

羟基磷灰石的制备及除氟性能研究

王 萍 李国昌

(山东理工大学材料学院, 淄博 255049)

摘 要 采用化学沉淀法, 使用不同原料制备羟基磷灰石; 研究羟基磷灰石的除氟性能及除氟机理。静态吸附试验结果表明, 样品对氟离子的吸附性能良好, 吸附平衡时间一般在 3 h 左右; 随着溶液氟离子浓度的增加, 平衡吸附容量不断增加, 两者都没有极限值, 属于弗兰德里希 (Freundlich) 吸附。

关键词 羟基磷灰石 化学沉淀法 除氟 吸附等温线

中图分类号 X523 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2009)03-0564-05

Study on preparation and fluoride removal performance of hydroxyapatite

Wang Ping Li Guochang

(Department of Material Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049)

Abstract Hydroxyapatite was prepared with different materials by chemical precipitation method and their adsorption property and mechanism of F^- ion were studied. The results of static adsorption experiment showed that hydroxyapatite had well adsorption capacity of F^- ion. The equilibrium time of adsorption was about 3 hours. The equilibrium adsorption capacity was increased with the increase of concentration of F^- ion and both of them had no limit. The type of adsorption isotherm is Freundlich adsorption.

Key words hydroxyapatite; chemical precipitation method; removal of fluoride; adsorption isotherm

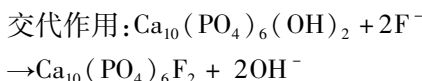
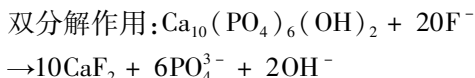
氟是人体必不可少的微量营养元素。适量的氟可以激发造骨细胞的活力, 使骨、牙坚固。如果人体中的氟含量超过一定浓度, 则会引起氟斑牙病和氟骨病。饮用水是人体摄入氟的主要来源, 在以地下水作为饮用水的地区, 地下水氟超标引起的地方性氟中毒问题日益引起重视。WHO 的饮用水氟含量的建议值为 1.5 mg/L, 我国饮用水卫生标准规定为 1 mg/L。

我国高氟地下水分布较为广泛, 是氟中毒较为严重的国家之一。用于含氟水除氟的方法主要有吸附法、化学沉淀法、混凝沉淀法、离子交换法、电凝聚法和物理转移法^[1]等。其中吸附法可将地下水的氟含量降低到安全范围之内, 而且操作技术简单, 是处理含氟地下水经济有效的方法之一。目前所用的吸附剂主要有 2 类: 一类为经过改性的天然矿物或工业固体废物吸附剂, 如沸石、蒙脱石、粉煤灰和煤矸石等, 这类吸附剂廉价易得, 但吸附容量相对较低, 污泥量大, 再生利用困难; 另一类为人工合成的吸附剂, 如活性氧化铝、羟基磷灰石等, 这类吸附剂吸附容量高, 再生后可以重复使用。

磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3(F, Cl, OH)$ 为含附加阴离

子 F^- 、 Cl^- 、 OH^- 、 O^{2-} 和 CO_3^{2-} 等的磷酸盐, 晶体结构中存在平行于 c 轴的较大通道, 附加阴离子位于通道之中。根据附加阴离子不同, 磷灰石又可以分为几个亚种: 氟磷灰石: $Ca_5[PO_4]_3F$; 氯磷灰石: $Ca_5[PO_4]_3Cl$; 羟磷灰石: $Ca_5[PO_4]_3(OH)$; 碳磷灰石: $Ca_5[PO_4, CO_3(OH)]_3(F, Cl, OH)^{[2]}$ 。

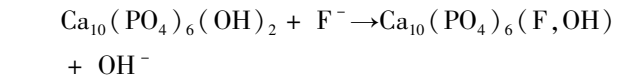
在羟基磷灰石诸多优良性能中, 其表面性能特别是吸附性能近年来引起了人们重视。人们利用它的表面吸附性能净化水质^[3,4]。一般认为固体羟基磷灰石与水溶液中氟化物的反应形式有 2 种^[5]: 一种是双分解反应形成 CaF_2 , 另一种是 F^- 交代 OH^- , 形成氟磷灰石 $Ca_{10}[PO_4]_6F_2$ 或 $Ca_{10}[PO_4]_6FOH$, 其反应方程:



收稿日期: 2008-07-18; 修订日期: 2008-08-06

作者简介: 王萍 (1959 ~) 女, 教授, 主要从事环境材料的研究。

Email: wangping-0616@sdut.edu.cn



而且,羟基磷灰石对氟离子的交代吸附等作用主要发生在晶体的表面,因此,其吸附性能主要取决于晶粒尺寸和比表面积。

1 实 验

在沉淀法制备羟基磷灰石实验中,提供钙离子的反应物主要有 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等;提供磷酸根的反应物主要有 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 K_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ 和 P_2O_5 等。

本次实验选择 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{CaO} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 反应体系,因为这 2 个反应体系的原料易得、成本低,而且制备的羟基磷灰石纯度较高;通过改变陈化温度和陈化时间制备羟基磷灰石;并用所制备的样品进行静态吸附试验,研究不同样品的除氟性能。

1.1 沉淀法制备羟基磷灰石

1.1.1 仪器与试剂

仪器与试剂如表 1 和表 2 所示。

表 1 主要实验仪器		
Table 1 Main experimental apparatus		
仪器名称	生产厂家	型号
天平	上海精密科学仪器有限公司	MP-200A
数显恒温水浴	江苏金坛荣华仪器制造有限公司	HH-4 型
真空泵	巩义市英峪予华仪器厂	SHZ-D(Ⅲ)
恒温干燥箱	龙口市电炉制造厂	101A-1
箱式电阻炉	上海国龙仪器仪表厂	TCW-32B

表 2 主要实验试剂		
Table 2 Main reagent in experiment		
试剂名称	生产厂家	纯度级
磷酸氢二铵	天津市福晨化学试剂厂	≥99%
磷酸	莱阳经济技术开发区精细化工厂	≥85%
氨水	莱阳市双双化工有限公司	25%~28%

1.1.2 原料制备

在建筑工地取质地纯净的石灰岩石子,洗去表面泥土,晾干后在 $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 30 min ,得到白色块状 CaO ,置于干燥器内保存。

烧杯中加入 CaO 和适量水,充分反应后搅拌,

再静置 10 min ,去除底部沉淀杂质,过滤、干燥后得到白色 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

1.1.3 沉淀法制备羟基磷灰石

(1)以 CaO 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为反应物

按照摩尔比 $10:6$ 称取 CaO 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,分别溶入一定量水中,常温常压搅拌下将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 恒速向 CaO 的溶液中滴加,反应过程中调 $\text{pH} = 11 \sim 12$ 。

反应结束后,常温下陈化 24 h ,反复抽滤、洗涤后将滤饼放入烘箱中($100\text{ }^\circ\text{C}$) 24 h ,所得样品编号为“样品 1”; $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴陈化 48 h ,所得样品编号为“样品 3”。

(2)以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 H_3PO_4 为反应物

按照 $10:6$ 的摩尔比称取 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加水配成 0.5 mol/L 的悬浮液, H_3PO_4 加水配成 0.3 mol/L 的溶液,搅拌下将磷酸溶液恒速滴加到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中,反应温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,常压,并用 NH_4OH 调 $\text{pH} = 11 \sim 12$ 。反应结束后,常温陈化 24 h ,经过反复抽滤、洗涤,最后将滤饼放入 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中 3 h ,所得样品编号为“样品 2”;常温陈化 12 h ,所得样品编号为“样品 4”。

表 3 羟基磷灰石制备条件及所用原料				
Table 3 Raw material and preparation conditions of hydroxyapatite				
样品	反应物①	反应物②	陈化温度($^\circ\text{C}$)	陈化时间(h)
1	CaO	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	25	24
2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	H_3PO_4	25	24
3	CaO	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	60	48
4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	H_3PO_4	25	12

1.2 羟基磷灰石的静态除氟实验

水中氟离子的浓度采用 GB7784-1987 规定的离子选择电极法测定。

1.2.1 吸附平衡时间测定

取 6 只 100 mL 塑料烧杯,分别加入 50 mL F^- 浓度为 10 mg/L 氟化钠溶液和 0.5 g 羟基磷灰石,在恒温下震荡,每隔 1 h 测定一次溶液测度,直到吸附趋于平衡。计算平衡吸附容量和吸附率。

1.2.2 吸附类型测定

取 8 只 100 mL 的塑料烧杯,分别加入 F^- 初始浓度 Co 为 10 、 20 、 30 、 40 、 50 、 60 、 70 和 80 mg/L 的氟化钠溶液 50 mL 和 0.5 g 羟基磷灰石,在恒温下振

摇,直到吸附平衡,测定溶液 F^- 离子的平衡浓度 C_e ,计算样品的平衡吸附容量 q_e :

$$q_e = [(C_0 - C_e) \times V] / m$$

式中:

- q_e :平衡吸附容量(mg/g);
- C_0 :溶液中 F^- 的初始浓度(mg/L);
- C_e :吸附平衡时 F^- 的浓度(mg/L);
- V :溶液体积(mL);
- m :羟基磷灰石质量(g)。

2 结果讨论

2.1 吸附平衡时间

在室温下 1 h,样品 1、样品 2 和样品 4 吸附率达到 90% 以上;2 h 后样品 4 吸附率达到 94% 以上;3 h 后除样品 3 以外,其他样品均达到吸附平衡,吸附率不再随时间的增加而增加。样品 3 的吸附平衡时间较长,1 h 时吸附率仅为 62.33%,4 h 后达到吸附平衡,吸附平衡时吸附率为 91.25%,在 4 个样品中吸附性能最差(图 1),原因可能有 2 个方面,一是陈化温度高,陈化时间长,使羟基磷灰石的晶粒变粗,比表面积及表面活性降低;二是可能对该样品的洗涤不够彻底,样品中存在杂质离子,导致竞争吸附所致。总的说来,4 个样品的吸附平衡时间较长,主要是溶液中的 F^- 交代了羟基磷灰石晶体表面的 OH^- ,属于离子交换吸附。

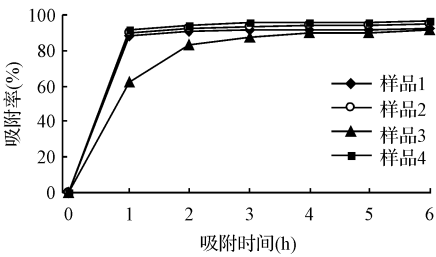


图 1 样品的吸附平衡时间
Fig. 1 Adsorption equilibrium time of samples

2.2 吸附等温线类型与吸附等温式

随着溶液氟离子初始浓度 C_0 的增加,所有样品的平衡吸附容量 q_e 都在不断增加,溶液浓度与吸附容量都没有极限值(图 2),这与弗兰德里希(Freundlich)吸附等温线正好吻合^[4],因此均属于弗兰德里希吸附。

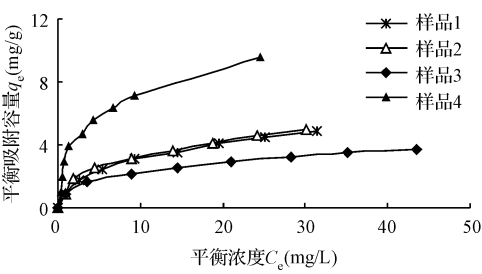


图 2 样品的吸附等温线
Fig. 2 Adsorption isotherm of samples

根据吸附等温线,利用弗兰德里希吸附等温式 $lgq_e = lgK + 1/nlgC_e$,
式中:

- q_e :平衡吸附容量(mg/g);
- K, n :在一定浓度范围内表达吸附过程的经验常数;
- C_e :平衡浓度(mg/L)。

按照实验数据,计算得出经验常数,并由此拟合各样品的吸附等温式(表 4)。可以看出,所有样品的 $1/n$ 值均在 0.3~0.5 之间,对氟离子的吸附性能优良^[6]。比较图 4~图 8 和吸附等温式可以看出,初始浓度相同时,样品 4 的平衡浓度最低,平衡吸附容量最大,在所有样品中吸附性能最好。

表 4 样品的吸附等温式					
Table 4 Adsorption isotherm formula of samples					
样品编号	K	lgK	n	1/n	吸附等温式
1	1.132	0.054	2.327	0.430	$lgq_e = 0.054 + 0.430 lgC_e$
2	1.153	0.062	2.257	0.443	$lgq_e = 0.062 + 0.443 lgC_e$
3	1.112	0.046	3.178	0.315	$lgq_e = 0.046 + 0.315 lgC_e$
4	2.005	0.302	2.230	0.448	$lgq_e = 0.302 + 0.448 lgC_e$

2.3 影响样品吸附容量的因素

2.3.1 原料对样品吸附容量的影响

制备条件相同时,反应物为 $Ca(OH)_2 + H_3PO_4$ 时,样品的吸附性能比 $CaO + (NH_4)_2HPO_4$ 的样品好(表 5)。

主要原因是:制备 CaO 的原料为石灰岩石子,采自学校建筑工地,其中含有少量的粘土、氧化铁等杂质,制备的 CaO 纯度较低,因此最终生成的羟基磷灰石中含有一定量的杂质。用自制 CaO 加水制备 $Ca(OH)_2$ 时,经过沉淀除杂,因此自制 $Ca(OH)_2$ 的纯度比较高。

表 5 不同反应物样品的吸附等温式

Table 5 Adsorption isotherm formula of samples with different reactants

样品	反应物①	反应物②	陈化温度 (℃)	陈化时间 (h)	吸附等温式
1	CaO	(NH ₄) ₂ HPO ₄	25	24	$\lg q_e = 0.054 + 0.430 \lg C_e$
2	Ca(OH) ₂	H ₃ PO ₄	25	24	$\lg q_e = 0.062 + 0.443 \lg C_e$

2.3.2 陈化时间与陈化温度对样品平衡吸附容量的影响

反应物和反应 pH 值相同时,陈化温度低、时间短的样品,吸附性能优于陈化温度高、陈化时间长的样品(表 6)。因为当陈化温度较高、陈化时间较长时,所形成的羟基磷灰石晶体颗粒较粗,因而比表面积随之降低,致使样品的吸附容量下降。

表 6 不同陈化时间与陈化温度样品的吸附等温式

Table 6 Adsorption isotherm formula of samples with different aging time and temperature

样品	反应物①	反应物②	陈化温度 (℃)	陈化时间 (h)	吸附等温式
1	CaO	(NH ₄) ₂ HPO ₄	25	24	$\lg q_e = 0.054 + 0.430 \lg C_e$
3	CaO	(NH ₄) ₂ HPO ₄	60	48	$\lg q_e = 0.046 + 0.315 \lg C_e$
2	Ca(OH) ₂	H ₃ PO ₄	25	24	$\lg q_e = 0.062 + 0.443 \lg C_e$
4	Ca(OH) ₂	H ₃ PO ₄	25	12	$\lg q_e = 0.302 + 0.448 \lg C_e$

2.3.3 样品 XRD 分析

图 3~图 6 为样品的 X 射线分析图谱,横坐标为衍射峰位置,以衍射角 2-theta (2θ) 表示,纵坐标为用光子数量度量的衍射峰强度,以 CPS 表示。可看出,样品 1、2、3 结晶较好,前 4 个衍射峰与羟基磷灰石吻合^[7];而样品 4 缺失(300)晶面的衍射峰,结晶程度较低。结合样品的吸附等温式(表 4)可知,样品 4 对氟离子的吸附性能明显优于样品 1、样品 2 和样品 3。

由于吸附主要发生在吸附剂的表面,因此羟基磷灰石的结构,特别是表面结构决定其吸附特性。黄志良等^[8,9]的研究结果表明,结晶度高、晶粒大的羟基磷灰石有较小的吸附量。

Tanaka 等^[10]研究认为,在羟基磷灰石表面,每 nm² 含有 2.88 个 OH⁻。其吸附容量与 F⁻ 浓度有关,当 F⁻ 浓度低于 0.03 mol/L,吸附平衡时表面 OH⁻ 有约 60% 被 F⁻ 替代,生成氟磷灰石;当 F⁻ 浓度 >0.04 mol/L 时,羟基磷灰石表面的 OH⁻ 更多地

被 F⁻ 替代。然而,无论 F⁻ 浓度怎样变化,羟基磷灰石内部结构中的 OH⁻ 没有被 F⁻ 替代。交代作用仅发生在晶体表面。

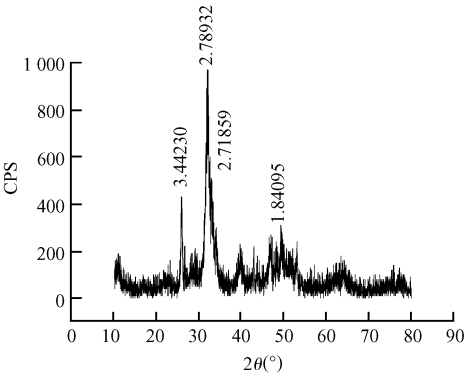


图 3 样品 1 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of the sample 1

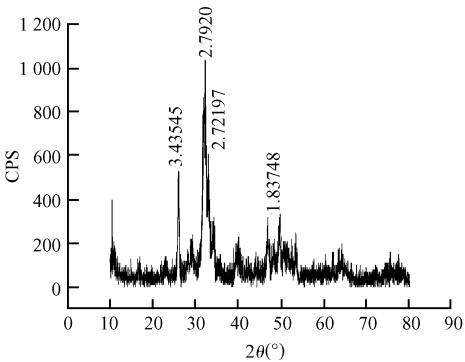


图 4 样品 2 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of the sample 2

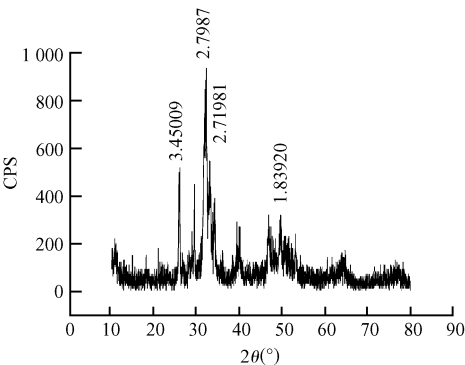


图 5 样品 3 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of the sample 3

由此可见,结晶程度差的羟基磷灰石粒径小,比表面积大,表面有较多的羟基和其他离子;同时,表面无序态及表面原子配位不饱和,导致表面形成大

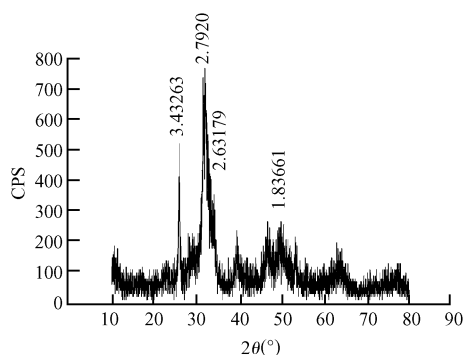


图6 样品4 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of the sample 4

量的悬空键和不饱和键等,使羟基磷灰石具有较高的表面活性和吸附能力。除了 F^- 对 OH^- 的交代吸附之外,同时可能存在其他离子或离子团对氟离子的物理吸附。因此,当羟基磷灰石作为除氟材料时,结晶程度低反而有利于氟离子的去除。

3 结 论

(1) 在常温常压下,用沉淀法制备的羟基磷灰石除氟剂,对氟离子具有优良的吸附性能,而且吸附过程极易进行,不需调整溶液 pH 值。

(2) 羟基磷灰石的平衡吸附容量随着溶液氟离子初始浓度的增加而增加,平衡浓度与吸附容量都没有极限值,吸附等温线与弗兰德里希吸附等温线正好吻合,属于弗兰德里希吸附。

(3) 陈化温度低、陈化时间短的羟基磷灰石结晶程度低、粒径细,具有较大的比表面积和较高的表面活性,对 F^- 的吸附性能好。

参 考 文 献

- [1] 李莉,王业耀,孟凡生. 含氟地下水饮用处理技术. 地下水, **2007**, 29(5): 85 ~ 86
- [2] 潘兆橹. 结晶学与矿物学(下)(第3版). 北京:地质出版社, **1994**. 224 ~ 225
- [3] John B. , Arun J. K. , Ange N. , *et al.* Trapping heavy metals by using calcium hydroxyapatite and dielectrophoresis. Hazardous Mater A, **2007**, 139: 461 ~ 466
- [4] Bertinetti L. , Tampieri A. , Landi E. , *et al.* Surface modification of hydroxyapatite. Part II. Silica. Biomaterials, **2003**, 24: 3681 ~ 3688
- [5] Mccann H. G. Reaction of fluoride ion with hydroxyapatite. US Pub Health Repts, USPHS, **1952**, 67: 247 ~ 259
- [6] 侯万国,孙德军,张春光. 应用胶体化学. 北京:科学出版社, **1998**, 67 ~ 77
- [7] 杨南如,岳文海. 无机非金属材料图谱手册. 湖北:武汉工业大学出版社, **2000**. 56
- [8] 黄志良,刘羽,王大伟,等. 合成磷灰石的去氟机理研究. 岩石矿物学杂志, **2001**, 20(4): 568 ~ 572
- [9] 黄志良,刘羽,王大伟,等. Sod-gel 法合成 HAP 的结晶特征及其对 F^- 离子的吸附性能研究. 无机材料学报, **2001**, 16 (4): 661 ~ 666
- [10] Tanaka H. , Yasukawa A. , Kandori K. , *et al.* Surface structure and properties of fluoridated calcium hydroxyapatite. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, **2002**, 204: 251 ~ 259