

羟基磷灰石同步去除地下水中氟、铁和锰性能

李喜林, 刘思初, 吴美林, 高梦晴, 谷庆, 刘思源, 李嘉宁, 王健

(辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要:为解决含氟、铁和锰地下水对人类生活和身体健康带来的危害,采用溶胶凝胶法合成羟基磷灰石,运用单因素轮转法找到最佳吸附性能参数,建立等温吸附模型及吸附动力学方程,采用SEM、EDS、XRD和FTIR微观表征方法分析吸附机理,并对羟基磷灰石的再生循环性及实际应用性进行研究。结果表明:羟基磷灰石最佳吸附条件为投加量4 g/L、反应时间150 min、反应温度35℃,此时,对试验水样中 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除率分别为84.6%、99.9%和99.8%,达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)要求。羟基磷灰石对氟、铁和锰的吸附均符合Langmuir等温吸附,且吸附是自发的吸热熵增过程,吸附过程符合准二级动力学方程。羟基磷灰石通过物理吸附、表面络合反应和离子交换作用可以实现对地下水中 F^- 、 Fe^{2+} 以及 Mn^{2+} 的同步吸附去除。

关键词: 羟基磷灰石; 氟; 铁; 锰; 同步吸附; 表面络合; 离子交换

中图分类号:TV213.4; X523

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2021)06-0027-08

Synchronous adsorption of fluorine, iron and manganese from groundwater by hydroxyapatite

LI Xilin, LIU Sichu, WU Meilin, GAO Mengqing, GU Qing, LIU Siyuan, LI Jianing, WANG Jian

(School of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: In order to reduce the harm of groundwater containing fluorine, iron and manganese to the livelihood of human lives, hydroxyapatite was synthesized by sol-gel method for the adsorption of these elements. The optimal adsorption performance parameters were selected by single factor rotation method to establish an isothermal adsorption model and adsorption kinetics equation. Then, the adsorption mechanism was analyzed by SEM, EDS, XRD and FTIR microscopic characterization methods, and the recycling property and practical application of hydroxyapatite were studied. The results show that the optimal adsorption conditions of hydroxyapatite are as follows: the dosage is 4 g/L, the reaction time is 150 min, and the reaction temperature is 35℃. Under these conditions, the removal rates of F^- , Fe^{2+} , and Mn^{2+} in the test water samples were 84.6%, 99.9%, and 99.8%, respectively, which met the requirements of standards for drinking water quality (GB 5749—2006). The adsorption of fluoride, iron and manganese by hydroxyapatite is in line with Langmuir isothermal adsorption, and the adsorption is a spontaneous endothermic entropy increase process, which conforms to the pseudo-second-order kinetic equation. The application of hydroxyapatite can achieve simultaneous adsorption and removal of F^- , Fe^{2+} , and Mn^{2+} in groundwater through physical adsorption, surface complexation reaction and ion exchange.

Key words: hydroxyapatite; fluorine; iron; manganese; synchronous adsorption; surface complexation; ion exchange

1 研究背景

近年来,受矿山开采、水岩作用及人类环境破坏

的影响,我国的甘肃、辽宁省等许多地区地下水存在氟、铁、锰离子同时超标的问题,对以地下水为饮用水水源的居民生活健康带来了极大的困扰^[1-2]。当

收稿日期:2021-07-21; 修回日期:2021-10-11

基金项目:国家重大研发计划重点专项(2017YFC1503100); 辽宁省教育厅科学研究面上项目(LJKZ0344); 辽宁省百千万人才工程项目(2018C01); 辽宁省大学生创新性实验计划项目(S202010147028)

作者简介:李喜林(1979-),男,河北承德人,博士,教授,博士生导师,研究方向为水土污染控制理论与修复技术。

氟浓度超过允许限值时,会引起牙齿和骨骼氟中毒、甲状腺、肝脏损害^[3]。地下水中的铁和锰超标会出现遗传性慢性疾病,影响人体的中枢神经系统和呼吸系统^[4]。因此,寻找经济、安全、高效的同步除氟去铁锰技术对解决居民饮水安全健康问题具有重要的现实意义。

目前地下水除氟的方法主要有沉淀法、电凝聚法、电渗析法、吸附法、纳滤、离子交换法等^[5];去铁锰的主要方法包括生物法、吸附法、膜技术以及接触氧化法等^[6]。吸附法由于具有材料来源广泛、成本低廉、环境友好以及工艺操作简单等优点而备受关注^[7]。羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAP)是钙磷灰石的一种矿物形式,作为新型吸附剂,具有良好的生物相容性和吸附性能^[8]。Avram 等^[9]运用沉淀法合成了低晶度、大比表面积的羟基磷灰石来去除矿山废水中的重金属,通过微观分析证明了其良好的吸附性能。胡家朋等^[10]运用制备的 HAP 处理水溶液中的氟离子,通过不同反映参数的影响试验证实了 HAP 对 F^- 良好的去除效果。Popa 等^[11]运用合成的 HAP 去除酸性矿山废水中的铁、锌、锰重金属离子,去除效果依赖于羟基磷灰石的剂量和反应接触时间,去除率分别达到了 99.8%、83.4% 和 24.7%。

由此可见,HAP 对水中氟离子及铁锰离子均有较好的吸附效果,但目前同步除氟去铁锰研究却鲜见报道,同步吸附去除机理研究不足。

基于此,采用辽宁省阜新市含氟、铁、锰实际地下水为研究对象,用溶胶-凝胶法制备 HAP,开展 HAP 对地下水中 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 同步去除效果研究,建立吸附等温模型和动力学方程。对反应前后的 HAP 进行微观表征并分析吸附机理,对 HAP 的再生循环性能进行研究,为高氟高铁锰地区地下水净化提供可靠参数。

2 试验材料与研究方法

2.1 羟基磷灰石的制备

采用溶胶-凝胶法制备 HAP^[12],配置一定体积的 P_2O_5 醇溶液和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 醇溶液并混合,控制 Ca/P 原子比为 1.67,加入氨水调节 pH 至 8。在室温下使溶液充分混合,制成溶胶,陈化 3 d,放入干燥箱内 100 °C 干燥 24 h,用马弗炉 600 °C 热处理 2 h,自然冷却后研磨过筛,用 2% 醚化淀粉制成 3 mm 的羟基磷灰石小球。所用化学物质和试剂均为分析纯。

2.2 吸附试验

地下水水样取自辽宁省阜新市大庙村某水井,不同季节检测实际污染地下水水质的参数如表 1 所示。模拟水样采用 NaF 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和去离子水配制。pH 采用精密 pH 计(PHS-3C 型)进行测定,溶液中 F^- 浓度采用氟离子选择电极(PF-2-01 型)测定, Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 浓度采用原子吸收分光光度计(Z-2000 型)测定。

表 1 实际地下水水样的水质参数

pH	$\text{F}^- /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Fe}^{2+} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Mn}^{2+} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Ca}^{2+} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{HCO}_3^- /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Cl}^- /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Na}^+ /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Mg}^{2+} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
6.6 ~ 7.4	1.5 ~ 8.4	3.5 ~ 36	0.9 ~ 8.9	34.1 ~ 186	79.7 ~ 248	5.1 ~ 165	8.2 ~ 144	3.7 ~ 83.3

2.3 羟基磷灰石微观表征分析

采用 N_2 吸附-脱附法及比表面积与孔隙度分析仪(Brunaure-Emmett-Teller, BET, 康塔 Atuo-sorb-iQ 型)测试 HAP 比表面积与孔径;采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, 岛津 XRD-6100 型)进行 HAP 物相分析;采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, 日本电子 JSM-7500F 型)观察 HAP 的表观形态;采用 X 射线能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS, FYFS-2002E 型)对不同元素定性定量分析;采用傅立叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR, IRPrestige-21 型)分析样品吸附前后官

能团的变化。

3 结果与分析

3.1 羟基磷灰石同步除氟去铁锰影响因素研究

3.1.1 投加量的影响 在 150 mL 水样中控制不同投加量的 HAP,在室温下反应 120 min,不同投加量对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率的影响见图 1。由图 1 可知,在投加量为 50 ~ 600 mg 时, F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除率均随投加量的增加而增大;这是因为吸附剂投加量越大,各离子可吸附活性位点就越多,Liang^[13]等在研究玻璃衍生羟基磷灰石除氟性能时也得到了相同的结论。投加量达到 600 mg(即 4 g/L)之后,

试验水样中各离子的去除率均保持稳定,根据张连科等^[14]的研究结果,继续增加投加量时,大量未反应的活性吸附位点之间会发生聚集和重叠,使 HAP 的比表面积和吸附容量减少,各离子更快达到吸附饱和状态。综合考虑认为,最佳投加量为 600 mg (即 4 g/L),对应 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率分别为 80.3%、99.4% 和 99.1%。

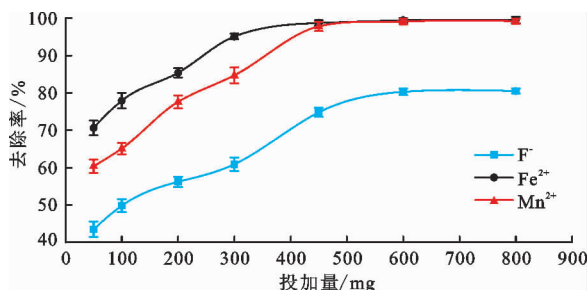


图1 HAP 不同投加量对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率的影响

3.1.2 反应时间的影响 在 150 mL 水样中加入 600 mg HAP,室温下振荡不同反应时间,不同反应时间对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率的影响见图 2。由图 2 可以看出,随着吸附时间的延长,HAP 对各离子的去除率先逐渐升高后变得平稳,通常认为 HAP 达到了吸附饱和,各离子去除率不再增加^[15]。在 150 min 时 F^- 的去除率最高,150 min 之后, F^- 的去除率略有降低,李新云等^[16]认为这应该是吸附饱和后,吸附质和吸附剂之间相互碰撞产生了脱附现象。对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 离子,吸附时间为 120 min 时 HAP 对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率达到最大,之后延长吸附时间,吸附去除率未见明显变化。这说明 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 相比 F^- 不易脱附。考虑去除效果,最佳反应时间确定为 150 min,此时 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除率分别为 82.8%、99.6% 和 99.4%。

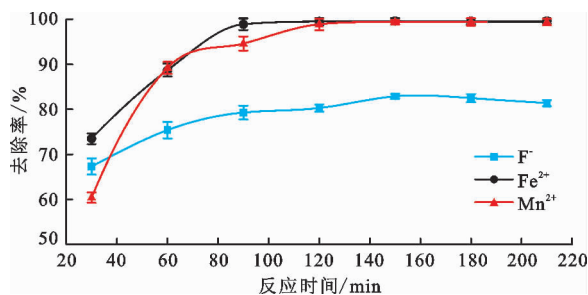


图2 不同反应时间对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率的影响

3.1.3 反应温度的影响 在 150 mL 水样中加入 600 mg HAP,pH 值为 7,反应时间为 150 min,控制反应温度 20 ~ 50 $^{\circ}C$,反应后分别测定 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度,不同反应温度对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率

的影响见图 3。由图 3 可以看出,反应温度在 20 ~ 35 $^{\circ}C$ 时,随着反应温度升高, F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率均逐渐增大,由于反应温度升高使试验水样中各离子的运动速率升高,增大了吸附剂与试验水样中各离子的接触几率,表明 HAP 的吸附是一个吸热过程。当反应温度大于 35 $^{\circ}C$ 时,各离子去除率均保持平稳,El Khal 等^[17]在研究 HAP 去除水中 Pb^{2+} 时发现温度升高使 HAP 内部结构产生膨胀效应,大量离子进一步渗透,使 HAP 的吸附更快达到饱和。综合比较认为,最佳反应温度为 35 $^{\circ}C$,此时 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率最高分别为 84.6%、99.9% 和 99.8%。

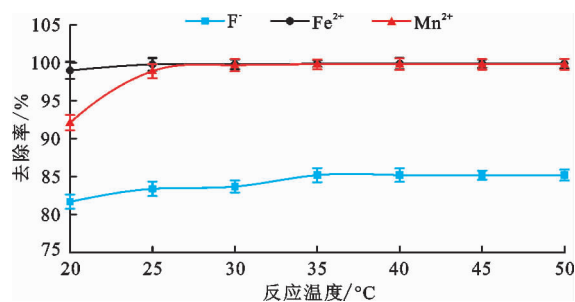


图3 不同反应温度对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率的影响

3.1.4 其他离子共存的影响 将 600 mg HAP 分别放入含不同浓度 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 的 150 mL 水样中,35 $^{\circ}C$ 条件下反应 150 min,反应后检测各离子的浓度,结果见图 4。由图 4 可知, Na^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对 F^- 的去除效果影响不大,但 HCO_3^- 的存在影响了 F^- 的去除,这是因为 HCO_3^- 在溶液中水解,导致溶液 pH 升高,更多的 OH^- 与 F^- 竞争 HAP 上的活性位点,使得 F^- 去除率下降。相比 F^- , Na^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除影响较小,这是由于 Na^+ 和 Cl^- 是一价离子,对 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 只有轻微竞争,但在高浓度下, Na^+ 和 Cl^- 引起空间位阻,并在 HAP 上竞争吸附位点,导致去除率下降。相比之下, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 较高的浓度,更能降低 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除率,这是因为 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 表现出较强的共价水合作用,减小了 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 与 HAP 表面的相互吸附作用。Wang 等^[18]在研究 HAP - BC 吸附剂去除 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 时也得到类似结论。由图 4 还可看出, Fe^{2+} 的去除效果优于 Mn^{2+} ,根据 Zhu 等^[2]的研究结果,可能因为 Fe^{2+} 具有比 Mn^{2+} 更小的离子半径, Fe^{2+} 在电子轨道原子核中具有比 Mn^{2+} 更高的吸引电荷,且较小的半径使其更容易渗透到 HAP 的微孔中。

3.2 吸附等温线

运用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型^[15] 对

HAP 同步除氟去铁锰的数据进行拟合,拟合结果见表 2。由表 2 可以看出,Langmuir 方程拟合后的 R^2 值比 Freundlich 方程拟合后的 R^2 值高,说明 HAP 对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附更符合 Langmuir 模型,属于单层吸附。表 2 中 K_L 为表示吸附有利条件的 Langmuir 常数, $0 < K_L < 1$,且 K_L 随着温度的升高而增大,说明温度升高利于吸附的进行。

在室温条件下,HAP 对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 吸附容量分别为 7.60、11.64、9.16 mg/g,将 HAP 与其他相关文献吸附剂吸附容量进行对比,结果见表 3,HAP 吸附 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 相关热力学参数见表 4。

由表 3 看可出,HAP 可以被认为是一种潜在的高效吸附剂,可用于同步去除水溶液中的 F^- 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 离子,且具有较高的吸附容量。为了探究 HAP 体系反应温度对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 离子的热力学吸附过程,通过焓变(ΔH)判断体系的热量变化、熵变(ΔS)判断体系混乱程度的变化、自由能变化(ΔG)判断吸附过程的热力学性质。由表 4 可看出, F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 离子的热力学回归方程的斜率均为负,且 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$,上述各参数特征说明 HAP 对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 离子的吸附是自发的吸热熵增过程。

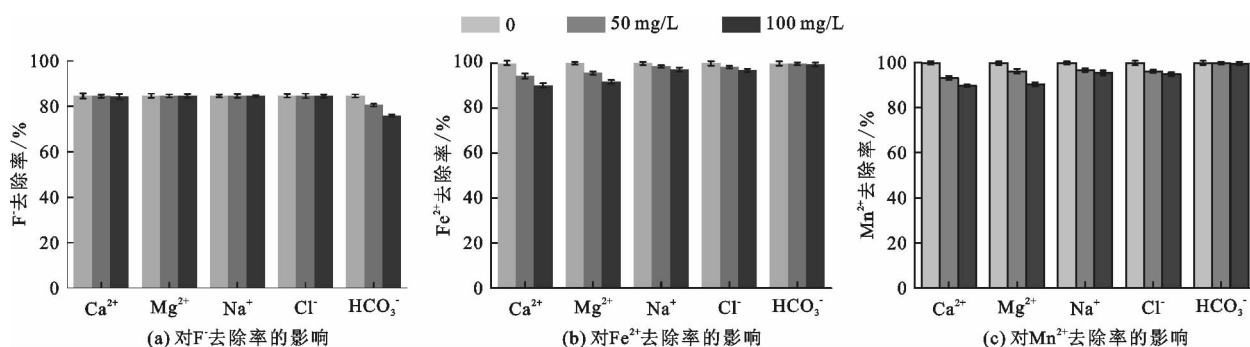


图 4 不同浓度的其他离子共存对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 去除率的影响

表 2 HAP 吸附 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附等温拟合参数

离子 类型	温度/ ℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
F^-	15	6.90	0.2483	0.9973	1.5736	0.4540	0.9652
	25	7.33	0.3213	0.9967	1.9047	0.4335	0.9651
	35	7.60	0.4795	0.9929	2.4642	0.3773	0.9848
Fe^{2+}	15	8.10	0.5115	0.9985	4.8511	0.1197	0.9871
	25	10.05	0.5123	0.9981	5.2797	0.1584	0.9932
	35	11.64	0.6736	0.9977	6.1565	0.1644	0.9934
Mn^{2+}	15	4.11	1.1305	0.9980	2.3422	0.1712	0.9907
	25	6.66	1.7905	0.9975	3.6669	0.2133	0.9853
	35	9.16	1.9561	0.9960	4.8388	0.2661	0.9890

表 3 HAP 与相关文献的吸附剂在去除 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 方面吸收能力比较

吸附剂	pH	$F^- q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$Fe^{2+} q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$Mn^{2+} q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	来源
生物磷灰石	5~6	4.99			文献[19]
颗粒活性炭	7		3.58	2.54	文献[6]
天然贝壳	7~9	4.91	3.80	4.09	文献[3]
HAP	7	7.60	11.64	9.16	本文

表 4 HAP 吸附 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 相关热力学参数

离子	温度/K	ΔG	ΔS	ΔH	拟合方程
F^-	288	-1.39			
	298	-2.45	183.09	51.59	$y = -6.21x + 22.02$
	308	-4.99			
Fe^{2+}	288	-4.03			
	298	-5.39	181.55	48.40	$y = -5.82x + 21.84$
	308	-7.59			
Mn^{2+}	288	-8.89			
	298	-12.08	247.02	62.01	$y = -7.46x + 29.71$
	308	-13.71			

3.3 吸附动力学分析

运用准一级动力学和准二级动力学方程^[20]对 HAP 同步除氟去铁锰的数据进行拟合,拟合结果见表 5。由表 5 中看出,应用准二级动力学方程拟合后的 R^2 值高于应用准一级动力学方程拟合后的 R^2 值,因此,准二级动力学可以更好地描述 HAP 对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 同步吸附过程,且准二级动力学模型表明吸附由表面反应过程控制,而非吸附质扩散过程控制^[21]。

3.4 比表面积孔隙度分析

HAP 的 N_2 吸附-脱附等温线见图 5。

表 5 HAP 吸附 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附动力学拟合参数

离子 类型	浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_1 / min^{-1}	R^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_2 / min^{-1}	R^2
F^-	5	0.69	0.0187	0.9570	1.19	0.0385	0.9949
	10	1.41	0.0193	0.9129	2.41	0.0181	0.9940
	20	2.24	0.0164	0.8351	4.58	0.0160	0.9979
Fe^{2+}	20	9.18	0.0914	0.9539	5.95	0.0054	0.9965
	30	10.43	0.0843	0.9943	8.93	0.0037	0.9947
	40	18.20	0.0838	0.9587	12.66	0.0018	0.9960
Mn^{2+}	5	1.31	0.0785	0.9709	1.38	0.0393	0.9959
	10	2.37	0.0734	0.9541	2.76	0.0199	0.9949
	20	4.24	0.0696	0.9775	5.45	0.0114	0.9989

通过 N_2 吸附-脱附方法测定出 HAP 的孔径为 5.08 nm,在 2~50 nm 范围内,孔隙属于介孔,介孔有利于 HAP 对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的同步吸附^[22],BET 比表面积为 $21.68 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

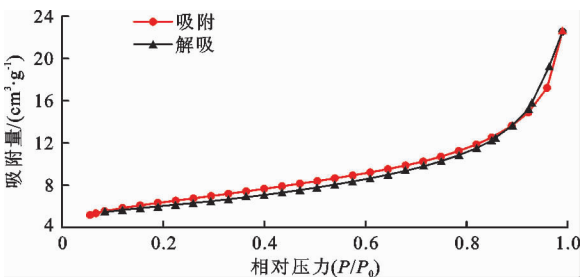


图 5 HAP 的 N_2 吸附-脱附等温线

3.5 X 射线衍射分析

HAP 吸附前后 XRD 衍射图谱如图 6 所示。由图 6 可以看出,在 2θ 为 26° 、 32° 、 33° 、 40° 、 47° 处的特征结晶峰证实了 HAP 结构的形成^[18],HAP 与复合水样反应后出现新衍射峰,形成的新化合物为

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 、 $\text{Fe}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mn}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。

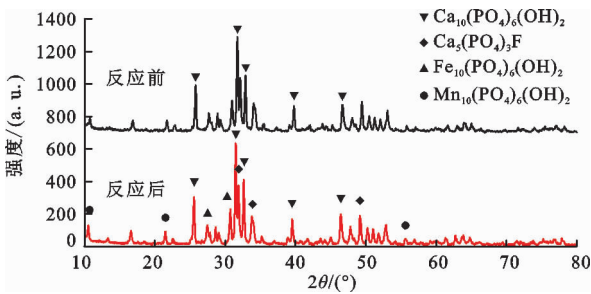


图 6 HAP 吸附前后 XRD 衍射图谱

3.6 红外光谱分析

HAP 吸附反应前后的红外光谱图如图 7 所示。图 7 中位于 3566.3 cm^{-1} 的带属于 OH^- 的振动峰,在 567.07 、 603.71 和 1041.56 cm^{-1} 对应 PO_4^{3-} 的振动峰^[10]。相比反应前,反应后观察到对应于 OH^- 和 PO_4^{3-} 的峰值略有偏移,表明 OH^- 参与了 F^- 的离子交换反应, PO_4^{3-} 可能参与了 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的络合反

应,并生成磷酸盐络合物。在 $1\,386.80\text{ cm}^{-1}$ 处为 NO_3^- 振动峰,这可能因为制备 HAP 时加入硝酸钙溶液,反应时的 NO_3^- 溶于废水溶液中,使 NO_3^- 振动峰明显减弱^[23]。

3.7 扫描电镜分析

图 8 为 HAP 处理复合试验水样反应前后 SEM 图和 EDS 图,由图 8 可以看出,HAP 表面颗粒呈现多孔形态(图 8(a)),这为 HAP 的吸附增加了吸附位点;处理试验水样后 HAP 表面有絮状物质产生并附着在 HAP 表面(图 8(b)),说明 HAP 对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 进行了表面物理吸附。HAP 主要由 Ca、

O、P 元素组成(图 8(c)),吸附反应后图谱(图 8(d))中出现了 F、Fe、Mn 元素,吸附后 Ca、P 和 O 原子重量百分比明显降低。

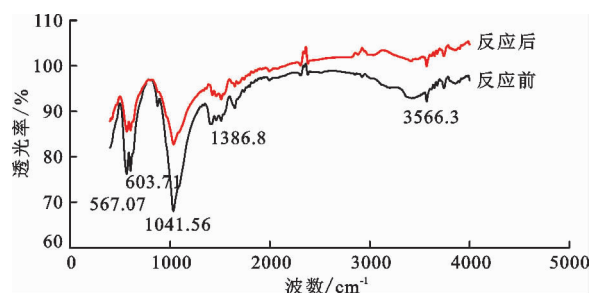


图 7 HAP 吸附反应前后红外光谱图

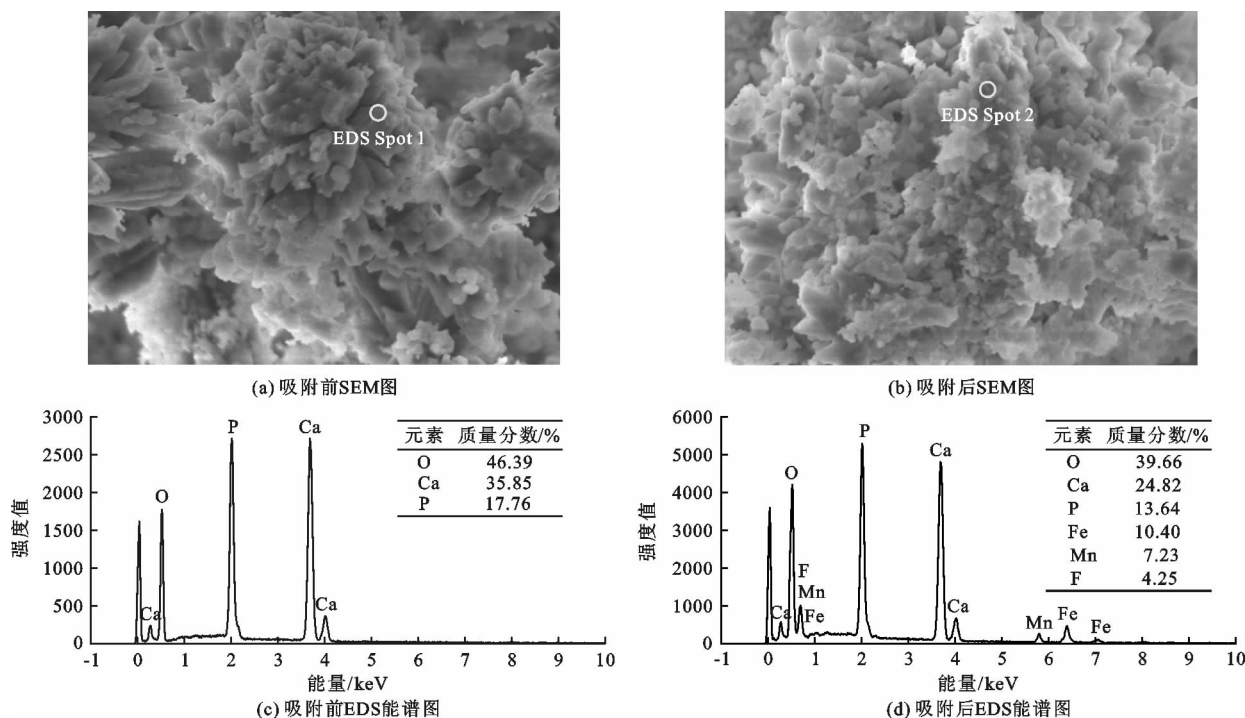


图 8 HAP 吸附 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 前后的 SEM 图和 EDS 能谱图

3.8 吸附机理分析

HAP($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 结构表面有大量的 OH^- 、 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} , PO_4^{3-} 与 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 发生表面络合作用,在 XRD 衍射图谱中显示形成新的络合物;之后 Ca^{2+} 与之进行离子交换反应。由准二级动力学可知,HAP 对 Fe^{2+} 的吸附量(11.64 mg/g)大于对 Mn^{2+} 的吸附量(9.16 mg/g),Zhu 等^[24]认为这与离子电负性有关, Fe^{2+} (1.83)、 Mn^{2+} (1.55)的电负性比 Ca^{2+} (1.00)大得多, Fe^{2+} 的吸附速率大于 Mn^{2+} ,且电负性越大的离子越优先占据吸附位,因此 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 更易与 Ca^{2+} 进行离子交换作用,并占据 PO_4^{3-} 的空位,使 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 更好地固定在 HAP 上,这与邹雪艳等^[25]研究纳米羟基磷灰石去除溶液

中的 Pb^{2+} 时的机理类似。王晓等^[26]也认为 HAP 粉体中的 Ca^{2+} 通过离子扩散、离子交换以及表面络合的方式实现了对 Cd^{2+} 等重金属离子的去除。与此同时,带负电的 F^- 与表面带正电的 HAP 产生静电吸引力,陈芳琳等^[27]研究认为 HAP 表面的羟基($-\text{OH}$)易于缺失并形成阴离子吸附位点, F^- 先被吸附到 HAP 表面,后与 HAP 中大量的 OH^- 进行离子交换作用,从而达到了同步除氟去铁锰的目的。综合分析,HAP 对地下水中 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的同步去除过程为物理吸附、以离子交换反应体现的化学吸附以及表面络合反应。

3.9 羟基磷灰石的再生循环及在实际地下水中的应用

通过最佳静态条件,使用 $0.1\text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 和

0.1 mol/L HNO_3 作为洗脱液^[28],对吸附后的 HAP 小球进行了 5 次再生循环的测试,各循环次数后对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除率变化如图 9 所示。

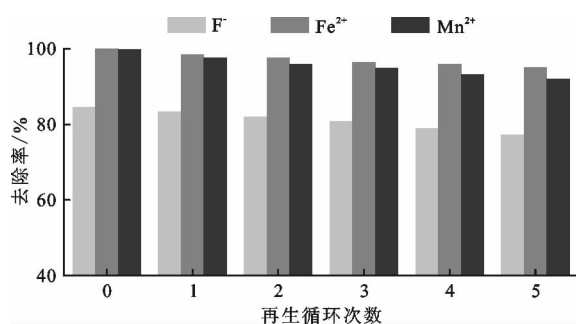


图9 HAP 对各离子去除率随再生循环次数的变化

由图 9 可看出,随着再生循环次数的增加,HAP 对各离子去除率逐渐降低,这是因为 HAP 小球再生循环使用时洗脱不充分,导致尚有离子留存于吸附位点中,降低了对离子的吸附性能。观察到在 5 次循环之后,HAP 小球仍能保持其形状,没有重量明显减少的情况,这对于回收是非常有利的。这些结果表明,HAP 具有良好潜在应用的再生稳定性和可重复利用性能。

为了研究 HAP 小球对实际地下水的吸附性能,将 HAP 小球放入 150 mL 实际地下水水样中,进行 3 次试验,反应后分别检测 F^- 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 浓度,结果如图 10 所示。由图 10 可见,反应后 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度降至约 0.66、0.23、0.07 mg/L,均达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)^[29] 的要求,因此,HAP 可成为含有高氟铁锰的地下水修复优良的吸附剂。

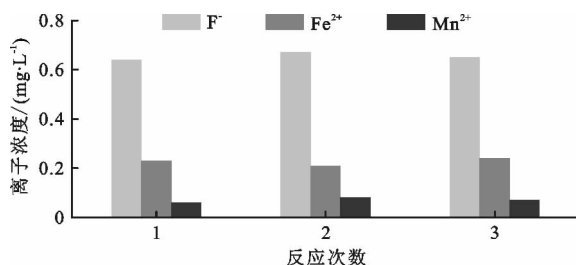


图10 HAP 对实际地下水中 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附效果

4 结 论

(1)HAP 同步处理 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 复合水样的最佳反应条件为:投加量为 4 g/L、反应时间为 150 min,反应温度 35 ℃,此时,HAP 对试验水样中 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的去除率最高分别为:84.6%、99.9%、99.8%。 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的存在分别影响 F^-

和 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附效果,且浓度越高影响越大。

(2)Langmuir 吸附等温模型和准二级动力学方程更好地描述了 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 在 HAP 上的同步吸附过程。热力学分析结果说明 HAP 对 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的同步吸附是一个自发的吸热熵增过程。

(3)通过微观表征进一步表明了 F^- 与 HAP 中的 OH^- 发生了吸附和离子交换反应,金属离子 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 与 HAP 中的 Ca^{2+} 发生了物理吸附、以离子交换体现的化学吸附以及与 PO_4^{3-} 发生的表面络合反应。

(4)HAP 小球 5 次的吸附再生循环试验,验证了 HAP 同步去除 F^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 稳定的再生性和可重复利用性。HAP 对实际地下水水样的吸附结果均达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求。

参考文献:

- [1] ESFANDIAR N, NASERNEJAD B, EBADI T. Removal of Mn (II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM) [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3726–3736.
- [2] ZHU Chi, WANG Shui, HU Kaiming, et al. Study on fluoride, iron and manganese removal from aqueous solutions by a novel composite adsorbent [J]. Advanced Materials Research, 2013, 821–822: 1085–1092.
- [3] DAS D P, DAS J, PARIDA K. Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 261: 213–220.
- [4] AKBAR N A, AZIZ H A, ADLAN M N. Iron and manganese removal from groundwater using high quality limestone [J]. Applied Mechanics and Materials, 2015, 802: 460–465.
- [5] DEHGHANI M H, FARAJI M, MOHAMMADI A, et al. Optimization of fluoride adsorption onto natural and modified pumice using response surface methodology: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, 34(2): 454–462.
- [6] SHAVANDIA M A, Z HADDADIAN, ISMAIL M H S, et al. Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, 43(5): 750–759.
- [7] 左卫元,黄汉猛,蒋小龙.铁/铝复合氧化物对氟离子的吸附 [J].水资源与水工程学报,2016,27(4):110–112+118.
- [8] LIN Kaili, PAN Jiayong, CHEN Yiwei, et al. Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapa-

- tite nanopowders [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 231–240.
- [9] AVRAM A, FRENTIU T, HOROVITZ O, et al. Hydroxyapatite for removal of heavy metals from wastewater[J]. *Studia Ubb Chemia*, 2017, 4(Tom I): 93–104.
- [10] 胡家朋, 吴代赦, 肖丽盈, 等. 羟基磷灰石的制备及其对水中氟离子的吸附[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(4): 1823–1830.
- [11] POPA M, BOSTAN R, VARVARA S, et al. Removal of Fe, Zn and Mn ions from acidic mine drainage using hydroxyapatite[J]. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 2016, 17(4): 1472–1480.
- [12] 张春晗, 侯朝霞, 王少洪, 等. 羟基磷灰石改性及其吸附重金属离子研究进展[J]. *兵器材料科学与工程*, 2016, 39(4): 129–134.
- [13] LIANG Wen, ZHAN Lei, PIAO Longhua, et al. Fluoride removal performance of glass derived hydroxyapatite[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(2): 205–209.
- [14] 张连科, 王洋, 王维大, 等. 磁性羟基磷灰石/生物炭复合材料的制备及对 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(11): 4360–4370.
- [15] 王传岭, 于敏, 苏桂漫. 羟基磷灰石改性柚子皮吸附剂的制备及其对 Cu^{2+} 吸附性能的研究[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(10): 191–196.
- [16] 李新云, 郑大成, 应波. 羟基磷灰石降氟剂合成方法降氟机理研究进展[J]. *卫生研究*, 2002, 31(2): 136–138.
- [17] EL KHAL H, BATIS N H. Effects of temperature on the preparation and characteristics of hydroxyapatite and its adsorptive properties toward lead [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(5): 3597–3607.
- [18] WANG Yuying, LIU Yuxue, LU Haohao, et al. Competitive adsorption of $Pb(II)$, $Cu(II)$, and $Zn(II)$ ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 261: 53–61.
- [19] GAO Shan, CUI Jing, WEI Zhenggui. Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2009, 130(11): 1035–1041.
- [20] 殷晓春, 吴建军, 赵翊, 等. 高分子改性黄原胶/羟基磷灰石复合水凝胶的制备及其吸附金属离子性能[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(2): 633–641.
- [21] 胡冬雪, 张飞杰, 周燕, 等. 腐殖酸负载羟基磷灰石对废水中 Cd^{2+} 吸附性能的影响[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(12): 4022–4030.
- [22] 孙伟. 腐殖酸负载羟基磷灰石对重金属吸附性能研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2018.
- [23] 李喜林, 于晓婉, 李磊, 等. 蛇纹石负载羟基磷灰石对矿区地下水中氟、铁和锰的动态吸附性能[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(3): 1056–1066.
- [24] ZHU Kongjun, YANAGISAWA K, SHIMANOUCI R, et al. Preferential occupancy of metal ions in the hydroxyapatite solid solutions synthesized by hydrothermal method [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(4–5): 509–513.
- [25] 邹雪艳, 赵彦保, 张治军. 纳米羟基磷灰石纳米管的一种简便制备方法及其对溶液中重金属离子的吸附(英文)[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(4): 747–754.
- [26] 王晓, 杨启鹏, 徐龙泉, 等. 硅烷偶联剂 KH-570 表面修饰羟基磷灰石的结构与吸附性能研究[J]. *材料导报*, 2012, 26(6): 117–120.
- [27] 陈芳琳, 汪日圆, 陈浩然, 等. 纤维素/羟基磷灰石气凝胶的制备及其吸附性能[J]. *山西化工*, 2020, 40(5): 7–10.
- [28] LI Xilin, YU Xiaowan, LIU Ling, et al. Preparation, characterization serpentine-loaded hydroxyapatite and its simultaneous removal performance for fluoride, iron and manganese [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(27): 16201–16215.
- [29] 中华人民共和国, 卫生部中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.