

锶掺杂羟基磷灰石除氟的吸附行为及机理研究

刘雨秋¹, 张永奎¹, 刘小龙², 王雅博^{1*}

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065;

2. 中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都 610213)

摘要:通过共沉淀法合成锶掺杂羟基磷灰石 (Sr-HAP), 并将其用于水中氟离子的去除。结果表明, 少量锶掺杂提高了 HAP 比表面积, 从而暴露出更多的活性 OH⁻ 位点; Sr-HAP 对氟离子的吸附符合 Langmuir 模型和拟二级动力学模型, 通过模型拟合计算出对氟离子的 q_m 为 20.75 mg/g; 偏酸性和中性条件下, Sr-HAP 对氟离子的吸附效果稳定; Sr-HAP 吸附除氟的机理主要是静电吸引作用和离子交换。

关键词:羟基磷灰石; 锶掺杂; 氟离子; 吸附; 废水

中图分类号: X523

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0176-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.032

Fluoride removal by Sr-doped hydroxyapatite: Adsorption behaviors and mechanism study

LIU Yu-qi¹, ZHANG Yong-kui¹, LIU Xiao-long², WANG Ya-bo^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Key Laboratory of Reactor Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

Abstract: Strontium-doped hydroxyapatite (Sr-HAP) is synthesized via co-precipitation method and applied for removing fluoride ion from aqueous solution. A small amount of Sr doping increases efficiently specific surface area of HAP, thereby exposing more active hydroxyl sites. The adsorption behaviors of F⁻ by Sr-HAP follow the Langmuir model and the pseudo-second-order kinetic model. It is found through model fitting calculation that the maximum adsorption capacity of fluoride ion by Sr-HAP is 20.75 mg·g⁻¹. Both acidic and neutral environments are favorable for F⁻ adsorption. It is suggested that electrostatic interaction and ion exchange are the main adsorption mechanisms of F⁻ by Sr-HAP.

Key words: hydroxyapatite; strontium doping; fluoride ion; adsorption; wastewater

氟污染问题已经遍及全国, 尤其是云南、贵州一带, 氟污染导致约 3 亿人安全用水的问题^[1]。长期饮用氟含量超标水导致氟在肝脏内聚集, 从而引发对人体危害严重的慢性氟中毒^[2]、氟骨病等^[3]。因此, 水体中氟的去除是亟须解决的问题。

吸附法作为一种精度除氟的方法, 具有环境友好、成本低、操作简单等优点^[4], 但同时也存在吸附材料的吸附容量有限以及难重复再生等问题。在众多吸附材料中, 羟基磷灰石 (Hydroxyapatite, HAP) 是表现出良好处理效果的吸附除氟材料^[5]。羟基磷灰石分子式为 Ca₅(PO₄)₃OH, 氟离子可以取代 HAP 中的 OH⁻ 生成氟磷灰石, 这是 HAP 作为吸附除氟材料的本质前提^[6]。Poinern 等^[7]利用超声波

组合技术合成了纳米 HAP, 通过 Langmuir 模型拟合得出对氟的最大吸附容量为 5.5 mg/g。另外, HAP 中的钙离子可以被多种金属离子通过离子交换反应代替, 杂原子掺杂使得羟基磷灰石结晶发生畸变, 增大比表面积, 从而暴露出更多的活性羟基位点, 增加吸附容量^[8]。Nie 等^[9]利用铝对 HAP 进行改性合成了 Al-HAP, 相较于原始 HAP 材料, 改性后的 Al-HAP 对氟的最大吸附容量由 16.38 mg/g 提高到 32.57 mg/g。

锶作为钙的同主族元素, 两者具有相似的最外层电荷性质, 锶离子更易与钙离子发生置换反应, 掺杂进羟基磷灰石晶格中实现对羟基磷灰石的改性。因此, 笔者选择锶元素对 HAP 进行改性, 通过共沉

收稿日期: 2022-07-05; 修回日期: 2023-04-06

基金项目: 反应堆燃料及材料重点实验室基金 (STRFML-2020-22); 四川大学“化工之星”优秀青年人才培养计划 (2021)

作者简介: 刘雨秋 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为水体中氟污染物去除, 771916279@qq.com; 王雅博 (1985-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为先进功能材料合成及水体污染物去除, 通讯联系人, ybwang@scu.edu.cn。

淀原位掺杂的方式将锶掺入 HAP 晶格合成锶掺杂羟基磷灰石,并对其吸附水体中氟离子的行为进行研究,考察了环境因素对吸附除氟的影响,基于材料结构分析及静态和动态吸附行为解析,初步阐明了锶掺杂羟基磷灰石吸附除氟的机理。

1 实验材料和方法

1.1 材料与试剂

无水氯化钙、六水合氯化锶、磷酸氢二钠、氟化钠、氢氧化钠、硝酸(68%)、氯化钠等均为分析纯试剂;三水合乙酸钠、丙酮等均为色谱纯,成都市科隆化学品有限公司生产;1 000 mg/L 氟离子标准溶液,国家有色金属及电子材料分析测试中心生产;六水合硝酸镧,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司生产;茜素氨羧络合剂,色谱纯,上海麦克林生化科技有限公司生产。

1.2 锶掺杂羟基磷灰石的制备

将共 10 mmol 的氯化钙和氯化锶溶于 100 mL 去离子水中,同样用 100 mL 去离子水溶解 6 mmol 的磷酸二氢钠,将两溶液混合,然后用氢氧化钠调节溶液 pH 至 6,将调好 pH 的溶液于室温下搅拌 1 h,陈化 12 h,离心洗涤后置于 80℃ 烘箱中干燥,研磨成细粉,HAP 或 Sr-HAP 材料的命名及前驱体中 Sr:Ca 摩尔比如表1所示。

表 1 HAP 及 Sr-HAP 的合成条件及材料性质

名称	前驱体	样品
	$n(\text{Sr}):n(\text{Ca})$	$n(\text{Sr}):n(\text{Ca})$
HAP	0	0
Sr-HAP-A	1:99	0.72:99.28
Sr-HAP-B	3:97	1.61:98.39
Sr-HAP-C	5:95	2.29:97.71
Sr-HAP-D	7:93	2.57:97.43

1.3 吸附实验

采用 HJ 488—2009《水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法》对溶液中的氟离子含量进行测定。

静态吸附实验:模拟废液为氟化钠溶液,用 HNO₃ 及 NaOH 调节模拟液 pH 为 5。在 50 mL 离心管中加入 40 mL 氟化钠溶液后,投入 1 g/L 的 HAP 或 Sr-HAP 吸附剂,在混悬仪上 70 r/min 反应 12 h,反应结束后取上清液进行测定。

动态吸附实验:模拟废液为氟化钠溶液,用 HNO₃ 及 NaOH 调节模拟液 pH 为 5,用自行搭建的

动态吸附装置进行吸附实验。吸附填料为 Sr-HAP-D 材料,填料高度为 1、3、5 cm。在预先设定的时间点取样测定。

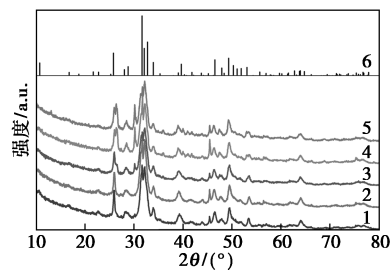
1.4 材料表征

利用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku D/max-TTR III)分析所得样品的晶体结构。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEOL JSM 7610F)观察样品的微观形貌。在 150℃ 下对样品脱气 8 h 后,用氮气吸附/脱附仪(Micromeritics ASAP 2020)在 -196℃ 下测量样品的吸附/脱附等温线,通过 BET 模型计算材料的比表面积,利用 BJH 模型计算材料的孔体积和孔径分布。利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES, Agilent 730)测定消解液中钙离子和锶离子的含量,进而计算样品中实际的钙和锶的摩尔比。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi, Kratos Axis Ultra DLD Al-K α)对吸附前后材料表面的主要元素进行检测,并分析元素的存在状态。利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Bruker, Tensor 27)对比吸附前后官能团变化。利用等电荷点测定法对不同 pH 环境内的材料所带电性进行测试,确定零点电荷值(pH_{pzc})。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

HAP 及 Sr-HA 的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,所有样品的衍射峰与标准谱图库中 HAP 的衍射峰(PDF#72-1243)吻合。随着锶掺杂摩尔分数的增加,衍射峰逐渐变宽且峰强度变弱,这是锶的掺入导致 HAP 晶体产生畸变所造成的^[10]。此外,随着前驱体中 Sr 摩尔分数的增加,Sr-HAP 样品在 $2\theta = 26.54^\circ$ 处开始出现较明显的裂峰, $2\theta = 30.24^\circ$ 处有磷酸氢钙的衍射峰出现^[11]。根据 XRD 结果可知,成功制备了锶掺杂的羟基磷灰石,且锶的



1—HAP; 2—Sr-HAP-A; 3—Sr-HAP-B; 4—Sr-HAP-C; 5—Sr-HAP-D; 6—PDF#72-1243

图 1 HAP 及 Sr-HAP 的 X 射线衍射图

掺杂并不影响材料的主要晶型结构。

由表 1 中数据可知, 锶离子成功替代部分钙离子进行 HAP 的改性, 但由于锶离子相对更大的半径 (Sr^{2+} 0.112 nm, Ca^{2+} 0.099 nm), 在较高掺杂摩尔分数的条件下, 锶离子较难全部替代钙离子形成 Sr-HAP。当锶摩尔分数增加到 7% 时, 实际的锶掺杂摩尔分数仅提高到 2.57%, 表明继续提高前驱体中锶摩尔分数对实际掺杂量的影响较小。

HAP、Sr-HAP-A、Sr-HAP-B、Sr-HAP-C、Sr-HAP-D 的 FESEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, HAP 材料主要为纳米级别的颗粒堆积在一起, 锶掺杂后的 HAP 仍然保留了纳米颗粒聚集体的结构。利用 N_2 吸附对典型材料 HAP 和 Sr-HAP-D 的孔结构进行表征, 利用 BET 方法计算得到材料的比表面积, 其中 HAP 的表面积为 $21.19 \text{ m}^2/\text{g}$, 锶掺杂后, Sr-HAP-D 样品的比表面积增加至 $64.23 \text{ m}^2/\text{g}$ 。同时, 样品的孔体积也由 HAP 的 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 扩大到 Sr-HAP-D 的 $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。表明锶掺杂可以使羟基磷灰石晶体坍塌, 有效增大其比表面积和孔体积。

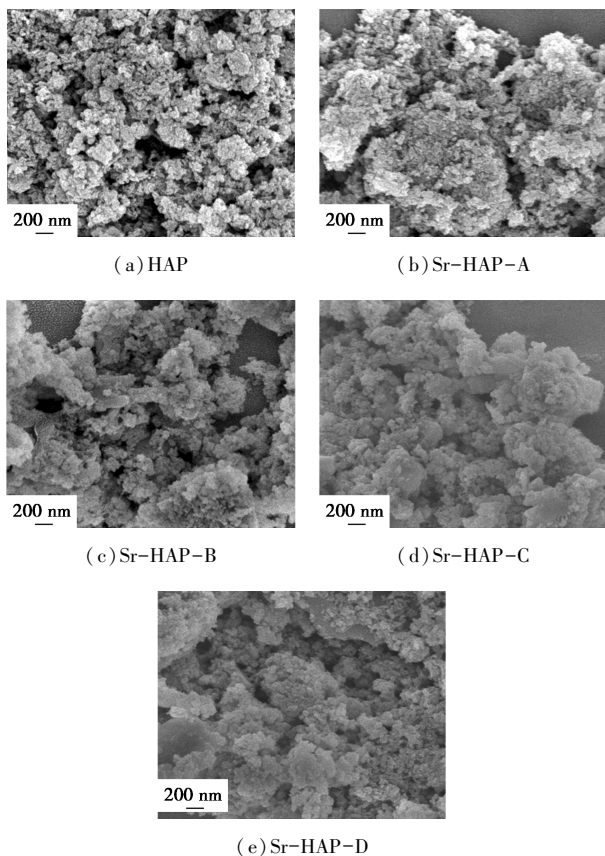
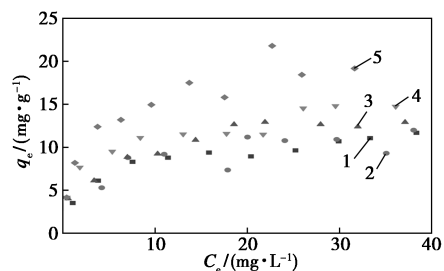


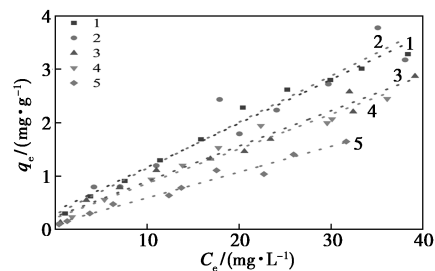
图 2 HAP、Sr-HAP-A、Sr-HAP-B、Sr-HAP-C、Sr-HAP-D 的 FESEM 图

2.2 HAP 和 Sr-HAP 吸附氟离子的吸附热力学研究

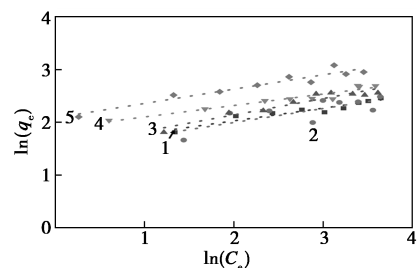
HAP 和 Sr-HAP 对氟离子的吸附热力学性能如图 3、表 2 所示。从图 3、表 2 中可以看出, HAP 材料对氟离子吸附的 q_m 约 12.19 mg/g , 该结果与文献数据对比处于中上水平。锶掺杂后, Sr-HAP 材料对氟离子的吸附有一定程度的增加, 锶掺杂量较高的 Sr-HAP-D 样品对氟离子的 q_m 达 20.75 mg/g , 相较于未掺杂的 HAP 样品, 吸附容量提升了 70.22%。



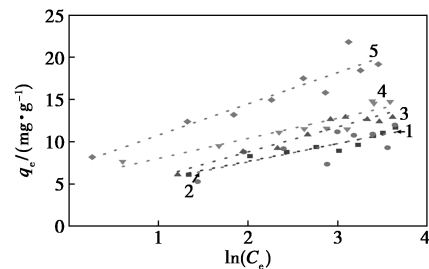
(a) HAP 及 Sr-HAP 材料吸附除氟的等温线



(b) Langmuir 模型拟合图



(c) Freundlich 模型拟合图



(d) Temkin 模型拟合图

1—HAP; 2—Sr-HAP-A; 3—Sr-HAP-B;
4—Sr-HAP-C; 5—Sr-HAP-D

图 3 HAP 及 Sr-HAP 材料对氟离子的吸附热力学性能

表 2 羟基磷灰石基材料吸附除氟的性能比较

吸附剂	pH	吸附时间	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	参考文献
n-HAP	5	100 min	4.58	[12]
HAPs	5	2 h	0.49	[13]
G-HAP	6.72	12 h	17.34	[14]
Al-HAP	7	12 h	32.57	[9]
Cellulose-HAP	6.5	6 h	4.20	[15]
Synthetic HAP	4.16	1.5 h	3.12	[5]
HAP/SA	7	1.5 h	50±5	[16]
HHHMS	4	8 min	29.82	[17]
un-Calcined HAP	5	24 h	6.30	[18]
HAP	5	12 h	12.19	本研究
Sr-HAP	5	12 h	20.75	本研究

将数据通过 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型进行拟合的方程式分别为^[19]:

$$C_e/q_e = 1/(q_m K_L) + C_e/q_m \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (2)$$

$$q_e = (b/RT) \ln A_T + (RT/b) \ln C_e \quad (3)$$

式中: q_e 为达到吸附平衡时吸附容量, mg/g ; C_e 为吸附平衡时溶液中的氟离子质量浓度, mg/L ; q_m 为最大吸附容量, mg/g ; K_L 为 Langmuir 吸附常数, L/mg ; K_F 为 Freundlich 吸附常数, L/g ; $1/n$ 为吸附强度; A_T 为 Temkin 平衡结合常数, L/g ; b 为与吸附能变化有关的 Temkin 常数; T 为温度, K ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

模型拟合结果如图 3(b)~图 3(d) 所示, 相关模型参数如表 3 所示。根据 R^2 比较可知, Langmuir 模型拟合的 R^2 值明显高于其余模型, 表明 HAP 以及 Sr-HAP 系列材料对氟离子的吸附行为符合单分子层吸附。由 Langmuir 模型拟合可知, 随着锶掺杂

表 3 HAP 及 Sr-HAP 吸附氟离子的 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型拟合参数值

吸附剂	Langmuir 常数			Freundlich 常数			Temkin 常数		
	$q_m/$ ($\text{mg}\cdot$ g^{-1})	K_L	R^2	K_F	n	R^2	A_T	b	R^2
HAP	12.19	0.234	0.982	4.69	4.14	0.918	5.39	1095	0.914
Sr-HAP-A	11.57	0.305	0.927	4.32	3.76	0.613	8.84	1137	0.605
Sr-HAP-B	15.13	0.272	0.976	4.57	3.14	0.914	19.10	855	0.923
Sr-HAP-C	15.45	0.297	0.970	6.59	4.59	0.928	10.80	1041	0.878
Sr-HAP-D	20.75	0.427	0.975	8.06	3.69	0.923	6.75	617	0.882

摩尔分数的增加, Sr-HAP 对氟离子的吸附容量也在逐步增加。当 $n(\text{Sr}) : n(\text{Ca}) = 7 : 93$ 时 q_m 达到最大, 相较于未掺杂锶的 HAP 吸附容量提升效果明显。

为了进一步探讨反应过程中的能量变化, 对不同温度下 Sr-HAP-D 对氟的吸附效果进行了对比。焓变 ΔH^0 、熵变 ΔS^0 和吉布斯自由能变 ΔG^0 的方程式如下:

$$K_d = m q_e / C_e \quad (4)$$

$$\ln K_d = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (6)$$

其中: m 为吸附剂用量, g/L ; K_d 为温度 T 下的平衡常数; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为绝对温度, K 。

Sr-HAP-D 吸附氟离子的范德霍夫曲线如图 4 所示, 其热力学参数如表 4 所示。从图 4 中可以看出, 拟合后的直线斜率为负, 表示吸附剂吸附氟离子的过程是吸热的。从表 4 中可以看出, 吉布斯自由能变 ΔG^0 为负值, 说明该过程为自发的, 另外, 随着温度的升高, ΔG^0 也随之变得更负, 表明反应是一个不断吸热的过程。 ΔH^0 为正同样验证了反应是吸热的, 由 ΔS^0 可以判断吸附过程是由有序变成无序的过程。

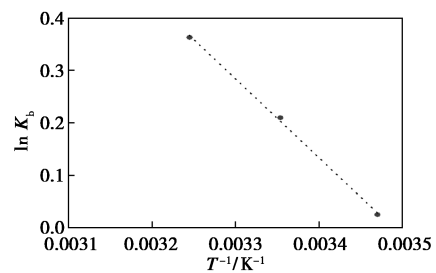


图 4 Sr-HAP-D 吸附氟离子的范德霍夫曲线

表 4 Sr-HAP-D 吸附氟离子的热力学参数

T/K	$\Delta H^0/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^0/$ [$\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$]	$\Delta G^0/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
288.15			-0.06
298.15	21.13	4.85	-0.52
308.15			-0.93

2.3 HAP 和 Sr-HAP 吸附氟离子的吸附动力学研究

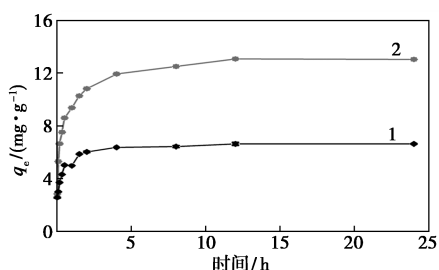
HAP 及 Sr-HAP-D 吸附氟离子的吸附动力学及其拟合曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,

HAP 和 Sr-HAP-D 对氟离子的吸附均在 5 h 时基本达到吸附平衡,但 Sr-HAP-D 对氟离子的吸附效率明显高于 HAP。由图 5(a)可知,Sr-HAP-D 材料在 5 h 后对氟仍有一定量的吸附,直至 12 h 时才达到了完全的吸附平衡。其中,拟一级动力学和拟二级动力学拟合公式分别为^[20]:

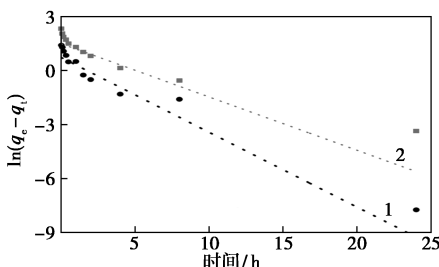
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (8)$$

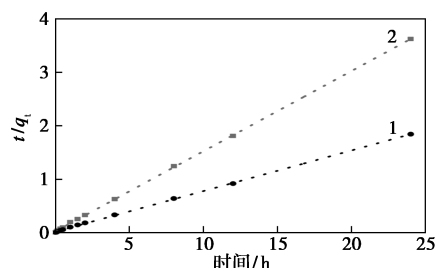
式中: q_t 为任一时刻 t 时的氟离子吸附容量,mg/g; q_e 为达到平衡时氟离子的吸附容量,mg/g; k_1 为拟一级反应的速率常数, h^{-1} ; k_2 为拟二级反应的速率常数, $g/(mg \cdot h)$ 。HAP 及 Sr-HAP-D 吸附氟离子的拟一级和拟二级动力学模型拟合参数值见表 5。



(a) 吸附动力学曲线



(b) 拟一级动力学模型拟合曲线



(c) 拟二级动力学模型拟合曲线

1—HAP; 2—Sr-HAP-D

图 5 HAP 及 Sr-HAP-D 吸附氟离子的吸附动力学及其拟合曲线

从图 5(b)~5(c)可知,HAP 与 Sr-HAP-D 对氟离子吸附的拟二级动力学模型拟合相关系数 R^2 均在 0.999 以上,拟合性较好,表明所制备的材料对氟离子的吸附速率是由吸附剂表面未被占据的吸附空位数的数目的平方来决定的^[21]。

表 5 HAP 及 Sr-HAP-D 吸附氟离子的拟一级和拟二级动力学模型拟合参数值

吸附剂	拟一级动力学参数		拟二级动力学参数	
	k_1/h^{-1}	R^2	$k_2/[g \cdot (mg \cdot h)^{-1}]$	R^2
HAP	0.296	0.637	0.840	0.999
Sr-HAP-D	0.416	0.853	0.271	0.999

2.4 典型环境条件对氟离子吸附的影响

选择 q_m 最高的 Sr-HAP-D,考察了典型环境因素对氟离子吸附的影响,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,在初始 pH 3~7 的条件下,Sr-HAP-D 对氟离子的吸附容量没有明显差别,但初始溶液 pH 提升到 9 及以上时吸附效果显著降低。当羟基磷灰石材料处于不同的溶液 pH 环境时会表现出不同的电性,在酸性时材料显电正性,有利于吸附带负电的氟离子;当处于碱性环境时,羟基磷灰石材料显电负性,不利于吸附带负电的氟离子。另外,pH 较高时, OH^- 会与 F^- 发生竞争性反应,也会导致材料除氟效果变差^[22]。因此,在后续反应中,氟离子溶液的初始 pH 保证在酸性或近中性范围内有利于氟离子的吸附去除。

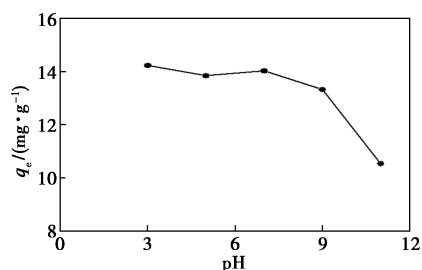


图 6 初始溶液 pH 对 Sr-HAP-D 吸附氟离子的影响

水体中典型共存阴离子对氟离子吸附脱除的影响如表 6 所示。从表 6 中可以看出,卤素离子和 SO_4^{2-} 对氟离子的吸附影响相对较小;但 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 PO_4^{3-} 对氟离子的吸附有显著的抑制作用,原因是由于 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 PO_4^{3-} 在水中会发生水解,使得

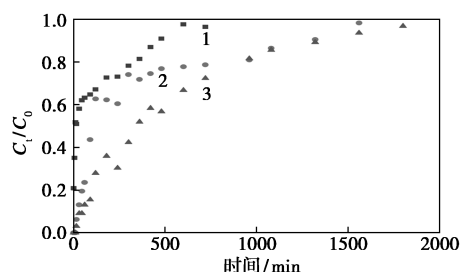
表 6 共存离子多 Sr-HAP-D 吸附氟离子的影响

共存离子类型	吸附容量/($mg \cdot g^{-1}$)	共存离子类型	吸附容量/($mg \cdot g^{-1}$)
Cl^-	12.12	PO_4^{3-}	8.89
Br^-	12.80	SO_4^{2-}	11.45
CO_3^{2-}	2.70	Blank	13.80
HCO_3^-	7.14		

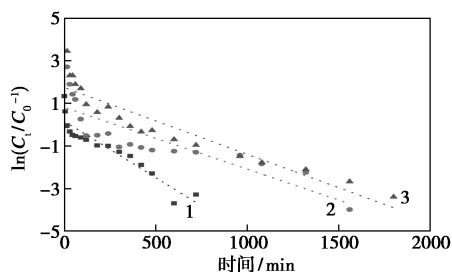
水体 pH 环境偏碱性,碱性环境一方面改变了吸附剂表面的电荷性质,另一方面增加了水体中的 OH^- ,两者均不利于氟离子的吸附脱除。

2.5 基于填充柱的动态吸附实验研究

使用 Sr-HAP-D 作为吸附剂填料,填料高度为 1、3、5 cm。不同 Sr-HAP-D 填料高度条件下的氟离子吸附穿透曲线以及基于 Yoon-Nelson 模型的数据拟合曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当吸附剂填料高度为 1 cm 时,吸附剂床层的衰退时间 (Exhaustion Time, 出水中氟离子质量浓度为进水的 95%) 约为 10 h,但第 1 个取样点 (0 h) 测得的出水氟离子质量浓度达到 2.1 mg/L,说明此时吸附剂填料高度不足以吸附所有的氟离子,因而无法计算具体的氟离子吸附穿透时间 (Breakthrough Time, 出水中氟离子质量浓度为进水的 5%);当提高吸附剂填料层高度至 3 cm 和 5 cm 时,初始出水氟离子质量浓度能达到 0 mg/L,穿透时间和衰退时间也相应的提高。当床层高度为 3 cm 时,穿透时间和床层衰退时间分别为 15 min 和 26 h;当床层高度为 5 cm 时,穿透时间和床层衰退时间则分别为约 30 min 和 30 h。由此可见,吸附剂的填料高度对吸附除氟有着直接的影响。



(a) 氟离子吸附穿透曲线



(b) 基于 Yoon-Nelson 模型的数据拟合曲线

1—1 cm; 2—3 cm; 3—5 cm

图 7 不同 Sr-HAP-D 填料高度条件下的氟离子吸附穿透曲线以及基于 Yoon-Nelson 模型的数据拟合曲线

将动态吸附的数据进行 Yoon-Nelson 模型拟

合^[23],拟合式为:

$$\ln C_t / (C_0 - C_t) = K_{YN} t - \tau K_{YN} \quad (9)$$

式中: C_0 为进水模拟废水的氟离子质量浓度, mg/L; C_t 为对应 t 时刻的出水模拟废水的氟离子质量浓度, mg/L; K_{YN} 为 Yoon-Nelson 模型的速率常数, min^{-1} ; τ 为 50% 穿透时间, min; t 为动态反应时间, min。

拟合结果如图 7(b) 和表 7 所示。由图 7(b) 和表 7 可知,该模型在一定程度上对吸附数据有相关性。模拟拟合得到的 50% 穿透时间高于实际实验结果,但对实际操作仍有一定的指导意义。

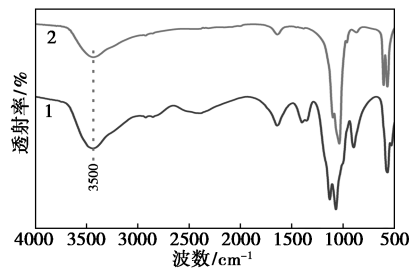
表 7 Yoon-Nelson 模型拟合参数

床层高度/cm	K_{YN}/min^{-1}	τ/min	$t_{\text{exp}}/\text{min}$	R^2
1	0.0053	30.5	10	0.8861
3	0.0029	279.1	120	0.7341
5	0.0031	561.5	360	0.8784

2.6 吸附机理研究

通过等电荷点测定法测得 Sr-HAP-D 样品的零点电荷为 7.55,当溶液 pH 小于该数值时,材料表面带正电荷,否则带负电荷。结合 pH 对氟离子吸附去除的影响可知,当 pH 为 3~7 时,因为材料表面带正电荷,所以对氟离子的吸附差别不明显;由于静电斥力的影响,当 pH=9 时材料对氟离子的吸附有明显的下降。因此,静电相互作用是 Sr-HAP-D 吸附氟离子的作用机理之一。

Sr-HAP-D 样品吸附氟离子前后的 FT-IR 光谱图如图 8 所示。从图 8 可知,3500 cm^{-1} 处的羟基特征吸收峰在材料对氟离子吸附后强度明显下降。



1—吸附前; 2—吸附后

图 8 Sr-HAP-D 吸附氟离子前后的 FT-IR 光谱

Sr-HAP-D 吸附氟离子前后的 XPS 谱图如图 9 所示。由图 9(a) 中可以看出,吸附后样品表面的 O 1s 峰强有一定程度的减弱,另外,样品表面出现了归属于 F 1s 的特征峰,说明吸附后的材料表面的

氟离子与材料之间有较紧密的结合。从图 9(b)中可以看出, O 1s 谱图可拟合分为 3 个特征峰, 分别归属于 O^{2-} (530.8 eV)、 OH^- (531.3 eV) 及 H_2O (532.5 eV)。 OH^- 特征峰在吸附后有显著下降(由 53.94% 降至 33.25%), 说明 Sr-HAP-D 材料中的 OH^- 与氟离子进行了交换。从图 9(c)中可以看出, 锶元素的 XPS 分谱图也表明, 吸附后峰的位置向高结合能偏移, 这是由于电负性更强的氟与材料结合导致^[24]。结合 FT-IR 和 XPS 分析可知, OH^- 与 F^- 的交换也是 Sr-HAP-D 材料吸附氟离子的机理之一。

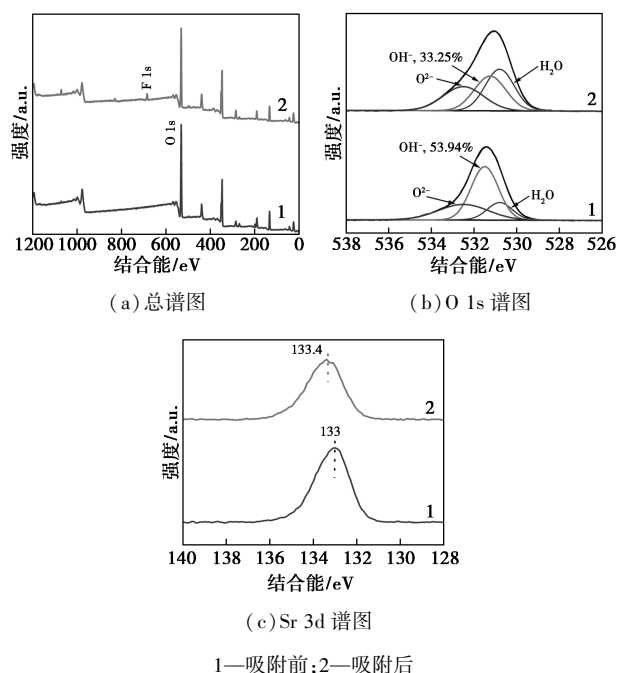


图 9 Sr-HAP-D 吸附氟离子前后 XPS 谱图

3 结论

通过共沉淀方法合成了锶掺杂的羟基磷灰石 Sr-HAP, 并将其用于水体中氟离子的吸附去除。锶掺杂后的材料晶型主体仍为羟基磷灰石, 通过少量锶的掺杂有效提高 HAP 比表面积和孔体积, 暴露出更多的活性 OH^- 位点。Sr-HAP 材料吸附氟离子的过程符合 Langmuir 模型, 较优样品吸附氟离子的容量达到 20.75 mg/L, 相较于原始羟基磷灰石样品, 吸附容量提高了 70.22%; Sr-HAP 材料对氟离子的吸附符合拟二阶吸附动力学过程, 材料对氟离子的吸附在 5 h 时达到基本平衡。Sr-HAP 材料适用于弱酸至中性环境条件下对氟离子的吸附; 卤素离子和 SO_4^{2-} 对氟离子的吸附影响相对较小, 但 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 PO_4^{3-} 的存在会抑制氟离子吸附。静电相

互作用以及羟基和氟离子之间的离子交换是 Sr-HAP 材料吸附氟离子的主要作用机理。

参考文献

- [1] Wang T, Sun D, Zhang Q, *et al.* China's drinking water sanitation from 2007 to 2018: A systematic review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 757: 143923.
- [2] 丁雪, 贾莹, 刘纯, 等. 慢性氟中毒 SD 大鼠正畸牙移动的位移及速率变化 [J]. *中国组织工程研究*, 2022, 26(29): 4687-4692.
- [3] Dong H, Yang X, Zhang S, *et al.* Associations of low level of fluoride exposure with dental fluorosis among U.S. children and adolescents, NHANES 2015-2016 [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 221: 112439.
- [4] 周康根, 刘行, 汪爱河, 等. Mg-Al-Zr 金属复合氧化物除氟影响因素 [J]. *现代化工*, 2017, 37(8): 77-80, 82.
- [5] Mourabet M, El Rhilassi A, El Boujaady H, *et al.* Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2015, 19(6): 603-615.
- [6] Samant A, Nayak B, Misra P K. Kinetics and mechanistic interpretation of fluoride removal by nanocrystalline hydroxyapatite derived from *Limacina artica* shells [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(6): 5429-5438.
- [7] Poinern G E, Ghosh M K, Ng Y J, *et al.* Defluoridation behavior of nanostructured hydroxyapatite synthesized through an ultrasonic and microwave combined technique [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(1): 29-37.
- [8] Biedrzycka A, Skwarek E, Hanna U M. Hydroxyapatite with magnetic core: Synthesis methods, properties, adsorption and medical applications [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 291: 102401.
- [9] Nie Y, Hu C, Kong C. Enhanced fluoride adsorption using Al(III) modified calcium hydroxyapatite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 233-234: 194-199.
- [10] Doob I, Kasa I, Anoa I, *et al.* Solution combustion synthesis of strontium-doped hydroxyapatite: Effect of sintering and low compaction pressure on the mechanical properties and physiological stability [J]. *Materials Letters*, 2021, 304: 130613.
- [11] Dai L L, Nudelman F, Chu C H, *et al.* The effects of strontium-doped bioactive glass and fluoride on hydroxyapatite crystallization [J]. *Journal of Dentistry*, 2021, 105: 103581.
- [12] Shan G, Jing C, Wei Z. Study on the fluoride adsorption of various apatite materials in aqueous solution [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, 130(11): 1035-1041.
- [13] Gao S, Sun R, Wei Z, *et al.* Size-dependent defluoridation properties of synthetic hydroxyapatite [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, 130(6): 550-556.
- [14] Liang W, Zhan L, Piao L, *et al.* Fluoride removal performance of glass derived hydroxyapatite [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(2): 205-209.
- [15] Tong S, Ge M, Zuo J. Removal of fluoride from drinking water by cellulose@hydroxyapatite nanocomposites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 269-275.

(下转第 187 页)

波峰较为显著,该波段代表—OH的伸缩振动吸收峰,包括层间—OH和层间水分子的—OH^[14];吸附后该波峰转移至3 503 cm⁻¹,与苯酚插入LDHs层间相关。1 653 cm⁻¹处的吸收峰代表结构水的变角振动和羧酸盐^[15],吸附苯酚后该振动带减弱,表明羧基参与了苯酚的吸附过程。此外,吸附后1 384 cm⁻¹处振动带减弱,表明Mg—OH、Al—OH中的—OH参与了吸附过程。结合吸附后pH升高的现象,可推断吸附过程存在—OH被苯酚置换的可能性。

3 结论

(1) LDHs具有独特的“记忆效应”,但在苯酚废水处理中鲜有研究。故制备并研究了Mg/Al/Fe-LDHs对苯酚的吸附特性,得到LDHs投加质量为0.5 g、苯酚初始质量浓度为10 mg/L、pH=8.0、T=35℃为最佳吸附条件,平衡吸附量达3.13 mg/g,吸附过程满足拟一级动力学方程。

(2) 对比吸附前后LDHs的XRD及FT-IR图谱,解析了苯酚吸附过程中LDHs结构及官能团的特性变化,结合吸附动力学及pH影响分析,结果表明,Mg/Al/Fe-LDHs吸附苯酚涉及表面吸附、结构重建及羟基离子置换3种机理。

参考文献

- [1] Gracioso L H, Vieira P B, Baltazar M, *et al.* Removal of phenolic compounds from raw industrial wastewater by *Achromobacter sp.* isolated from a hydrocarbon-contaminated area[J]. *Water and Environment Journal*, 2019, 33(1): 40–50.
- [2] Mohammadi S, Kargari A, Sanaeepur H, *et al.* Phenol removal from industrial wastewaters: A short review[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2015, 53(8): 2215–2234.
- [3] 任锦, 梁良, 周瑜, 等. 功能化层状双金属氢氧化物材料的应用进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2019, 37(3): 509–516.
- [4] 吕鹏翼, 马文凯, 魏渤惠, 等. 改性电炉钢渣-多元LDHs对亚甲基蓝染料的脱色性能[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(3): 915–925.
- [5] Zhou L, Xie R, Wang L. Application of layered double hydroxides in electrocatalysis[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(2): 275–282.
- [6] 朱启文, 杨保俊, 张告时, 等. 硅烷原位合成改性LDHs-PP复合材料阻燃性能研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(3): 205–210.
- [7] 李佳欣, 李蓓, 王纪康, 等. 水滑石(LDHs)及其衍生物在生物医药领域的研究进展[J]. *化学学报*, 2021, 79(3): 238–256.
- [8] 李玉才, 李雨甜, 郭效军. Mg-Al LDHs/H₂O₂体系有效降解孔雀石绿模拟染料废水的研究[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(2): 326–331.
- [9] 刘吉明. 层状双金属氢氧化物的制备、表征及硫酸根和氟离子吸附性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [10] 王蒙, 詹旭, 杨龙, 等. MgZnAl-LDHs和MgZnAlFe-LDHs对磷酸盐的吸附[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(9): 2933–2941.
- [11] 黄清军, 廖梦尘, 曾虹燕, 等. 表面预处理对镁铝水滑石结构性质和缓释性能影响[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(7): 1542–1548.
- [12] Nora F, Lima V, Oliveira M, *et al.* Adsorptive potential of Zn-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for the removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103913.
- [13] Zaher A, Taha M, Farghali A A, *et al.* Zn/Fe LDH as a clay-like adsorbent for the removal of oxytetracycline from water: Combining experimental results and molecular simulations to understand the removal mechanism[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 12256–12269.
- [14] Tao X, Liu D, Cong W, *et al.* Controllable synthesis of starch-modified ZnMgAl-LDHs for adsorption property improvement[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457(1): 572–579.
- [15] Lin X, Luo X, Long Y. A sorbent of carboxymethyl cellulose loaded with zirconium for the removal of fluoride from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 415–422. ■
- [16] Sekar S, Panchu S E, Kolanthai E, *et al.* Enhanced stability of hydroxyapatite/sodium alginate nanocomposite for effective fluoride adsorption[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 58: 909–917.
- [17] Gao M, Wang W, Yang H, *et al.* Hydrothermal synthesis of hierarchical hollow hydroxyapatite microspheres with excellent fluoride adsorption property[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 289: 109620.
- [18] Singh S, Khare A, Chaudhari S. Enhanced fluoride removal from drinking water using non-calcined synthetic hydroxyapatite[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): 103704.
- [19] Mozaffari Majid M, Kordzadeh-Kermani V, Ghalandari V, *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020)[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 812: 151334.
- [20] Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390: 122156.
- [21] Zhang K, Wu S, He J, *et al.* Development of a nanosphere adsorbent for the removal of fluoride from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 475: 17–25.
- [22] Zare K, Banihashemi A, Javanbakht V, *et al.* Fluoride removal from aqueous solutions using alginate beads modified with functionalized silica particles[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1252: 132217.
- [23] Faizal A M, Kuttu S, Ezechi E H. Modelling of adams-bohart and yoon-nelson on the removal of oil from water using microwave incinerated rice husk ash (MIRHA)[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2014, 625: 788–791.
- [24] Yz A, Wl A, Xia J A, *et al.* Synthesis of strontium (Sr) doped hydroxyapatite (HAp) nanorods for enhanced adsorption of Cr(VI) ions from wastewater[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(12): 16730–16736. ■

(上接第182页)