

文章编号: 1000-6524(2001)04-0583-04

羟基磷灰石吸附水溶液中 Cd^{2+} 的影响因素的研究

刘羽^{1,2}, 胥焕岩¹, 黄志良¹, 罗惠华¹

(1. 武汉化工学院 材料工程系, 湖北 武汉 430073; 2. 中山大学 资源环境学院, 广东 广州 510275)

摘要: 对羟基磷灰石(Hap)固定水溶性 Cd^{2+} 的影响因素进行了较为系统的实验研究。实验表明: 去除率与 Cd^{2+} 初始浓度呈负相关, 在 Cd^{2+} 初始浓度 $< 10 \text{ mg/L}$ 时, 与作用时间、pH 值、Hap 用量呈正相关, 温度对去除率的影响较小。通过正交实验确定了最佳吸附条件: Hap 用量为 5 g/L , pH 值为 6, 作用时间 5 min。

关键词: 羟基磷灰石; 镉离子; 吸附作用

中图分类号: P578.92⁺ 2; P618.81

文献标识码: A

镉离子是危害人体健康、毒性最大的重金属离子之一, 它对环境的污染特点是污染积累, 可以从消化系统、呼吸系统、肾脏等侵入人体, 慢慢地引起肾、肠、骨骼的病变^[1]。在传统的治理含镉废水工艺的基础上, 人们开始把目光投向粘土及非金属矿物, 它们在地球上的储量丰富, 分布广泛, 是较为理想的廉价吸附材料, 如海绿石、海泡石、硅藻土等对 Cd^{2+} 都具有良好的吸附性能^[2]。近年来, 日本 Suzuki 等人发现, 水溶液中的某些金属阳离子可保留在合成的羟基磷灰石(Hap)上, 其行为类似于水溶液中阳离子与磷灰石晶格中的 Ca^{2+} 之间的离子交换反应, 而不仅仅涉及表面吸附过程。因此, 可以将羟基磷灰石用作新型无机离子交换剂, 对于去除废水中的重金属离子和综合回收其中有价值元素具有潜在的应用前景。Hap 对水溶液中重金属离子的去除顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ ^[3,4]。在 Hap 去除 Pb^{2+} 方面, 笔者已做了大量系统的研究工作, 技术已基本成熟, 并提出了相关的理论和模型, 去除率已接近 100%^[5]。但 Hap 去除 Cd^{2+} 方面的研究在国内尚属空白, 笔者在 Hap 吸附水溶液中 Cd^{2+} 的影响因素方面做了些基础性的工作, 希望能够为以后的进一步深入研究奠定理论和实验基础。

1 实验

1.1 羟基磷灰石的合成

采用溶胶-凝胶法合成 Hap^[6], 并用 X 射线衍射(XRD)分析和红外(IR)光谱对合成的羟基磷灰石进行物相分析测试。XRD 在常规条件下由 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪完成; IR 谱在 SP3-300 型谱仪上用 KBr 压片法进行 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的中红外区域测试, 响应 2 档, 基线自动平滑。XRD 的主要衍射峰分别位于 $0.344, 0.281, 0.272, 0.262, 0.194 \text{ nm}$ 处(图 1), 与羟基磷灰石的峰值吻合。用迭代法计算出晶胞参数: $a = 0.9400 \text{ nm}$, $c = 0.6879 \text{ nm}$, $c/a = 0.7318$, $V = 0.52645 \text{ nm}^3$ 。由于碳酸根进入磷灰石的结构会使其结晶程度下降^[7], 从衍射峰形可以看出, 合成的 Hap 具有较低的结晶度, 这间接地说明了结构碳酸根的存在。IR 谱中, 在 3575.7 cm^{-1} 处及 645 cm^{-1} 处分别有结构羟基伸缩与弯曲振动引起的强烈吸收带, 同时在

收稿日期: 2001-05-07; 修订日期: 2001-09-07

作者简介: 刘羽(1956-), 男, 教授, 从事环境矿物学、矿物晶体化学研究。

1455.0、1411.5 cm^{-1} 处还出现了区别于碳酸盐的结构碳酸根的吸收双峰,由此可知合成的磷灰石是含结构碳酸根的羟基磷灰石。这种磷灰石由于结构畸变明显,比表面积大,因而对吸附有利。

1.2 镉离子吸附实验

将金属镉片(纯度99.8%, CR)溶于1:1 HNO_3 (GR)溶液中制得 Cd^{2+} 标准储备溶液,浓度为1000 mg/L。用移液管取不同体积的该溶液置于400 mL烧杯中,用蒸馏水稀释至100 mL,得到所需浓度的 Cd^{2+} 溶液。用6 mol/L HNO_3 和6 mol/L NaOH调节pH值,再加入Hap,在78HW-1型恒温磁力搅拌器上搅拌若干时间,过滤。滤液中镉离子含量的测定采用双硫脲分光光度法,用752型紫外可见光栅分光光度计测定吸光度,本方法对镉离子的最低检出浓度为0.001 mg/L。校准方程式为: $Y = 21.55335X - 0.13915$,相关系数为0.99754。

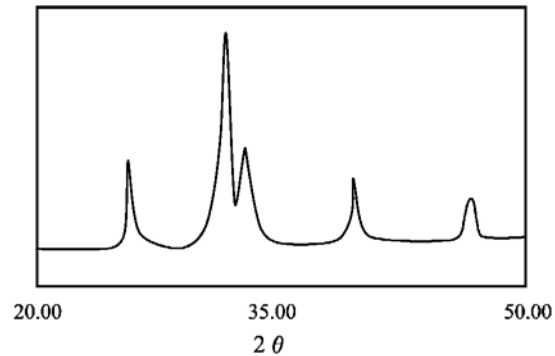


图1 溶胶-凝胶法合成羟基磷灰石的粉晶X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Hap prepared by sol-gel method

2 结果与讨论

2.1 Cd^{2+} 初始浓度对吸附作用的影响

在常温常压、磷灰石用量为1 g/L、pH值为7、搅拌时间30 min条件下,去除率随 Cd^{2+} 初始浓度的增加而降低(图2)。在初始浓度为1 mg/L时,吸附后的残余液浓度已达到国家饮用水标准0.01 $\text{mg/L}^{[1]}$ 。

2.2 pH值对吸附作用的影响

在常温常压、 Cd^{2+} 初始浓度为30 mg/L、磷灰石用量为1 g/L、搅拌时间30 min条件下,pH值与去除率之间的关系如图3所示。从图中可以看出,在极酸性介质条件($\text{pH} < 3$)下不利于对 Cd^{2+} 的吸附,而pH值大于3时去除率有显著的增加,可达95%以上,表现出非常好的吸附性能。

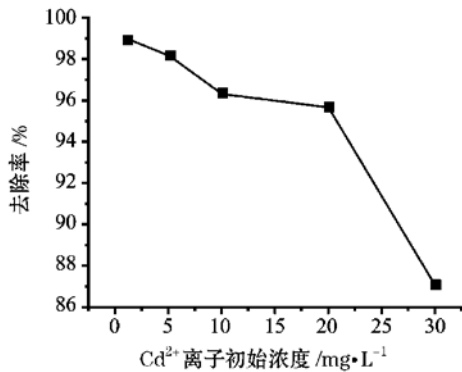


图2 初始浓度与去除率关系

Fig. 2 Relationship between cadmium removal and initial concentration

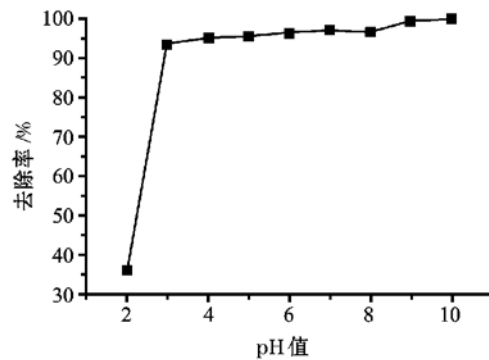


图3 pH值与去除率关系

Fig. 3 Relationship between cadmium removal and pH Value

2.3 作用时间对吸附作用的影响

在常温常压、 Cd^{2+} 初始浓度为30 mg/L、磷灰石用量为1 g/L、pH值为5的条件下,作用时间与去除率

之间的关系如图4所示:作用30 min后Hap对 Cd^{2+} 的吸附就已趋近于平衡。

2.4 Hap用量对吸附作用的影响

在常温常压、 Cd^{2+} 初始浓度为30 mg/L、作用时间15 min、pH值为5的条件下,Hap用量与去除率之间的关系如图5所示:Hap用量与去除率呈正相关关系,Hap用量小于2 g/L时,这种关系尤为明显。

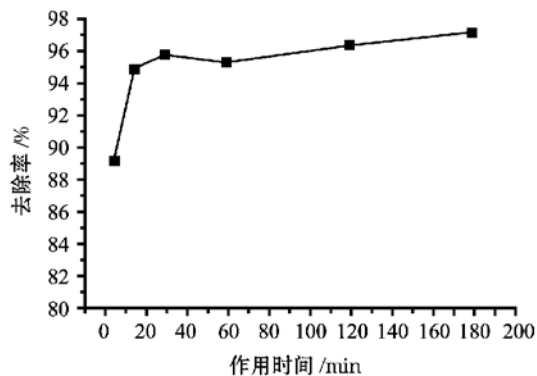


图4 作用时间与去除率关系

Fig. 4 Relationship between cadmium removal and contact time

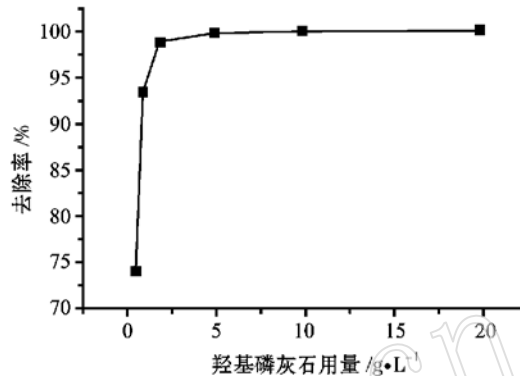


图5 Hap用量与去除率关系

Fig. 5 Relationship between cadmium removal and Hap dose

2.5 正交实验

根据上述实验结果,在正交实验中选取了pH值、Hap用量、作用时间、 Cd^{2+} 初始浓度4个因素。又考虑到 Cd^{2+} 初始浓度在磷灰石吸附 Cd^{2+} 的现场工艺作业中是一个相对较为重要和复杂的影响因素,所以,正交实验采用混合正交实验,正交表直接套用混合正交表 $L_{18}(6 \times 3^6)$ 。通过正交实验得到Hap吸附 Cd^{2+} 的最佳工艺条件为:Hap用量5 g/L,pH值为6,作用时间5 min,在 Cd^{2+} 初始浓度小于10 mg/L时,处理后的含镉水样可达到国家工业废水排放标准0.1 mg/L,甚至达到饮用水标准。 Cd^{2+} 初始浓度大于10 mg/L时,可采用分级处理,以达到排放要求。

3 几点认识

- (1) Hap对 Cd^{2+} 具有良好的吸附效果;
- (2) 去除率与 Cd^{2+} 初始浓度呈负相关,与作用时间、Hap用量呈正相关,弱酸性至中性介质有利于对 Cd^{2+} 的吸附;
- (3) Hap吸附 Cd^{2+} 的最佳工艺条件:Hap用量5 g/L、pH值为6、作用时间5min。 Cd^{2+} 初始浓度大于10 mg/L时,可采用分级处理,以达到排放要求。

同时必须指出:磷灰石吸附水溶液中 Cd^{2+} 的作用机理尚不明确,学者们更倾向于这样一种认识:主要的吸附机理是表面络合与共沉淀作用,离子交换与固体扩散可能对整个吸附过程有所贡献^[8]。所以有关吸附机理还有待进一步的系统研究。

参考文献:

- [1] 车荣睿. 离子交换法在治理含镉废水中的应用[J]. 离子交换与吸附, 1993, 9(3): 276~ 282.
- [2] 王学杰. 廉价吸附材料在污水处理中的应用[J]. 工业水处理, 1992, 12(3): 11~ 13, 37.
- [3] Suzuki T, Hatsushika T, Hawakawa Y. Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers (I) [J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans. , 1981, 77: 1059.

- [4] Suzuki T, Ishigaki K, Miyake M. Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers(II)[J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans. , 1984, 80: 3 157.
- [5] 刘羽, 钟康年, 胡文云. 用水热法羟基磷灰石去除水溶液中铅离子的研究[J]. 武汉化工学院学报, 1998, 20(1): 39~ 42.
- [6] 孙淑珍, 雷家珩, 鄂江新, 等. 溶胶-凝胶法合成羟基磷灰石[J]. 无机盐工业, 1992, (3): 24~ 25.
- [7] 胡文云. 磷灰石吸附水溶液中 Pb^{2+} 的研究[D]. 武汉: 武汉化工学院材料工程系, 1996.
- [8] Mandjiny S, Ionbonlis A I and Matis K A. Removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite I . Sorption studies[J]. Separation Science and Technology, 1995, 30(15): 2 963~ 2 978.

Factors Affecting the Adsorption of Aqueous Cadmium(II) on Hydroxyapatites

LIU Yu^{1,2}, XU Huan_yan¹, HUANG Zhi_liang¹ and LUO Hui_hua¹

(1. Department of Material Engineering, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China;

2. Zhongshan University, Guangdong 510275, China)

Abstract: In this paper, the factors affecting the adsorption of aqueous cadmium on Hap are investigated. Laboratory experiments show that the cadmium removal efficiencies decrease with the decrease of initial concentration of the solution, and increase with the increasing pH, reaction time (t) and Hap concentration (ρ). Orthogonal experiments indicate that the optimum conditions for the adsorption are $\rho= 5$ g/L, pH= 6 and $t= 5$ min, respectively. The experimental results demonstrate that synthetic hydroxyapatite could be used as an adsorbent for cadmium removal.

Key words: hydroxyapatite; cadmium ion; adsorption