

羟基磷灰石去除铅离子过程机理研究

徐作行¹, 钱功明^{1,2}, 刘露露¹, 刘威¹, 蔡先炎¹, 冯俊燕¹

1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;
2. 武汉科技大学冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)01-0037-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.01.006

摘要 研究了化学沉淀法合成的羟基磷灰石对水溶液中铅离子的吸附性能及机理。运用 SEM 电镜、EDS、XRD 等手段对羟基磷灰石 (HAP) 的结构形貌进行分析。结果显示除铅的反应机理在 pH = 3 时主要为溶解沉淀和离子交换, 在 pH = 5 时为溶解沉淀和水解沉淀。除铅效果与溶液的 pH 值、反应温度呈正相关, 与溶液初始铅离子浓度呈负相关; pH = 4 时, 铅离子去除率接近 99%, 同时水溶液中铅离子浓度可降至规定的排放标准 (1 mg/L) 以下。

关键词 HAP; 铅离子; 机理

羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 是人体骨骼和牙齿的主要成分, 同时也是天然磷酸盐矿物的重要组成部分。作为一种多功能的矿物材料, 羟基磷灰石 (HAP) 具有十分优异的吸附性能, 被广泛应用于环境治理领域。特别是作为重金属离子的吸附剂, HAP 一直有着较好的发展前景^[1-4]。目前合成 HAP 的方法主要有化学沉淀法、水热法、溶胶凝胶法和模板法等^[5-7], 而不同方法制备出的 HAP 形貌和粒径也各不相同。但值得注意的是, 三维多孔结构的 HAP 具有较好的物理化学性能^[8,9], 特别是作为吸附剂而言, Zhu 等人利用甘蔗茎顶部的提取物制备出具有分级多孔结构的 HAP 对 Pb^{2+} 的吸附能力超过 300 mg/g, 提升效果显著^[10]。近些年对于 HAP 除铅的研究也开展了不少^[11-14], 黄远等人采用分子动力学对 HAP 的溶解过程进行了计算, 并结合表面 Zeta 点位证实了溶解机理的合理性^[12], 胡田田等通过运用 Zeta 点位和 XRD 对 HAP 吸附铅离子和铜离子的吸附动力学进行了分析, 并阐述了化学反应与物理吸附并存的吸附特性^[13]。然而对于孔隙丰富的 HAP 吸附铅的研究少有报道, 去除铅离子过程的机理证实不够全面, 特别是在低 pH 值的情况下, 多孔 HAP 吸附铅离子的整个过程不够详细, 需要更为直观的证据来补充。

因此, 本研究在之前工作的基础上, 采用天然磷矿为原料并结合模板法制备出结构可调控的三维多孔 HAP^[15], 并对其进行吸附铅离子的系列试验, 对 HAP 去除铅离子的过程进行探究, 通过将 XRD、SEM 和 EDS 等检测方法结合, 探究了低 pH 值下 HAP 去除铅离子的机理, 为多孔 HAP 在处理工业废水的大规模应用提供了理论基础。

1 试验部分

1.1 HAP 制备

试验采用刘威等人^[15]的方法制备出多孔 HAP, 通过使用天然磷矿为磷源, 采用化学沉淀法和模板法相结合, 以羧甲基纤维素钠 (CMC) 为模板剂, 通过氨水调节溶液 pH 值并通过热处理合成成分散性好且具有有序多孔结构的 HAP。该 HAP 具有纯度高、比表面积大、结构均匀的优点, 而且整个制备过程简单方便, 成本低廉。

1.2 主要仪器

原子吸收仪, 德国耶拿分析仪器股份公司; PHS-3C 型精密 pH 计, 上海日岛科学仪器有限公司;

收稿日期: 2019-08-31

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2012BAC02B04); 国家自然科学基金 (51304149)

作者简介: 徐作行 (1995-), 男, 湖北荆州人, 硕士研究生, 从事羟基磷灰石吸附及光催化研究, E-mail: xuzuohe@126.com。

通信作者: 钱功明, 副教授, E-mail: qiangongming@wust.edu.cn。

FA1004 型电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;SZ-93 型自动双重纯水蒸馏器,上海亚荣生化仪器厂;X 射线衍射仪(XRD),XD-5A 型,日本岛津公司;扫描电镜(SEM),JSM-5510 型,日本岛津公司;国华 HJ-4 多头磁力加热搅拌器,江苏常国华电器有限公司。

1.3 试验方法

准确移取一定体积的铅离子溶液于烧杯中,加入适量的 HAP,常压下,在适当温度下磁力搅拌一段时间,然后过滤取清液测定其 pH 值,并将清液稀释一定倍数利用火焰原子吸收法(GB7475-87)测定反应后滤液中铅离子浓度并计算除铅率。

2 结果分析

主要研究了不同的反应时间及不同反应溶液的 pH 值对 HAP 去除铅离子过程的影响。并通过对反应前后 HAP 的 XRD,SEM,EDS 分析和对试验数据的处

理分析来阐述反应机理。

2.1 不同反应时间,HAP 除铅效果

在室温下,取 50 mg/L 硝酸铅溶液 100 mL,调节溶液 pH 值到 4。称取 0.05 g HAP 加入其中,通过磁力搅拌,在转速相同的情况下,控制反应时间分别为 2,5,10,20,30,40 min。将反应后的溶液利用滤膜过滤,测定反应后清液的 pH 值及此时清液中所含铅离子浓度并计算除铅率。

由图 1 可知,铅离子去除率随着反应时间增加而增大,最终去除率趋于稳定。在 30 min 内,溶液中铅离子去除率即达到 98%,剩余浓度仅为 0.66 mg/L。表 1 为近几年关于铅离子吸附材料的性能及特性研究的部分数据对比,可以看出本研究制备的 HAP 除铅的吸附量约为 100 mg/g,要远远大于由植物根茎提取得到的活性炭的 21.8 mg/g 和 23.4 mg/g^[16,17],也明显强于前人制备的 HAP 及其复合的材料^[18-20]。

表 1 不同研究合成吸附 Pb^{2+} 材料的性能及特性

Table 1 properties and properties of adsorbed Pb^{2+} materials in different studies

Adsorbent	pH	BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Grain size	T/°C	Capacity/($mg \cdot g^{-1}$)	Reference
Porous HAP	5	20-25	40-100 nm	25	99.5	This study
SS-HAP/C	5	28.44	<0.149 mm	25	170-300	[10]
Activated carbon derived from sugarcane bagasse	5	—	0.15 mm	26	23.4	[16]
Activated carbon prepared from phaseolus aureus hulls	6	325	—	30	21.8	[17]
Natural hydroxyapatite	5.6	4.49	0.2 mm	25	82.88	[18]
Nano hydroxyapatite	—	—	50-250 nm	25	83-138	[19]
Hydroxyapatite/zeolite nanocomposite	5	35.62	40-70 nm	25	55.55	[20]

2.2 不同反应 pH 值下,HAP 除铅效果

同样取 50 mg/L 的硝酸铅溶液 100 mL,HAP 用量为 0.5 g/L,反应时间 10 min,观测 pH 值分别为 2,3,4,5 和 6 时 HAP 的除铅过程(图 2)。

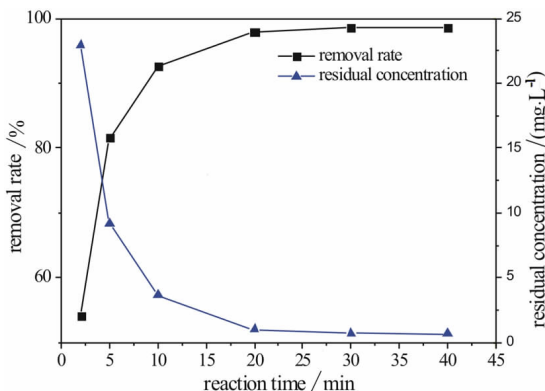


图 1 不同反应时间的 HAP 除铅率

Fig. 1 Lead removal rate of HAP at different reaction times

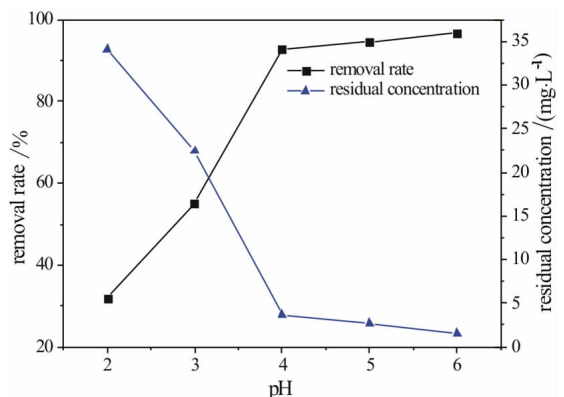


图 2 不同反应 pH 值下 HAP 除铅率

Fig. 2 Lead removal rate of HAP under different pH values

从图 2 可以看出,HAP 对铅离子的去除率随着 pH 值的增高而增大,pH 值为 6 时,铅离子去除率达到 96.5%,剩余浓度为 1.6 mg/L。当 pH 值为 2~4 时,

去除率明显增高,当 pH 值为 4 ~ 6 时,除铅率的增长趋于稳定。这表明溶解—沉淀反应不是反应主要机理。因为溶解—沉淀机理是基于 HAP 的溶解与铅离子生成沉淀,当 pH 值越低,HAP 溶解的量越大,生成沉淀越多,溶液中铅离子浓度越低,除铅率越高,这显然与试验结果相悖。

2.3 除铅机理

由于在不同的反应 pH 值下,通过离子交换和溶解沉淀反应后的铅离子的存在形式是不同的^[21],故而相应的除铅机理也可能有所不同。通过对 Pb^{2+} 在不

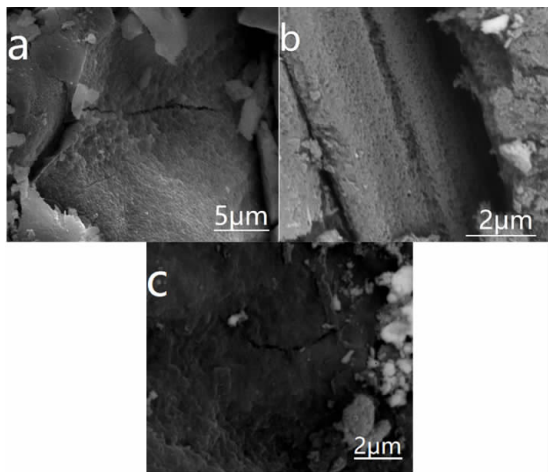


图 3 不同反应 pH 值 HAP 的 SEM 图:(a) HAP 原样;(b) pH = 3;(c) pH = 5

Fig. 3 SEM images of HAP at different pH values:(a) initial HAP;(b) pH = 3;(c) pH = 5

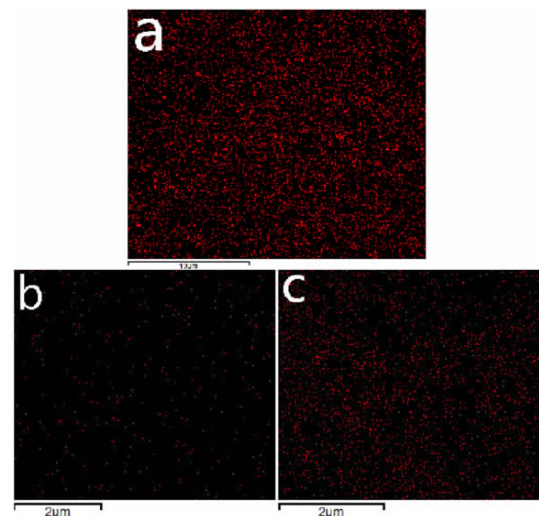


图 4 不同 pH 值 HAP 表面 Ca^{2+} 的 EDS 图:(a) HAP 原样;(b) pH = 3;(c) pH = 5

Fig. 4 EDS image of Ca^{2+} on HAP surface at different pH values:(a) initial HAP;(b) pH = 3;(c) pH = 5

同 pH 值的溶液中络合物的分布系数进行计算,当 $pH < 4$ 时,溶液中的铅主要以 Pb^{2+} 形态赋存,当 $pH > 5$ 后,铅的赋存状态不单以 Pb^{2+} 状态存在,还会生成相应的络合物。因此,对 HAP 原样、pH = 3 及 pH = 5 反应后的固体烘干处理后,进行了 SEM 电镜,EDS 与 XRD 分析,结果如图 3 ~ 图 7 所示。

由图 3 可知,原样 HAP 表面较为光滑,孔道清晰。当 pH = 3 时,HAP 表面变得粗糙,这通常是由 HAP 在酸性溶液中发生溶解所导致的。

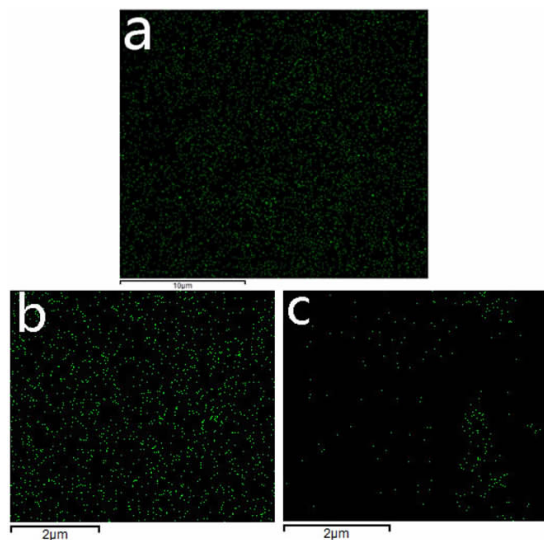


图 5 不同 pH 值 HAP 表面 Pb^{2+} 的 EDS 图:(a) HAP 原样;(b) pH = 3;(c) pH = 5

Fig. 5 EDS image of Pb^{2+} on HAP surface at different pH values:(a) initial HAP;(b) pH = 3;(c) pH = 5

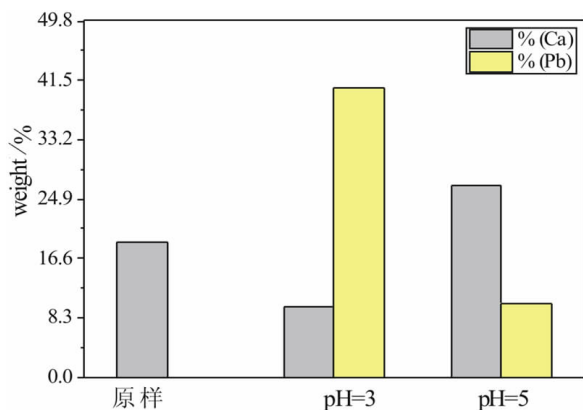
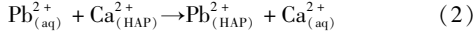
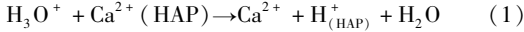


图 6 不同 pH 值下 HAP 表面 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 含量变化

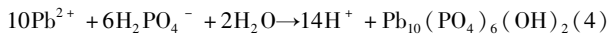
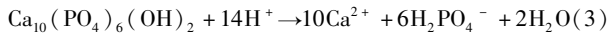
Fig. 6 Changes of Ca^{2+} and Pb^{2+} contents at HAP surface under different pH values

由 EDS 结果显示(图 6),pH = 3 时 HAP 表面的 Ca^{2+} 含量减少,而 Pb^{2+} 明显增多(图 5 中 a, b),而且由图 5b 可以看出 HAP 表面 Pb^{2+} 的分布是较为均匀

的,完全不同于图 5c 中呈现局部聚集的现象,这与简单的物理吸附或是局部的沉淀过程所产生的试验现象不相符。而仅当 HAP 表面均匀分布的 Ca^{2+} 和溶液中 Pb^{2+} 通过孔道进行大面积的 1:1 交换才能确保 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 均匀的减少及增多,且符合离子交换过程中不同离子的变化情况^[22]。



然后通过 XRD 结果(图 7 中 b)分析发现, pH = 3 时主要产物含少量的 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 和铅磷灰石,符合溶解沉淀机理反应的结果^[23]。



由此可以判断出,当 pH 值为 3 时,反应机理主要为离子交换并伴随有少量的溶解沉淀。

由图 3(c) 看出 HAP 表面孔道已被颗粒物堵塞,显然此时有沉淀产生并堆积在 HAP 表面,由图 5c 看到 Pb^{2+} 主要集中分布在图 3(c) 对应的白色颗粒处,表明对应的白色颗粒处具有大量铅离子形成的沉淀,这与 pH = 3 时 Pb^{2+} 均匀分布差别较大。反应过后溶液 pH 值升高,通过离子溶度积计算发现此时溶液中满足生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的条件。而且, XRD 结果显示(图 7 c), pH = 5 时主要产物为铅磷灰石, HAP 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$,这与计算结果相吻合,证实了水解沉淀机理的存在。而铅离子大量减少(图 6),显然是由于生成铅磷灰石所导致的,因为水解沉淀形成的区域并不大(图 3c, 5c),这表明此时反应机理主要为溶解沉淀,而其他区域少量 Pb^{2+} 的零散分布也表明不存在大范围的离子交换反应发生。由此判断出,当 pH 值为 5 时,反应主要为溶解沉淀机理,并且随着反应进行,还包含有水解沉淀发生。

3 结论

HAP 去除水溶液中铅离子的过程存在复杂的多相反应,其反应机理在 pH = 3 时主要为溶解沉淀和离子交换,在 pH = 5 时,为溶解沉淀和水解沉淀。

多孔 HAP 对水溶液中铅离子有极好的去除效果,当溶液 pH = 4 时,0.05 g 的 HAP 在 40 min 内对 100 mL,浓度 50 mg/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的铅离子去除率达到 98.6%,剩余铅离子浓度降至 0.7 mg/L 以下,达到国家规定排放标准(1 mg/L)。

参考文献:

- [1] Bi Y G, Liu D, Liu X M, et al. Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite and its adsorption behavior toward copper ions [J]. *Nanoscience & Nanotechnology Letters*, 2017, 9(5):810-816.
- [2] Tang S Y, Dong H X, Zhao M L, et al. Effects of hydroxyapatite on absorption and transfer of Pb and Cd in soil-rice system [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016(2): 266-273.
- [3] Yang L, Wei Z, Zhong W, et al. Modifying hydroxyapatite nanoparticles with humic acid for highly efficient removal of Cu^{2+} from aqueous solution [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2016, 490:9-21.
- [4] Liu Y, Yan Y, Seshadri B, et al. Immobilization of lead and copper in aqueous solution and soil using hydroxyapatite derived from flue gas desulphurization gypsum [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 184: 239-246.
- [5] Liu D M, Troczynski T, Tseng W J. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development [J]. *Biomaterials*, 2001, 22(13): 1721-1730.
- [6] Mobasherpour I, Heshajin M S, Kazemzadeh A, et al. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2007, 430(1): 330-333.
- [7] Earl J S, Wood D J, Milne S J. Hydrothermal synthesis of hydroxyapa-

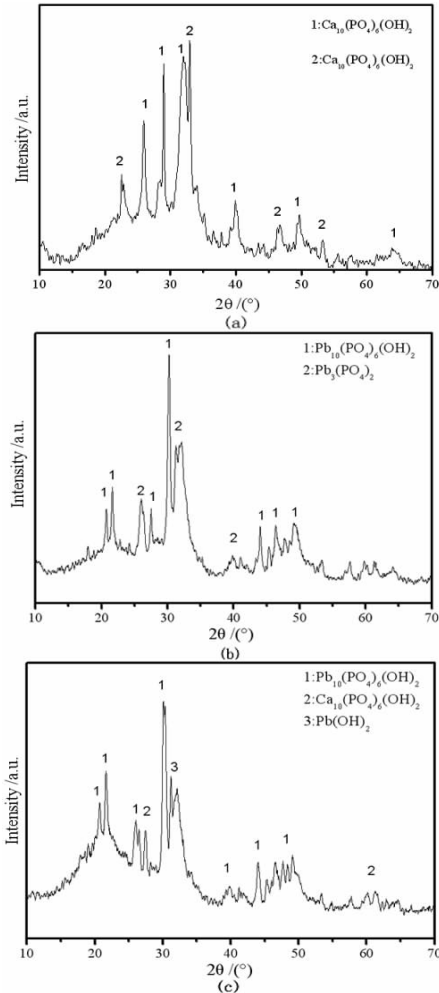


图 7 不同 pH 值下主要产物的 XRD 图:(a) HAP 原样;(b) pH = 3;(c) pH = 5

Fig. 7 XRD patterns of the main products at different pH values:(a) initial HAP;(b) pH = 3;(c) pH = 5

- tite [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, 26: 268–271.
- [8] Makihara T, Sakane M, Noguchi H, et al. Formation of osteon-like structures in unidirectional porous hydroxyapatite substitute [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2018, 106(7):2665–2672.
- [9] Sharma R, Singh R, Penna R, et al. Investigations for mechanical properties of Hap, PVC and PP based 3D porous structures obtained through biocompatible FDM filaments [J]. *Composites Part B Engineering*, 2018, 132:237–243.
- [10] Zhu Y, Jiang Y, Zhu Z, et al. Preparation of a porous hydroxyapatite-carbon composite with the bio-template of sugarcane top stems and its use for the Pb^{2+} removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187: 650–661.
- [11] 胥焱岩,刘羽,彭明生. 羟基磷灰石的除铅行为及作用机理研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*,2007,26(21):128–130.
- [12] 黄远,李彦秋,何芳,等. 羟基磷灰石溶解机理的研究 [J]. *临床口腔医学杂志*,2012,28(6):328–332.
- [13] 胡田田,仓龙,王玉军,等. 铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究 [J]. *环境科学*,2012,33(8):2875–2881.
- [14] Hao L, Lv Y, Song H. The morphological evolution of hydroxyapatite on high-efficiency Pb^{2+} , removal and antibacterial activity [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 135:16–25.
- [15] 刘威,钱功明,郑丽,等. 结构可调控纳米羟基磷灰石的制备研究 [J]. *人工晶体学报*,2016,45(1):146–150.
- [16] Salihi I U, Kutty S R M, Isa M H. Adsorption of Lead ions onto Activated Carbon derived from Sugarcane bagasse [J]. *Materials Science and Engineering*, 2017, 201: 11–13.
- [17] Rao M M, Ramana D K, Seshiah K, et al. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2):1006–1013.
- [18] Kaludjerovic-radoicic T, Raicevic S. Aqueous Pb sorption by synthetic and natural apatite: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160(2):503–510.
- [19] Fernando M S, Silva R M D, Silva K M N D. Synthesis, characterization, and application of nano hydroxyapatite and nanocomposite of hydroxyapatite with granular activated carbon for the removal of Pb^{2+} from aqueous solutions [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 95–103.
- [20] Zendeudel M, Shoshtari-Yeganeh B, Cruciani G. Removal of heavy metals and bacteria from aqueous solution by novel hydroxyapatite/zeolite nanocomposite, preparation, and characterization [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2016, 13(10): 1915–1930.
- [21] Vila M, Sánchez-Salcedo S, Vallet-Regí M. Hydroxyapatite foams for the immobilization of heavy metals: From waters to the human body [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 393(12): 24–35.
- [22] T. Suzuki, T. Hatsushika, M. Miyake. Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation-exchangers; exchange characteristics for Pb^{2+} and Sn^{2+} ions in acidic solution [J]. *Phosphorus Sulfur & Silicon & the Related Elements*, 2009, 51(51): 435–435.
- [23] Mavropoulos E, Rossi A M, Costa, Andréa M, et al. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(7): 1625–1629.

Study on Mechanism of Lead Ion Removed by Hydroxyapatite (HAP)

XU Zuoxing¹, QIAN Gongming^{1,2}, LIU Lulu¹, LIU Wei¹, CAI Xianyan¹, FENG Junyan¹

1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

Abstract: Lead ions were removed by using HAP prepared by chemical precipitation method. Morphology of Hydroxyapatite (HAP) was observed by SEM, EDS and XRD. The results showed that the reaction mechanism of lead removal was mainly precipitation and ion exchange at pH = 3, and precipitation and hydrolysis at pH = 5. The removal rate of lead was positively correlated with pH value and reaction temperature of the solution, negatively correlated with the initial lead ion concentration of the solution, and the reaction process was a complicated multistage reaction. When pH = 4, the removal rate of lead ions is close to 99%, while the lead ions in aqueous solution drop below the prescribed emission standard (1 mg/L).

Key words: HAP; lead ion; mechanism

引用格式:徐作行,钱功明,刘露露,刘威,蔡先炎,冯俊燕. 羟基磷灰石去除铅离子过程机理研究[J]. 矿产保护与利用,2020,40(1):37–41.

Xu ZX, Qian GM, Liu LL, Liu W, Cai XY and Feng JY. Study on mechanism of lead ion removed by hydroxyapatite (HAP) [J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2020, 40(1): 37–41.