

文章编号: 1000- 6524 (2001) 04- 0568- 05

合成磷灰石的去氟机理研究

黄志良^{1,2}, 刘羽¹, 王大伟², 张术根², 陈露军¹

(1. 武汉化工学院 材料系, 湖北 武汉 430073; 2. 中南大学 资源环境学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 用固相反应法和 sol- gel 法合成了不同类型的磷灰石(AP), 并采用 TEM、XRD、IR、BET 比表面积法及静、动态吸附等方法研究了不同 AP 的比表面积、结晶度、晶胞参数、结晶尺寸、晶格缺陷度、Ca/P 摩尔比和煅烧温度等与吸氟能力的关系。结果表明: 结晶度高、晶粒大的 AP 有较小的吸氟量, 属表面单分子层化学络合吸附机理; 酸活化的 AP 有较大的吸氟量, 属溶解- 沉淀与沉淀物表面纳米尺寸效应吸附的复合去氟机理; 具纳米尺寸的 HAP 在常温、常压、无二次污染、小于 11 mg/L 的低含氟浓度废水中且不酸化情况下有较大吸氟量, 属纳米尺寸效应吸附机理。

关键词: 合成; 磷灰石; 纳米; 去氟机理

中图分类号: P578.92⁺ 2

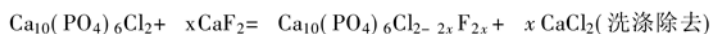
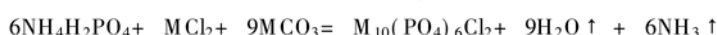
文献标识码: A

矿物磷灰石 (apatite, 简称 AP) 的人工制备方法主要有水热法、水解法、sol- gel 法和固相反应法。人们已经注意到: AP 在室温下不仅能固化废水中毒性阳离子 (Pb²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺ 等)^[1-3], 而且还能与阴离子 F⁻ 产生离子交换作用^[4,5], 因此在环境矿物材料开发上 AP 是一种有广阔应用前景的绿色洁净矿物材料。

F⁻ 对人体极其有害, 它与骨组织中 HAP (羟基磷灰石, 骨骼与牙齿的主要无机组分) 有交换作用, 导致氟斑牙、骨病, 且引起磷代谢紊乱。目前, 主要除氟方法有沉淀法、电渗析法、反渗透膜法、骨碳吸附法, 虽取得了可喜成果, 但各有不足, 实际应用效果不佳, 寻找无毒、无二次污染、具有高效率的除氟材料仍然是一个难题。本文主要研究不同类型的合成 AP 在不同条件下吸附废水中 F⁻ 的行为与机理。

1 磷灰石的合成

由于非羟基磷灰石较难在 sol- gel 体系中形成, 因此, 不同阳离子 (M²⁺) 替换的氯磷灰石和不同通道离子替换的氯- 氟磷灰石均采用固相反应法合成, 其合成路线如下:



羟基磷灰石 (HAP) 采用 sol- gel 法合成, 可得到纳米级晶粒 (见图 1)。实验采用 Ca/P 摩尔比 (用 R 表示) 分别为 1.2、1.3、1.5、1.67 (正常配比)、2.0、2.2、2.3、2.5 的 8 个配比预先制备了 HAP 的凝胶产物, 再分别在 150℃、400℃、600℃、800℃、950℃、1100℃下 (用 t_c 表示) 煅烧, 制得 48 个对比样品。

2 实验方法

比表面积采用 N₂ 连续吸附法测定, 数据用 BET 公式处理; 密度值采用排气法测定; 晶胞参数 (a_0 、 c_0) 测定采用 XRD 法, 用 smith- Leht^[6] 公式计算; 结晶度测定采用 XRD 法, 用文献[7]介绍的方法计算; 晶格尺寸根据 XRD 用谢乐公式^[8]测定; 表观尺寸根据比表面积及密度值计算^[8]结合 TEM 照片分析; 晶格缺陷

收稿日期: 2001- 05- 08; 修订日期: 2001- 09- 21

作者简介: 黄志良 (1964-), 男, 汉族, 博士生, 教授, 无机非金属材料专业。

度用 IR 谱研究 (Tr 表示相对大小)。

废水用 NaF 加蒸馏水配制而成; F^- 浓度采用离子选择电极法(TISABS)测定; pH 值采用 PHS-3C 型 pH 计测定; 平衡吸附量采用静态吸附法, 将样品在 150 °C 下烘干, 称重, 试样放在圆锥烧瓶中并加入一定浓度废水搅拌 2 h, 静置 3 h, 所得清液即为吸附平衡液; 穿透实验采用动态吸附法, 将样品在 150 °C 下烘干, 称重 9 g, 装入长 11 cm、直径 2 cm 玻璃柱中, 用 11 mg/L 的含氟废水以 1 mL/min 的流速穿滴, 在一定的时间间隔内取出滴液测 pH 值和氟离子浓度, 用集中的滴液测累计 pH 值和氟离子浓度。

3 结果与讨论

3.1 表面单分子层化学络合吸附机理

样品不调 pH 值, 直接加入含氟离子浓度为 750 mg/L 的废水中, 结果固相反应合成的样品和 sol-gel 凝胶高温烧结合体均能生成六方板状或柱状粗大晶粒 ($r > 100$ nm), 其比表面积 (A) 小, 结晶度高(表 1, 图 1), 吸附活性差。吸附等温线(图 2)表明: 所有样品均有最大吸氟量 q_e , 曲线属典型的 Langmuir 单分子层吸附型。从 q_e 与比表面积大小关系不明显看, 这种单分子层吸附并非范德华键的物理吸附。从与 pH 值关系不明显看, 也非与定势离子的反电荷吸附^[9]有关; 从 F^- 和 Cl^- (溶出 Cl^- 量用 Q_{Cl} 表示) 同时被 AP 吸附看, 不同于表面离子交换吸附^[10]。

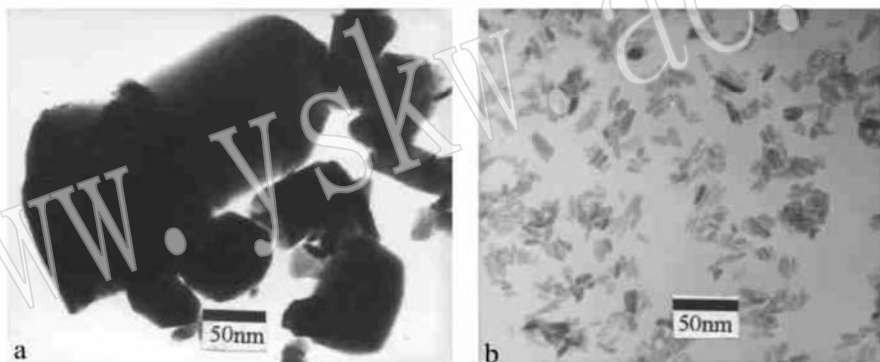


图 1 不同类型磷灰石的 TEM 照片

Fig. 1 The TEM micrograph of the different APs

a-CLAP; b-HAP

表 1 不同类型磷灰石结晶特征及吸氟特征

Table 1 Crystallization and F^- absorbing characteristics of different APs

磷灰石类型	合成方法	比表面积 $A/m^2 \cdot g^{-1}$	r/nm	pH	吸附量 $q_e/mg \cdot g^{-1}$	Langmuir 参数		Cl^- 溶出量 $Q_{Cl}/mg \cdot g^{-1}$
						a	b	
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	固相反应法	1.2	510	10.5	8.14	7.6×10^{-3}	4.9×10^{-7}	-0.20
$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_{0.5}F_{1.5}$	固相反应法	2.1	400	6.2	5.92	—	—	-0.19
$Ca_{10}(PO_4)_6ClF$	固相反应法	2.3	380	6.5	3.53	4.7×10^{-3}	8.3×10^{-8}	-0.18
$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_{1.5}F_{0.5}$	固相反应法	1.0	550	7.2	1.47	—	—	-0.18
$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	固相反应法	1.6	480	7.0	1.08	1.5×10^{-3}	2.6×10^{-8}	-0.17
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	sol-gel 高温烧结	1.3	500	8.7	8.14	8.2×10^{-3}	7.1×10^{-8}	-0.19
$Sr_3Ca_5(PO_4)_6Cl_2$	固相反应法	2.4	380	7.0	3.53	—	—	-0.87
$Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$	固相反应法	1.7	450	7.63	5.96	6.8×10^{-2}	2.0×10^{-7}	-1.05
$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$	固相反应法	1.5	480	10.0	8.14	—	—	-1.35
$Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$	固相反应法	2.0	400	8.6	12.30	1.3×10^{-2}	2.0×10^{-6}	-2.51

笔者研究发现:该单分子层吸附与 AP 的晶形和晶体结构有关,如图 1,六方板或柱面为发育晶面,表面能小于其垂直面^[11], Ca^{2+} 的悬空键较少, $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^{-}-\text{H}_2\text{O}$ 的化学络合机会小,因此, q_e 较小。 a_0 平行于六方板或柱面,而 c_0 则垂直,对 Cl-F 固溶体 AP 来说,随 F^{-} 的增加, c_0 增加而 a_0 减小;对不同的阳离子 AP 而言,随阳离子半径增大, c_0 、 a_0 均增大,因此,用 c_0/a_0 值能较好地反映 $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^{-}-\text{H}_2\text{O}$ 的化学络合吸附能力,如图 3 示,随 c_0/a_0 增大, q_e 增大。

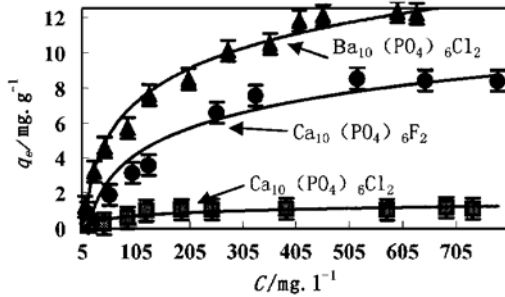


图 2 不同类型磷灰石吸氟等温线

Fig. 2 Absorption isotherms of different APs

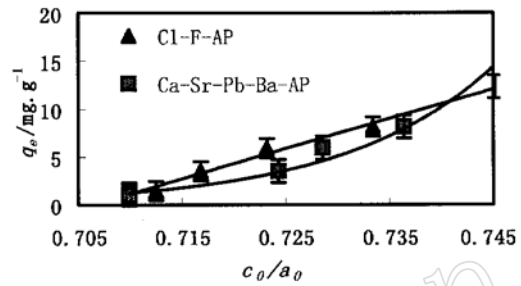


图 3 晶胞参数比与吸附量的关系

Fig. 3 Relationship between q_e and c_0/a_0

3.2 溶解-沉淀与沉淀物表面纳米尺寸效应吸附的复合吸氟机理

实验用浓度为 3~2000 mg/L 的含氟废水,将 Cl-AP 样品加入硝酸或硫酸活化,结果(图 4)表明:随 pH 下降, q_e 增加,溶出 Cl^{-} 量(Q_{Cl})也相应增加。其机理是:pH 下降,AP 溶解度增加,表面 AP 溶解(其电离式为: $\text{M}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2 \rightarrow \text{M}^{2+} + [\text{PO}_4]^{3-} + \text{X}^{-}$)。溶解度测定结果^[12]证实,在中偏酸性条件下,废水中 F^{-} 与 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 和 M^{2+} 反应生成氟磷灰石(FAP)沉淀;在强酸性条件下,废水中 F^{-} 与 M^{2+} 反应生成 MF_2 沉淀。XRD 物相分析证实了以上沉淀相的存在。

图 5 中吸附等温线随平衡浓度的增大吸 F^{-} 量也增大,而无最大值,表明不属 Langmuir 吸附; Q_{Cl} 与 q_e 的比不是 1:1,特别是当氟离子平衡浓度大于 5.5 mg/L 时 Q_{Cl} 比 q_e 小,说明酸性条件下并非是离子交换机制。 q_e 较大的原因是:新生的 FAP 或 MF_2 具有纳米级尺寸,产生了纳米尺寸效应^[13],其表面大量选择性吸附 F^{-} ,而使 q_e 大于 Q_{Cl} ,因此属溶解-沉淀与沉淀物表面纳米尺寸效应吸附的复合吸氟机理。

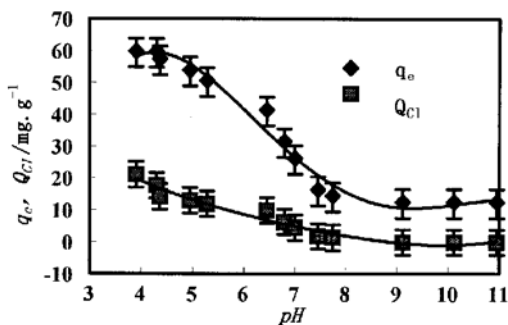


图 4 pH 值与 q_e 、 Q_{Cl} 的关系

Fig. 4 Variations of q_e , Q_{Cl} with pH

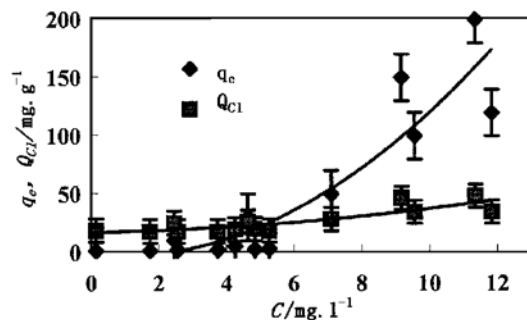


图 5 pH=3~4 时 CLAP 的吸氟等温线

Fig. 5 Absorption isotherm of CLAP for F^{-} (pH=3~4)

3.3 纳米尺寸效应吸附机理

3.3.1 纳米 HAP 的结晶特征

实验结果表明:在同一 T_c 条件下, R 值偏离正常配比越大, 其比表面积越大, 相应的晶粒观尺寸和面网尺寸 $L_{(211)}$ 减小(当 $R=2.3$ 时其晶粒尺寸最小, 为 13 nm, 显然 HAP 具有纳米级尺寸), 结晶度也减小, 晶格缺陷度增大。

HAP 随煅烧温度升高其比表面积成指数关系减小, 这是由于扩散烧结过程中部分晶界消失所致, 因此, 随煅烧温度增高, 矿物材料活性下降。

3.3.2 纳米 HAP 对 F^- 吸附特征

(1) 纳米 HAP 的静态吸附

在常温、常压、小于 11 mg/L 的低浓度含氟废水中不调 pH 值, 实验结果(图 6)表明:同一 T_c 的 HAP, 其 R 偏离 1.67 越大, 平衡吸 F^- 量越大, 当 $R=2.3$ 时达最大值, 表现出明显的纳米尺寸效应吸附现象; 同一 R 值的 HAP, 随 T_c 的增加, 平衡吸 F^- 量 q_e 减小。

(2) 纳米 HAP 的动态吸附

实验条件同上, 图 7 表明:穿滴开始时, 滴液 pH 下降很多, 说明 HAP 首先对 F^- 进行纳米表面吸附和溶解-沉淀吸附, 使 $HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$ 平衡向右进行, 滴液 pH 值下降。当表面吸附饱和后, 由于 F^- 半径比 OH^- 小、电负性大, 很容易把 OH^- 挤出结构通道, 从而滴液 pH 值增加, 直到 pH=7.4 时达到离子交换平衡(产生 FAP), 此时浓度曲线斜率变大。当滴液 F^- 浓度接近原废水浓度时, 曲线斜率又趋平, 表明吸附完全饱和。穿滴时间为 50 h, 滴液 F^- 瞬时浓度 ≤ 1 mg/L, pH 为 7.4 时, 为瞬时穿透; 当累计时间为 125 h, 累计 F^- 浓度 ≤ 1 mg/L, pH 为 7.5 时, 为累计穿透。据此, 可计算出:1 kg HAP 可处理含氟 11 mg/L 的废水 750 kg。产物 FAP 的溶解度极小($7 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$), 因此, 固化后无二次污染。

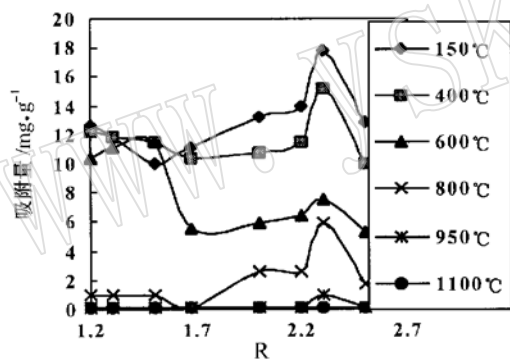


图 6 不同 R 值 HAP 平衡吸附量曲线
Fig. 6 Equilibrium absorbing capacities of HAP synthesized at different R values

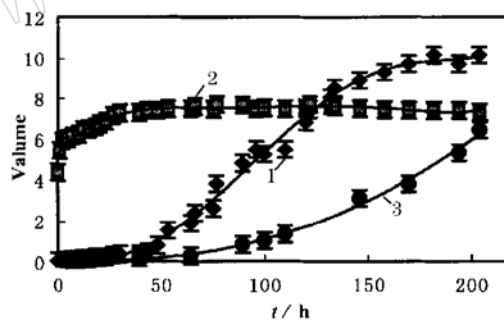


图 7 $T_c=150^\circ\text{C}$, $R=2.3$ 的 HAP 动态吸附曲线
Fig. 7 Dynamic absorption of HAP ($T_c=150^\circ\text{C}$, $R=2.3$)
1—瞬时浓度; 2—瞬时 pH 值; 3—累计浓度

3.3.3 纳米尺寸效应吸附机理分析

因为 HAP 比表面积大、表面原子数多、表面无序态及表面原子配位不饱和, 导致形成大量的悬空键和不饱和键等, 这使得纳米粒子具有极高的表面活性^[8], 因此, 巨大的表面活性不但表现出有较大的表面物理吸附, 而且由于扩散作用表现出较大的离子交换能力。另外, 根据开尔文公式 $\ln C/C_0 = 2\gamma M/\rho R'T$ (式中 C 为粒度为 r 时的溶解度, C_0 为最大溶解度, γ 为表面能, M 为摩尔质量, ρ 为密度, R' 为常数, T 为温度), 当粒度 r 达到纳米级(1~100 nm)时, 其表面溶解度 C 大幅下降, 从而在表面也可形成溶解-沉淀吸附。因此, 综合吸附能力大大超过常晶, 从而表现出纳米尺寸效应吸附。

参考文献:

- [1] Takeuchi Y, Arai H. Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxy_apatite powder [J]. J. Chem. Eng. of Japan, 1990, 23(1): 75~ 80.
- [2] Ruby V M, Davis A, Nicolson A. In situ formation of lead phosphate in soils as a method to immobilize lead[J]. J. Environmental Science and Technology, 1994, (28): 646~ 654.
- [3] 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.
- [4] 武丽文, 刘建荣. 新型除氟剂的研究[J]. 工业水处理, 1993, 13(2): 25~ 28.
- [5] 韩成, 别婉琳, 张铨昌. 磷灰石及其体交换吸阴离子的模式[J]. 矿物学报, 1998, 18(1): 105~ 112.
- [6] Trueman N A. The structure of hydroxyapatite[J]. Nature, 1966, 210: 937~ 938.
- [7] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组. 沸石分子筛[M]. 北京: 科学出版社, 1978: 160~ 166.
- [8] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 61~ 148.
- [9] Edgar D. Zeta electric potential on hydroxyapatite[J]. J. Rev. Colomb. Quim., 1991, 20: 41.
- [10] Michael A S. The mechanism of removing F^{-} ion for hydroxy_apatite[J]. J Colloids and Surfaces, 1991, 55: 137.
- [11] Yu Z, Flodstrom A. Orientation of (1×1) surface free energies of crystals[J]. J. Surface Science, 1998, 104: 236~ 247.
- [12] 黄志良, 王大伟, 刘羽, 等. 天然磷矿去氟特征及机理研究[J]. 化工矿物与加工, 2001, 30(1): 1~ 4.
- [13] Pair Y S, Krieger I M. Nanoqueous Media[J]. J. Colloid Interface Sci., 1970, 34(1): 126~ 128.

A Study on the Mechanism of Removing F^{-} ions from the Synthesized Apatite

HUANG Zhi_liang^{1,2}, LIU Yu¹, WANG Da_wei², ZHANG Shu_gen² and CHEN Lu_jun¹

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

2. Institute of Resource and Environment, South Central University, Changsha 410083, China)

Abstract: Apatite (AP) was prepared by solid_phase reaction and sol_gel process. TEM, XRD, IR and BET measurements as well as static_dynamic absorption tests were applied to analyze the influences of specific surface area, crystallinity, lattice defect, crystal lattice parameters, crystalline size, Ca to P molar ratio (R) and calcination temperature (T_c) on the adsorption of F^{-} ions. According to the data obtained, the AP with relatively high crystallinity and large crystalline size has poor adsorption capacity for F^{-} ions and assumes a single molecule layer chemical complexing adsorption mechanism; the acidified AP has good adsorption capacity and responds to a compound mechanism of dissolving_precipitating and nanosurface adsorption; the nanoscale HAP, under the operating conditions of no acidification, room temperature and pressure, non_secondary pollution and comparatively low concentration of F^{-} ions, has excellent adsorption capacity and shows a nanoadsorption mechanism.

Key words: synthesis; apatite (AP); nano; mechanism of removing F^{-} ions