7 种吸附等温模型和动力学模型方程研究结果显示, Langmuir-Freundlich、Dubinin-Radushkevich 两种吸附等温模型能够更好

地描述 HAP 吸附 F 过程; 颗粒内扩散方程控制 HAP 对 F 的吸附动力学过程。

参考文献:

- 陈培虎, 刘杨, 武文杰, 等, 2020. 超微羟基磷灰石(HAP)纳米粒子对水溶液中氟离子的吸附研究[J]. 化学研究, 31(3): 215-222.
- 崔灵周, 肖继波, 洪玉芳, 2020. 悬挂铁改性活性炭的美人蕉浮床除氟效果试验[J]. 环境污染与防治, 42(8): 971-974.
- 高宗仁, 2022. 超滤-反渗透工艺在地下水除氟工程中的应用[J]. 工业用水与废水, 53(2): 12-15.
- 郭佳丽, 韩颖超, 徐磊, 等, 2016. 纳米羟基磷灰石复合材料作为污水处理吸附剂的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 35(8): 2466-2475+2491.
- 何令令, 何守阳, 陈琢玉, 等, 2020. 环境中氟污染与人体氟效应[J]. 地球与环境, 48(1): 87-95.
- 何瑞敏, 2018. 改性高分子除氟吸附材料的研究进展[J]. 高分子通报, (12): 1-8.
- 胡家朋, 2016. 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.
- 江声, 刘先松, 2016. 不同合成方法对羟基磷灰石吸附水中氟离子性能的影响[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 40(2): 73-79.
- 蒋雯雯, 聂鹏飞, 胡彬, 等, 2021. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 正极选择性电容

- 吸附水中氟离子[J]. 化工学报, 72(5): 2817-2825.
- 金林, 徐海明, 韩佳, 等, 2019. 羟基磷灰石的合成表征及高氟水除氟效果的初步研究[J]. 当代化工研究, 8: 192-194.
- 李丹丹, 2020. 二氧化钛纳米管固载镁基吸附材料的研究[D]. 北京: 北京工业大学.
- 刘榕芳, 肖秀峰, 林岚云, 等, 2004a. 电沉积 HA/TiO_2 复合涂层的结合强度和热稳定性研究[J]. 无机化学学报, 20(2): 225-230.
- 刘榕芳, 肖秀峰, 林岚云, 等, 2004b. 水热电沉积羟基磷灰石涂层的研究[J]. 高等学校化学学报, 25(2): 304-308.
- 刘雨秋, 张永奎, 刘小龙, 等, 2023. 锶掺杂羟基磷灰石除氟的吸附行为及机理研究[J]. 现代化工, 43(6): 176-182, 187.
- 聂全义, 2020. 羟基磷灰石载体微球的制备及其氟释效应[M]. 景德镇, 景德镇陶瓷大学.
- 宋宝城, 2019. 活性氧化铝除氟材料研究进展[J]. 化学工程与装备, 8: 223-225.
- 童庆, 徐慧, 樊华, 等, 2021. Al_3P 改性羟基磷灰石的除氟性能研究[J]. 环境科学学报, 41(7): 2748-2757.
- 王飞, 2019. 石灰混合溶液除氟工艺在矿井水中的应用技术探讨[J]. 煤, 28(7): 92-93.
- 王建新, 2014. 掺杂羟基磷灰石的合成及其结构与吸附性能

- 表征[D]. 北京: 中国地质大学.
- 吴承慧, 陈长安, 梁震, 等, 2019. 纳米级 Fe_3O_4 对水中氟的吸附性能研究[J]. 绿色科技, (22): 79–82.
- 徐卫华, 冯莉, 刘腾飞, 2012. 羟基磷灰石除氟滤料的吸附平衡及动力学[J]. 环境工程学报, 6(7): 2351–2355.
- 亚斯曼·胡西塔尔, 王英波, 木克热木·艾比布拉, 等, 2016. 吡咯聚合调控脉冲电沉积制备球形羟基磷灰石和银纳米粒子复合涂层[J]. 高分子学报, (4): 528–537.
- 张继凯, 毛淑贤, 2005. 人体必需微量元素与人类健康[J]. 甘肃科技, 21(3): 183–184.
- 张强国, 谢果, 2005. 氟危害及重庆氟污染的对策[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 7(4): 17–19+27.
- 张小磊, 何宽, 马建华, 2006. 氟元素对人体健康的影响[J]. 微量元素与健康研究, 23(6): 66–67.
- 赵佳昕, 2022. 柠檬酸改性纳米羟基磷灰石的水热合成及除氟机理研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院.
- 郑搏英, 张亮亮, 张襄, 等, 2022. 我国吸附法处理含氟废水研究进展[J]. 广东化工, 49(3): 140–142.
- 左友松, 刘榕芳, 肖秀峰, 2003. 电沉积HA/Ti复合涂层的研究[J]. 电镀与涂饰, 22(4): 1–4.
- 曾永香, 贺瑞, 裴锡波, 等, 2016. 电沉积制备氧化石墨烯-羟基磷灰石复合涂层[J]. 稀有金属材料与工程, 45(3): 727–731.
- DHIRAJ M, POONAM M, VIRENDRA K S. et al, 2017. Synthesis of hydroxyapatite nanorods for application in water defluoridation and optimization of process variables: advantage of ultrasonication with precipitation method over conventional method[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 37: 56–70.
- DÍAZ I, GÓMEZ-HORTIGÜELA L, GÁLVEZ P, et al, 2019. Composite materials based on zeolite stilbite from Faroe Islands for the removal of fluoride from drinking water[J]. Am Mineral, 104(11): 1556–1564.
- DURAL M U, CAVAS L, PAPAGEORGIOU S K, et al, 2011. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies[J]. Chem Eng J, 168(1): 77–85.
- HU H B, LIN C J, LUI P P, et al, 2003. Electrochemical deposition of hydroxyapatite with vinyl acetate on titanium implants[J]. J Biomedical Materials Res, 65A(1): 24–29.
- LI X, YU X, LIU L, et al, 2021. Preparation, characterization serpentine-loaded hydroxyapatite and its simultaneous removal performance for fluoride, iron and Manganese[J]. RSC Adv, 11(27): 16201–16215.
- LIU C C, LIU J C, 2016. Coupled precipitation-ultrafiltration for treatment of high fluoride-content wastewater [J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 58: 259–263.
- LV L, HE J, WEI M, et al, 2006. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg–Al– CO_3 layered double hydroxides [J]. J Hazard Mater, 133(1/2/3): 119–128.
- MEHTA D, MONDAL P, SAHARAN V K, et al, 2017. Synthesis of hydroxyapatite nanorods for application in water defluoridation and optimization of process variables: Advantage of ultrasonication with precipitation method over conventional method[J]. Ultrason Sonochemistry, 37: 56–70.
- OMELON S J, GRYPAS M D, 2008. Relationships between polyphosphate chemistry, biochemistry and apatite biomineralization[J]. Chem Rev, 108(11): 4694–4715.
- ONYANGO M S, KOJIMA Y, KUMAR A, et al, 2006. Uptake of fluoride by Al^{3+} pretreated low-silica synthetic zeolites: Adsorption equilibrium and rate studies[J]. Separation Science and Technology, 41(4): 683–704.
- PANDI K, VISWANATHAN N, 2014. Synthesis of alginate bioencapsulated nano-hydroxyapatite composite for selective fluoride sorption[J]. Carbohydr Polym, 112: 662–667.
- RIVERA E M, ARAIZA M, BROSTOW W, et al, 1999. Synthesis of hydroxyapatite from eggshells [J]. Mater Lett, 41(3): 128–134.
- SAIRAM SUNDARAM C, VISWANATHAN N, MEENAKSHI S, 2008. Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite [J]. Bioresour Technol, 99(17): 8226–8230.
- SHA Q, XIE H, LIU W, et al, 2023. Removal of fluoride using *Platanus acerifolia* leaves biochar—An efficient and low-cost application in wastewater treatment[J]. Environ Technol, 44(1): 93–107.
- SINGH K, LATAYE D H, WASEWAR K L, 2017. Removal of fluoride from aqueous solution by using *Bael (Aegle marmelos)* shell activated carbon: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study[J]. J Fluor Chem, 194: 23–32.
- SINGH K, LATAYE D H, WASEWAR K L, et al, 2013. Removal of fluoride from aqueous solution: status and techniques[J]. Desalin Water Treat, 51: 3233–3247.
- SUNDARAM C S, VISWANATHAN N, MEENAKSHI S, 2008. Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite[J]. Bioresource Technology, 99(17): 8226–8230.
- TOFIGHY M A, MOHAMMADI T, 2011. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets[J]. J Hazard Mater, 185(1): 140–147.
- WEI J, LI Y B, 2004. Tissue engineering scaffold material of nano-apatite crystals and polyamide composite [J]. Eur Polym J, 40(3): 509–515.
- WEKOYE J N, WANYONYI W C, WANGILA P T, et al, 2020. Kinetic and equilibrium studies of Congo red dye adsorption on cabbage waste powder[J]. Environ Chem Ecotoxicol, 2: 24–31.
- XIAO X F, LIU R F, ZHENG Y Z, 2005. Hydroxyapatite/titanium composite coating prepared by hydrothermal electrochemical technique[J]. Mater Lett, 59: 1660–1664.