

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018060601

刘国, 李知可, 徐丽莎, 等. 羟基磷灰石/凹凸棒土复合材料制备及其对水中镉的去除[J]. 环境化学, 2019, 38(8): 1811-1822.

LIU Guo, LI Zhike, XU Lisha, et al. Synthesis of hydroxyapatite attapulgite composite and remove of Cadmium in aqueous solutions [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(8): 1811-1822.

羟基磷灰石/凹凸棒土复合材料制备及其对水中镉的去除*

刘国^{1,2,3**} 李知可^{1,2,3} 徐丽莎^{1,2,3} 黄琴琴^{1,2,3}
许小芳^{1,2,3} 刘晏辉^{1,2,3} 邬丽珊^{1,2,3}

(1. 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室(成都理工大学), 成都, 610059;

2. 国家环境保护水土污染水土协同控制与联合修复重点实验室, 成都, 610059; 3. 成都理工大学环境学院, 成都, 610059)

摘要 研究了羟基磷灰石/凹凸棒土复合材料(HA/A)的制备及其对 Cd²⁺ 的吸附性能. 用 BET、XRD、SEM、FTIR、XPS 对凹凸棒土(A)、羟基磷灰石(HA)和 HA/A 的结构进行了表征. 研究了凹凸棒土的投加量、PO₄³⁻ 和 Ca²⁺ 的初始浓度, 高温焙烧对材料制备的影响. 研究了材料等温吸附模型, 动力学以及热力学; 探究了 pH、阴离子和材料投加量对吸附 Cd²⁺ 的影响; 研究了竞争吸附实验. 结果表明, 制备最佳条件为: 凹凸棒土投加量为 4 g·L⁻¹, 硝酸钙初始浓度为 8.23 g·L⁻¹, 不经高温焙烧. 机理分析表明, Cd²⁺ 吸附过程是一个单分子层的吸热的化学吸附过程; 因素实验表明, 高 pH 值利于 Cd²⁺ 去除, F⁻ 促进吸附, Cl⁻ 抑制吸附. 材料对 Pb²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 吸附量分别为 3.70、1.99、1.17、0.99 mmol·g⁻¹.

关键词 羟基磷灰石, 凹凸棒土, 离子交换, 团聚, 镉.

Synthesis of hydroxyapatite attapulgite composite and remove of Cadmium in aqueous solutions

LIU Guo^{1,2,3**} LI Zhike^{1,2,3} XU Lisha^{1,2,3} HUANG Qinqin^{1,2,3}
XU Xiaofang^{1,2,3} LIU Yanhui^{1,2,3} WU Lishan^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu, 610059, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Synergetic Control and Joint Remediation for Soil & Water Pollution, Chengdu, 610059, China; 3. College of Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China)

Abstract: Hydroxyapatite attapulgite composite (HA/A) adsorbent was prepared, and its adsorption property of Cd²⁺ was studied. The structures of attapulgite (A), hydroxyapatite (HA) and HA/A were characterized by BET, XRD, SEM, FTIR and XPS. The effects of the dosage of attapulgite, initial concentration of PO₄³⁻ and Ca²⁺, and high temperature incineration on the adsorption were studied. The isothermal adsorption model, kinetics and thermodynamic parameters of the adsorption process were studied. The effect of pH, anions, and the dosages of material on the adsorption were investigated. The competitive relationship between other heavy metal ions and Cd²⁺ was discussed. The results show that the optimal preparation conditions is as follows: the attapulgite dosage is 4 g·L⁻¹, the initial nitrate concentration is 8.23 g·L⁻¹, without burning at high temperature. The adsorption process is an endothermic ion exchange and chemisorptions process of a single molecular

2018年6月6日收稿(Received: June 26, 2018).

* 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室自主研究课题自由探索项目(SKLG2016Z008)资助.

Supported by the State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection (SKLG2016Z008).

** 通讯联系人, Tel: 13308000115, E-mail: liuguo@cdut.edu.cn

Corresponding author, Tel: 13308000115, E-mail: liuguo@cdut.edu.cn

layer. High pH value is beneficial to adsorption; F^- and SO_4^{2-} promoted adsorption, and Cl^- hindered adsorption. The adsorption capacity of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} are obtained by single component adsorption experiments, as following: 3.70, 1.99, 1.17 and 0.99 $mmol \cdot g^{-1}$.

Keywords: hydroxyapatite, attapulgite, ion exchange, agglomeration, cadmium.

含镉废水主要来源于金属电镀、电池、塑料、颜料、有色矿业、冶炼等行业,由于镉离子的生物蓄积性、不可逆性和毒性,迁移到水源和农田对植物、动物甚至人类构成严重威胁.长期暴露会对肝和肾脏造成损害,还可导致骨质疏松.因此,镉的去除和回收已引起了学者们的广泛关注^[1].

羟基磷灰石是人体牙齿骨骼的成分之一^[2].其具有良好的生物相容性、离子交换能力和吸附性能,其被认为是一种重要的环境友好型生物材料,可用于去除土壤和水中的 Cd^{2+} 以及其它重金属^[3-4].共沉淀法是一种比较方便简便的制备羟基磷灰石方法,但这种方法易受到团聚的影响.虽然采用乳液法、水热法、共沸蒸馏、冷冻干燥、添加表面活性剂等方法可减轻合成粉体的团聚程度,但会受到制备工艺以及成本因素的制约^[5-6].杨慧慧等^[7]发现利用四氧化三铁作为基质,合成的羟基磷灰石团聚减轻,比表面积增大,吸附 Pb^{2+} 的效果显著增强;詹艳慧^[8]在合成羟基磷灰石时采用沸石作为基质,合成的材料对 Cu^{2+} 、甲基橙吸附性能也明显提升.这说明合成羟基磷灰石时,加入适当的基质能够提高其吸附性能.

凹凸棒土是一种优良的基质材料.它是一种层链状过渡结构的粘土矿^[9];这种层链状结构使其具有许多独特的物理化学特性,主要有吸附性、载体性、催化性、阳离子交换能力和流变性^[10].利用凹凸棒土的吸附性、载体性,王冰冰等^[11]用凹凸棒土负载铁盐吸附 $As(V)$,董磊等^[12]用凹凸棒土负载纳米铁去除地下水中硝酸盐,均提高了处理效果.

本文利用凹凸棒土的特殊性质,将其作为合成羟基磷灰石的基质,以达到缓解其团聚,增强其吸附性能的目的.同时,将新制备的材料用于含镉废水的处理,研究其对镉的吸附性能,以及这种新材料在环境治理重金属方面的应用价值.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验与仪器

$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、氨水、无水乙醇、NaF、 $NaNO_3$ 、NaCl、 Na_2SO_4 、 $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 、 $ZnCl_2$ 、 $PbCl_2$ 、CaCl₂、CuCl₂均为分析纯(成都市科龙化工试剂厂),凹凸棒土(江苏,盱眙),实验用水为超纯水.

火焰原子吸收分光光度计(GGX-600(610),中国);可见分光光度计(T6,中国);ICP-OES(Thermo Electron Corporation, USA);XRD(DX-2700,中国);SEM(JSM-7500F,日本);FTIR(Nicolet-1170 SX, USA);XPS(Thermo 250xi, USA);BET(F-sorb 2400,中国);简易蠕动泵(AB08,中国);水浴恒温振荡器(SHZ-82,中国);酸度计(PHS-3C+,中国);电搅拌器(JJ-1B,中国).

1.2 实验方法

1.2.1 羟基磷灰石/凹凸棒土复合材料的制备

采用共沉淀法制备羟基磷灰石/凹凸棒土复合材料(HA/A),将一定浓度的 $Ca(NO_3)_2$ 溶液加入三口圆底烧瓶中,向其中加入适量的凹凸棒土(A),持续搅拌 20 min.反应在 40 °C 水浴中,按照摩尔比 $Ca/P = 1.67$ 的比例,将 $(NH_4)_2HPO_4$ 的氨水溶液(使 pH 保持在 10).蠕动泵逐滴加入 $Ca(NO_3)_2$ 与 A 的混合浆液中.剧烈搅拌 2 h,50 °C 陈化 24 h,最后将产物用乙醇、去离子水清洗,再经 80 °C 烘干研磨过筛 100 目.改变制备时 A 的投加量、磷酸盐与硝酸钙初始浓度以及制备后粉体的灼烧温度,确定获得材料最佳性能的制备条件.

1.2.2 HA/A 等温吸附实验

称取制备的材料 0.0500 g 于 150 mL 具塞锥形瓶中,加入 50 mL 浓度为 50 $mg \cdot L^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液,于 5 °C、45 °C、65 °C 条件下在恒温振荡器振荡 5 h(180 $r \cdot min^{-1}$)后用 0.45 μm 水系滤头过滤,测定滤液中 Cd^{2+} 浓度.

1.2.3 HA/A 动力学研究

称取制备的材料 0.2000 g 加入 200 mL 浓度为 50—250 mg·L⁻¹ 的 Cd²⁺ 污染液,置于 180 r·min⁻¹ 恒温振荡器中在 25 °C 条件下振荡,在不同时间点取样,并用 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤液中 Cd²⁺ 浓度。

1.2.4 影响因素研究

① HA/A 投加量为 0.5—2.5 g·L⁻¹;② 共存阴离子分别为 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、F⁻,其浓度范围为 0—25 mmol·L⁻¹;③ 溶液 pH 用 NaOH 或 HNO₃ 调节为 1—9;④ 温度分别为 25、45、65 °C;⑤ 竞争吸附阳离子分别为 Zn²⁺、Ca²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺,其浓度范围为 0—5 mmol·L⁻¹。

文中 Cd²⁺ 的吸附量 q (mg·g⁻¹) 以及去除率 R (%) 按照式 (1)、(2) 计算:

$$q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 复合材料制备条件研究

2.1.1 凹凸棒土投加量

设定凹凸棒土的投加量:1.6、4、8、16 g·L⁻¹,得到平衡吸附量以及材料比表面积。按照上述实验方法制备的新材料,其去除 Cd²⁺ 性能与凹凸棒土投加量相关,见表 1。

表 1 不同凹凸棒土投加量材料的吸附量以及比表面积

Table 1 Adsorption capacity and specific surface area of different dosages of attapulgite

投加量 Doseages of attapulgite/(g·L ⁻¹)	q_e / (mg·g ⁻¹)	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)
1.6	125.26	150.2
4	123.26	137.76
8	111.2	130.37
16	103.26	109.22

当凹凸棒土投加量过小,共沉淀产生的羟基磷灰石小颗粒不能及时附着在凹凸棒土表面,颗粒间团聚作用使得比表面积减小。当凹凸棒土投加量过大,起到了稀释作用,使得单位质量凹凸棒土上附着的羟基磷灰石减少,从而导致单位质量材料化学吸附位点减少。因此,考虑原始材料损耗以及吸附效果选取最佳投加量为 4 g·L⁻¹。

2.1.2 磷酸盐、钙盐初始浓度

本组实验通过控制溶液体积控制 Ca²⁺、PO₄³⁻ 的初始浓度。实验控制钙盐总量不变,因此最终物质的量比 $n_{Ca}/n_P = 1.67$ 不会变化。反应物的浓度的变化对最终得到的 HA 粉体的性质不会产生影响^[13-14]。表 2 表明,钙盐浓度的升高会引起比表面积变大,从而提高吸附性能。这是由于钙溶液浓度升高,使得在反应液接触时钙含量更充足,降低了体系的过饱和度,利于羟基磷灰石晶体在凹凸棒土表面生成^[14]。这就要求在羟基磷灰石制备过程中需要控制钙盐适当过量。此外,表 2 中也显示磷酸根浓度的变化对材料制备影响不大。

2.1.3 高温焙烧

将制备的复合材料在马弗炉中焙烧,设置温度为 300、400、500 °C。表 3 表明,焙烧温度升高,复合材料吸附 Cd²⁺ 的平衡吸附量与吸附速率明显下降。在图 1 中,1422 cm⁻¹ 以及 1644 cm⁻¹ 吸收峰减弱是副产物硝酸铵以及水高温脱离的结果;3444.63 cm⁻¹ 是羟基的吸收峰,温度升高吸收峰出现轻微红移,这表明改性样品颗粒的结构可能变化,高温可能引起了羟基周围环境的改变^[15]。郝军等^[16] 研究也发现高温会造成羟基磷灰石表面塌陷、团聚。表 3 比表面积的变化也间接证实了这一结论。

表 2 不同 Ca^{2+} 初始浓和 PO_4^{3-} 初始浓度制备的复合材料平衡吸附量与比表面积Table 2 Equilibrium adsorption capacity and specific surface area of composite materials prepared with different initial concentration of Ca^{2+} and initial concentration of PO_4^{3-}

$\text{Ca}^{2+}/$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{PO}_4^{3-}/$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	比表面积 Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
8.23	11.62	134.21	139.25
4.12	11.62	129.79	132.32
2.74	11.62	118.25	126.55
8.23	5.90	133.56	140.33
8.23	3.87	136.78	140.16

表 3 不同温度焙烧材料的吸附量以及比表面积

Table 3 Adsorption capacity and specific surface area of incinerated materials at different temperatures

温度 Temperatures/ $^{\circ}\text{C}$	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	比表面积 Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
80	139.21	137.56
300	130.25	125.11
400	101.63	110.31
500	91.01	88.23

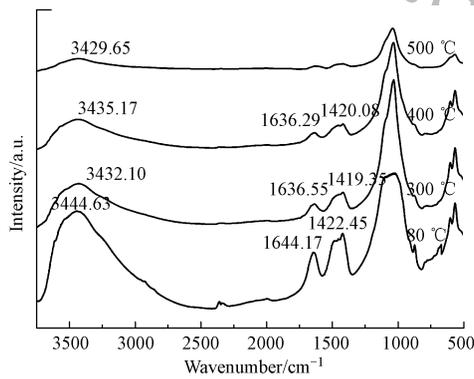


图 1 不同温度焙烧后材料的 FTIR 红外图谱

Fig.1 FTIR of materials incinerated at different temperatures

2.1.4 材料吸附效果比较

在上述最佳条件下制得羟基磷灰石/凹凸棒土复合材料,并在相同实验条件下比较 A、HA、HA/A 的吸附情况(图 2).

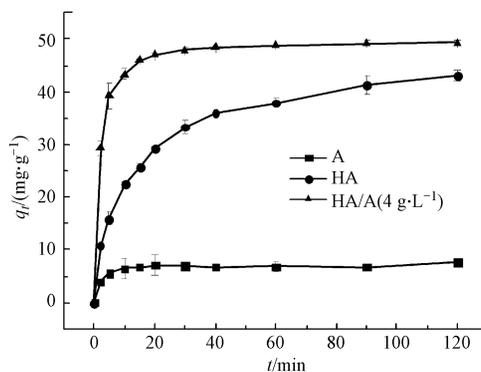


图 2 A、HA、HA/A 吸附性能比较

Fig.2 Comparison of adsorption properties of A, HA and HA/A

图 2 结果表明,HA/A 的去除效率明显高于单独的 A 和 HA,且在同一时刻吸附量大于两者之和.同时从表 4 中看出,HA/A 的比表面积分别是 HA 和 A 的 4 倍和 9 倍.这说明了制备时 A 与 HA 之间存在协同作用,而不是简单的机械叠加.制备实验表明凹凸棒土的加入改善了 HA 生成时的表面结构,表面积的增加说明团聚得到了缓解.

表 4 材料性质

Table 4 Properties of materials

	化学组分 Chemical composition/%									物理参数 Physical parameters		
	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	pHpzc	Particle size/nm	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)
A	0.199	0.495	12.1	4.33	11.25	4.46	0.459	66.4	—	5.22	362.33	16.56
HA	—	0.149	—	54.6	—	—	—	—	41.2	6.96	163.12	36.33
HA/A	0.107	0.442	4.31	35.2	6.36	2.16	0.126	30.9	20.3	4.69	40.56	149.75

2.2 复合材料表征

图 3(a)为 A、HA 及 HA/A 复合材料的 XRD 谱图.A 的图形显示了对应于 A 框架的基础空间的 19.9° 和 26.7° 的(040)和(400)面的 2 个主要衍射,以及 Si-O-Si 晶层(040)衍射^[17];HA 在 25.8°、31.8°、32.2°、33° 处的谱峰分别对应羟基磷灰石的(002)、(211)、(112)、(300)晶面^[18],HA/A 在 25.8° 的衍射峰与 A 在 25.8° 的衍射峰明显减弱,说明 HA 与 A 在制备时发生了相互作用.

A、HA、HA/A 的 FTIR 图谱如图 3(b)所示.HA 的红外图谱中,3570.79 cm⁻¹是处的谱带则是 HA 晶格中的 OH⁻的伸缩振动引起的,此外在 633.71 cm⁻¹是羟基磷灰石中—OH 的特征吸收峰;1026.11 cm⁻¹处指认为 PO₄³⁻的对称伸缩振动,961.51 cm⁻¹、602.06 cm⁻¹和 563.26 cm⁻¹处对应 PO₄³⁻的弯曲振动^[14],这证实了 HA 的存在.A 的红外图谱中,3433.16—3610.63 cm⁻¹有宽化的峰,为其表面及结构内部活性吸附位点 R-OH₂⁺中的羟基的对称和不对称伸缩振动峰^[19-20];在复合材料的高频区内,出现 3444.63 cm⁻¹附近的宽吸收峰,掩盖掉图谱出现的 A 与 HA 的特征峰,说明实验成功制得了新的复合材料,HA 负载于 A 表面.

图 3(c)(d)是 HA、HA/A 的 SEM 图谱和复合材料吸附前后的 XPS 图谱.图 3(c)显示棒状的 HA 将 A 表面覆盖,A 和 HA 的表面形态均发生了变化.通过比较吸附前后的 XPS 图谱发现(图 3(d)),在 410 eV 处出现明显的 Cd²⁺的能量峰,表明 Cd²⁺被吸附到了材料表面.吸附后的 XPS 图谱,Ca²⁺的能量峰明显减弱,这说明 Ca²⁺的作用可能是去除 Cd²⁺的机理之一.

2.3 等温吸附研究

在 25、45、65 °C 进行等温吸附实验,并采用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温模型用于解释吸附平衡.

$$\text{Langmuir: } q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich: } q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\text{D-R: } \ln q_e = \ln q_m - \beta \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \right]^2 \quad (5)$$

式中: q_e ,平衡吸附量,mg·g⁻¹; c_e ,吸附平衡时溶液浓度,mg·L⁻¹; q_m ,理论最大吸附量,mg·g⁻¹; K_L 、 K_F 、 n 、 β 是相应的等温模型参数;相关参数列在表 5 中.对于当前的吸附系统,发现分离因子 $R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0}$ 的值为 0.001,表明吸附系统的有利性^[9]. $1/n$ 值介于 0.1 < $1/n$ < 0.5 之间,表明 Cd²⁺ 在 HA/A 表面容易吸附^[21].此外, K_F 的值也随着温度的升高而增加,表明吸附系统本质上是吸热的.

根据拟合的平均吸附自由能活度系数 β ,可以推算反应的平均吸附自由能 E ,从而推断吸附过程.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (6)$$

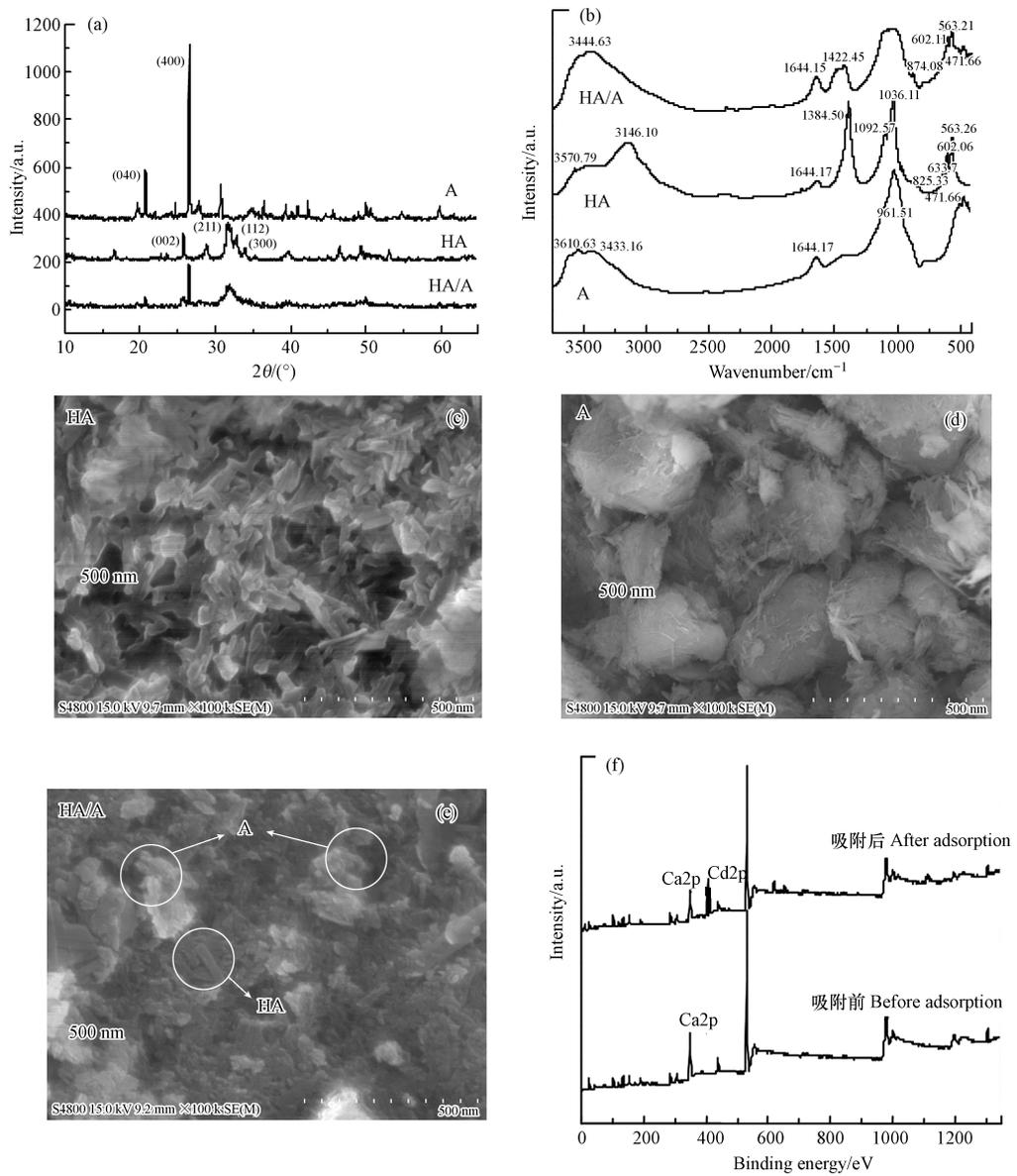
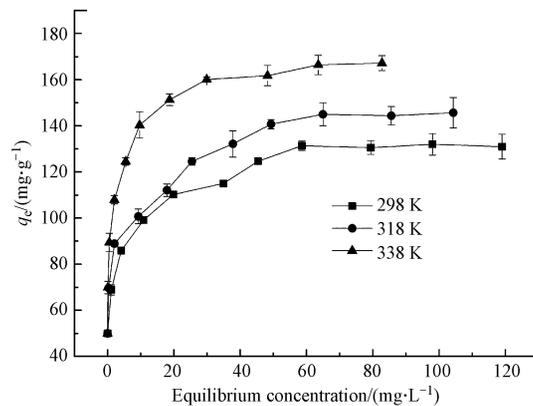


图3 A、HA、HA/A 表征图

XRD(a), FTIR(b), SEM(c-e), 吸附前后的 XPS 图谱(f)

Fig.3 Characterization of A, HA and HA/A

XRD(a), FTIR(b), SEM(c-e), XPS before and after adsorption(f)

图4 温度对吸附 Cd²⁺ 的影响Fig.4 Effect of temperature on the adsorption of Cd²⁺

从 E 的大小可判断吸附过程: E 在 8—16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间时, 吸附过程主要是离子交换或者化学吸附^[22]. 计算得到 3 个条件下的 E 值分别为: 9.81、11.66、14.81 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此可以 HA/A 的吸附是离子交换或者化学吸附的作用.

比较各等温模型的参数, 实验数据符合 Langmuir 等温模型, 其拟合的相关系数 R^2 均在 0.99 以上, 其在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时最大吸附量 q_m 为 133.33 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

表 5 HA/A 等温吸附模型参数

Table 5 Parameter of isothermal adsorption model

温度 Temperature/ $^{\circ}\text{C}$		25	45	65
Langmuir	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	133.33	156.25	169.49
	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.3926	0.4923	0.8939
	R^2	0.9984	0.9977	0.9993
Freundlich	$1/n$	0.1437	0.1438	0.1329
	$K_F/(\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1})$	69.78	84.00	98.38
	R^2	0.9796	0.9788	0.9867
D-R	$q_s/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	1.1497	1.3260	1.4279
	$\beta/(\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2})$	5.20×10^{-3}	3.68×10^{-3}	2.28×10^{-3}
	R^2	0.9420	0.9479	0.9447

2.4 吸附热力学

从图 4(a) 中可以看出, 在 25、45 和 65 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随着温度升高, HA/A 对 Cd^{2+} 的吸附量也随之增大. 这说明该吸附是一个吸热过程. 吉布斯自由能 ΔG^0 和焓变 (ΔH^0) 可由公式 (7) (8) 获得:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (7)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (8)$$

式中: R 理想气体常数 8.314; K_L , Langmuir 模型参数, $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$; T , 热力学温度, K; 两两组合求得热力学参数, 计算其均值列于表 6. 吸附过程的焓变 (ΔH^0) 为正值, 说明 HA/A 对 Cd^{2+} 吸附过程是吸热反应^[23]. 这与图 4 中随温度升高, 吸附量增大的实验结果一致. 随着温度从 298 K 增加到 338 K, 吉布斯自由能 ΔG^0 都为负值, 表明该过程是自发过程. 一般的认为, ΔG^0 值小于 $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 吸附过程主要是化学吸附 ΔG^0 值小于 $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明该吸附过程是化学吸附为主^[24]. 焓变 ΔS^0 为正值, 说明该吸附离子在固液界面自由度增大^[25].

表 6 HA/A 对 Cd^{2+} 吸附的热力学参数

Table 6 Adsorption thermodynamic parameters

T/K	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1})$
298	4.41×10^4	-26.4957	—	—
318	5.53×10^4	-28.8723	17.04	145.55
338	1.01×10^5	-32.3808	—	—

2.5 吸附动力学

不同 Cd^{2+} 初始浓度对去除的影响如图 5 所示. 吸附量在吸附初期增加较快, 这与 Cd^{2+} 在水 HA/A 两相最初的浓度差引起的传质驱动力以及 HA/A 表面的吸附位点有关. 吸附初始时, 水固两相传质驱动力大, 吸附速率较大. 随着吸附时间的增加, Cd^{2+} 浓度差迅速减小, HA/A 表面的吸附位点以及有效的离子交换点位基本饱和, HA/A 颗粒内扩散作用减弱, 吸附速率减小且吸附容量趋于饱和^[24]. 吸附剂投加量一定时, 随着初始浓度的增加, 传质驱动力自然变大, 能够克服更大的吸附阻力, 相应的吸附量也变大. 本研究采用准一级动力学模型、准二级动力学模型以及内扩散模型进行拟合. 各参数结果列于表 7 中.

准一级:
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

$$\text{准二级: } \frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

$$\text{内扩散: } q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (13)$$

式中: q_e 和 q_t 分别是平衡吸附量, 以及 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 表示准一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 表示二级吸附速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; k_d 表示吸附速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$.

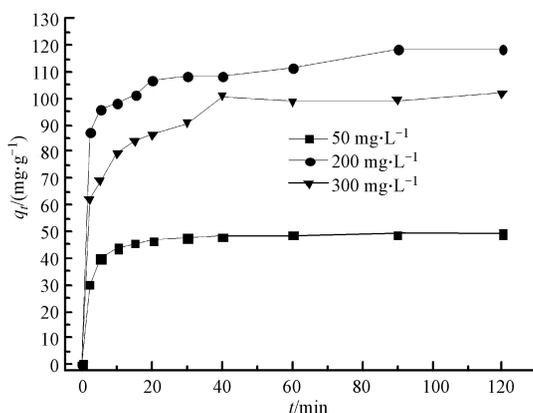


图5 Cd^{2+} 初始浓度对吸附效果的影响(材料投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.5 Effect of initial concentration of Cd^{2+} on adsorption(material dosage is $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

采用上述3种动力学模型分别对吸附数据进行拟合,比较3种发现模型准二级动力学模型对吸附过程的拟合度最高,其拟合的吸附量更加接近实验数据.因此HA/A吸附 Cd^{2+} 可以用准二级动力学更好的描述,表明吸附过程是由化学吸附控制的.

为了确定吸附过程中实际控速步骤和吸附机制,研究颗粒内扩散方程对HA/A吸附 Cd^{2+} 动力学数据.在吸附过程的4个过程中^[9],一般认为,外部扩散或颗粒内扩散是速率控制步骤中最慢的过程.符合内扩散动力学模型的拟合曲线应该通过原点.实验数据表明颗粒内扩散方程拟合得到的拟合参数未过原点,颗粒内扩散不是唯一的控速步骤^[24],吸附速率还受到离子交换、沉淀等反应的影响.

表7 HA/A对 Cd^{2+} 吸附动力学拟合参数

Table 7 Fitting parameters of Cd^{2+} adsorption kinetics onto HA/A

$c_0/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准一级 Pseudo-first-order			准二级 Pseudo-second-order			内扩散 Intra-particle diffusion		
	q_e	$k_1/$ min^{-1}	R^2	$q_m/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$)	R^2	$k_d/$ ($\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$)	C	R^2
50	91.96	1.03×10^{-3}	0.4047	49.75	1.57×10^{-2}	0.9999	1.4443	36.88	0.5763
200	56.35	6.22×10^{-3}	0.6615	104.17	3.29×10^{-3}	0.9991	4.0093	65.27	0.8173
300	37.15	8.96×10^{-3}	0.8769	120.48	3.39×10^{-3}	0.9988	3.0200	88.89	0.9133

2.6 竞争吸附实验

图6(a)是HA/A对4种重金属离子吸附曲线.可以看出,HA/A对4种重金属离子吸附量大小顺序是: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.这与材料表面基团对各种离子的亲和力有关系^[26].图6(b)是 Cd^{2+} 与4种金属离子分别共存时的吸附情况,从图6中可以看出,4种离子对 Cd^{2+} 均有竞争关系.对 Cd^{2+} 吸附抑制作用表现为: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.具有相近离子半径的 Cu^{2+} (72 pm)和 Zn^{2+} (74 pm)在干扰 Cd^{2+} (97 pm)^[27]吸附方面的差异,主要是由于离子与材料的亲和性不同,显然从对4种离子的吸附量可以看出,对于HA/A亲和性: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.单组分吸附量说明,材料对 Pb^{2+} (120 pm)的亲和性更好,但是在与 Cd^{2+} 的竞争吸附中,对 Cd^{2+} 的竞争较 Cu^{2+} 弱,可能是其离子半径过大所致; Ca^{2+} (99 pm)作为材料组成离子,其无法与材料中的 Ca^{2+} 交换,因而其抑制效果相较于其他离子最弱.

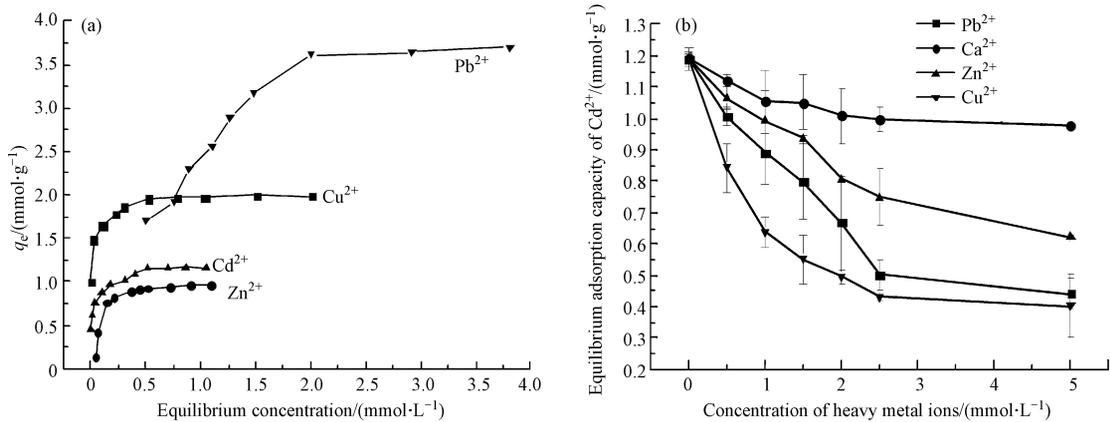


图 6 四种金属离子平衡吸附曲线(a);竞争阳离子对 Cd²⁺吸附影响
(Cd²⁺浓度为 250 mg·L⁻¹, 4 种金属离子浓度均为 1 mmol·L⁻¹) (b)

Fig.6 Equilibrium adsorption capacity of four metal ions (a); Effect of competitive cations on Cd²⁺ adsorption
(Cd²⁺ concentration is 250 mg·L⁻¹, and the concentration of all metal ions is 1 mmol·L⁻¹)

2.7 影响 Cd²⁺吸附性能因素

2.7.1 溶液初始 pH 对 Cd²⁺吸附影响

图 7(a)为溶液的 pH 值对吸附过程影响效果图.实验测得 pHzpc 为 4.69.当 pH<pHzpc 时,材料表面表现带正电荷,反之是带对阳离子吸附有利的负电荷^[21].在酸性条件下,HA/A 对镉的吸附量随 pH 值的降低显著下降,主要有两方面的原因,当 pH 值小于复合材料等电点时,复合材料表面也因吸附 H⁺而带正电荷,复合材料与镉离子间存在静电斥力^[28-29].另一方面,从图 7(b)可以看出,当 pH<5 时,溶液中 PO₄³⁻浓度随 pH 值的降低显著上升,表明在酸性条件下复合材料表面部分溶解,从而导致吸附能力受到影响.当 pH>pHzpc,材料表面逐渐带负电荷,对带正电荷 Cd²⁺的吸附作用增强;当 pH>8,吸附效果显著升高,这可能是由于随着碱性增强,Cd²⁺的形态变得复杂,OH⁻的沉淀作用凸显.在工业废水处理中,经过化学沉淀法之后 pH 显著增高,但低浓度的 Cd²⁺难以去除,因此 HA/A 也可用于 Cd²⁺废水的深度处理.

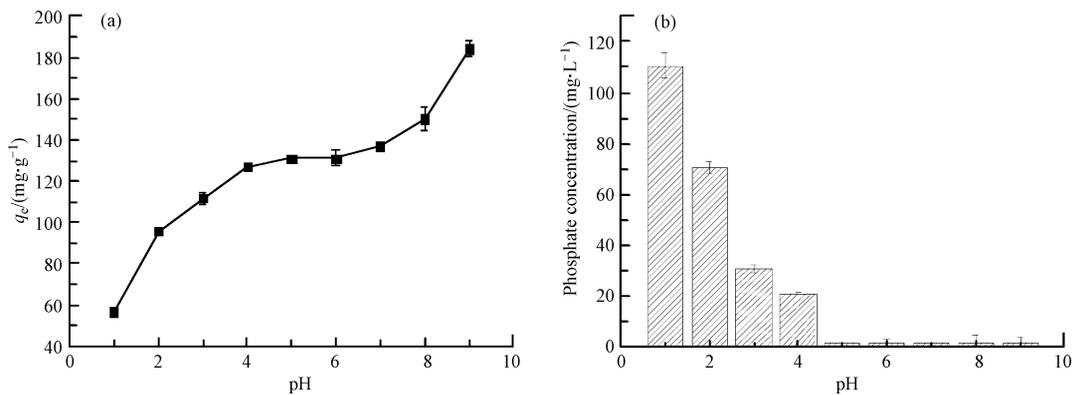


图 7 初始 pH 对 Cd²⁺吸附影响(a);不同初始 pH 体系中 PO₄³⁻浓度(b)

Fig.7 Effect of of initial pH on Cd²⁺ adsorption(a); Concentration of PO₄³⁻ in different initial pH solutions(b)

2.7.2 阴离子对 Cd²⁺吸附影响

图 8(a)是水体中阴离子对 HA/A 吸附 Cd²⁺的影响效果图.结果表明,NO₃⁻对吸附结果影响不大;SO₄²⁻、F⁻对吸附有促进作用,尤其是 F⁻的促进效果特别明显;Cl⁻对吸附作用有一定的抑制作用.吸附前后 XPS 图谱以及图 8(b)表明与 Ca²⁺离子交换是 HA/A 去除 Cd²⁺的机制之一.竞争吸附表明 Ca²⁺大量存在会抑制吸附.F⁻与 Ca²⁺可形成稳定的沉淀物质;SO₄²⁻与 Ca²⁺结合生成微溶型沉淀^[30].图 8(b)中含 F⁻体系 Ca²⁺下降明显,这表明 F⁻对吸附的促进作用是通过与 Ca²⁺沉淀作用减少吸附抑制实现的.对于氯离

子表现出的抑制作用,可用络合原理解释.由于 Cl^- 与 Cd^{2+} 存在络合作用,离子半径以及离子净电荷量减小使得吸附效果变差;另一方面氯离子的络合造成初始浓度降低,从而影响吸附.

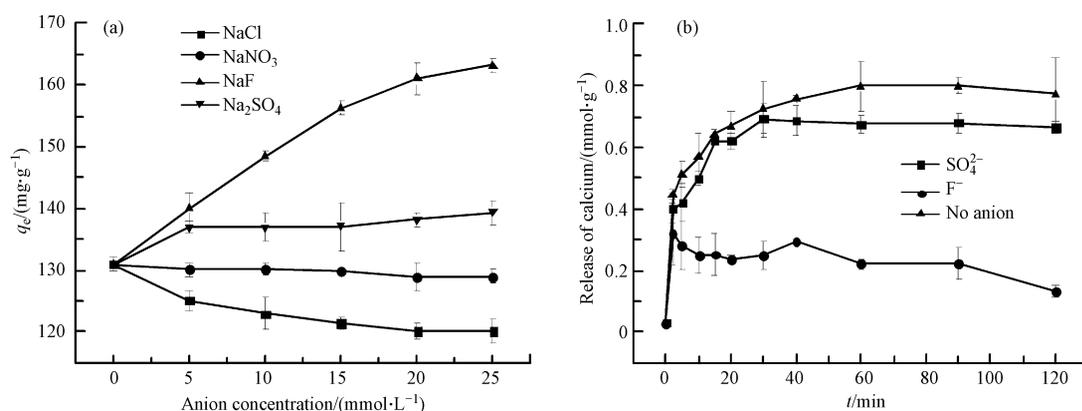


图8 阴离子对 Cd^{2+} 吸附效果影响(a); 钙离子变化情况(b)

Fig.8 Effect of anion on the adsorption of Cd^{2+} (a); Change of calcium ion (b)

2.7.3 投加量对 Cd^{2+} 吸附影响

复合材料投加量影响结果见图9.在投加量较低时,去除率较低,但复合材料的平均吸附量最大;这是由于复合材料表面的吸附点位被充分占据.随着投加量增加,去除率不断增加,但逐渐趋缓.单位质量吸附量下降,投加量越大,吸附越不饱和.吸附点位未得到充分利用综合考虑单位吸附量、吸附效率以及成本等因素,投加量达到 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附率达到 95%,此时的复合材料的吸附容量为 $96.04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

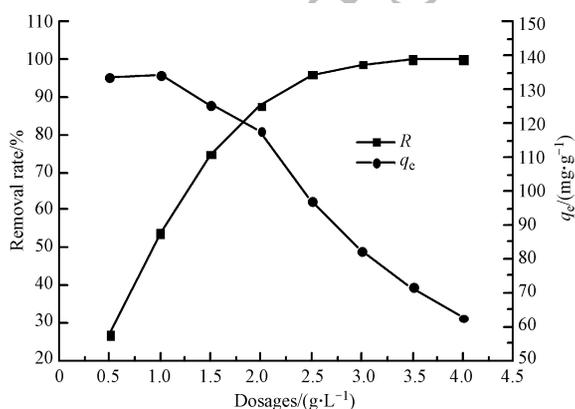


图9 投加量对 Cd^{2+} 吸附影响

Fig.9 Effect of the dosages of material on the adsorption of Cd^{2+}

3 结论 (Conclusion)

(1)以凹凸棒土为基质制备的羟基磷灰石对 Cd^{2+} 有良好的吸附性能,最佳制备条件为:凹凸棒土投加量为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 硝酸钙初始浓度为 $8.23 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 磷酸二氢铵浓度对材料性能作用不明显,灼烧对材料吸附 Cd^{2+} 不利.

(2)凹凸棒土/羟基磷灰石复合材料吸附 Cd^{2+} 主要是通过离子交换作用;吸附动力学符合伪二级动力学模型,总吸附速率由液膜扩散与颗粒扩散共同控制;吸附等温线符合 Langmuir 模型,吸附过程是单分子层吸附;热力学结果表明吸附过程是自发的吸热过程,其固液界面的自由度增加.

(3)单位质量吸附量达 $133.33 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.对初始浓度为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 并且材料投加量为 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟废水,其去除率可达到 95%.溶液 pH 与共存阴离子 (F^- , SO_4^{2-} , Cl^-) 对凹凸棒土/羟基磷灰石复合材料吸附效果有显著的影响.

(4)凹凸棒土/羟基磷灰石复合材料对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 也表现出良好的吸附性能,其在对多种重金属废水的处理方面具有研究价值和应用潜力。

参考文献 (References)

- [1] ZHU X, LI J, LUO J, et al. Removal of cadmium (II) from aqueous solution by a new adsorbent of fluor-hydroxyapatite composites[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 70: 200-208.
- [2] DOU J, ZHANG C, CHEN C, et al. Effects of sintering temperature on the properties of alumina/hydroxyapatite composites[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, 84(1): 23-27.
- [3] CORAMI A, MIGNARDI S, FERRINI V. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 317(2): 402-408.
- [4] HOKKANEN S, BHATNAGAR A, REPO E, et al. Calcium hydroxyapatite microfibrillated cellulose composite as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 445-452.
- [5] RIMAN R E, SUCHANEK W L, BYRAPPA K, et al. Solution synthesis of hydroxyapatite designer particulates[J]. Solid State Ionics, 2002, 151: 393-402.
- [6] 李沃, 黄东, 胡霞, 等. 三种不同表面活性剂对羟基磷灰石纳米颗粒的表面修饰的比较[J]. 现代生物医学进展, 2016, 16(11): 2013-2017.
- LI W, HUANG D, HU X, et al. Surface modification of hydroxyapatite nanoparticle with different surfactants[J]. Progress in Modern Biomedicine, 2016, 16(11): 2013-2017(in Chinese).
- [7] 杨慧慧, 张浩, 黄传军, 等. 磁性羟基磷灰石的制备及其 Pb(II) 吸附性能[J]. 材料研究学报, 2012, 26(6): 621-626.
- YANG H H, ZHANG H, HUANG C J, et al. Fabrication and Pb(II) adsorption properties of magnetic hydroxyapatite[J]. Chinese Journal of Material Research, 2012, 26(6): 621-626(in Chinese).
- [8] 詹艳慧. 一种羟基磷灰石-改性沸石复合材料吸附剂及其制备方法和应用 201210003760.9[P]. CN Patent, ZL201210003760.9. 2013-12-25.
- ZHAN Y H. A Hydroxyapatite modified zeolite composite adsorbent and preparation method and application thereof. ZL201210003760.9. 2013-12-25 (in Chinese).
- [9] MOHAN S, KUMAR V, SINGH D K, et al. Effective removal of lead ions using graphene oxide-MgO nanohybrid from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic modeling of adsorption [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(3): 2259-2273.
- [10] 于志新, 于子扬, 赵晓红, 等. 凹凸棒土改性及其在环境水处理中的应用研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(6): 1367-1372.
- YU Z X, LU Z Y, ZHAO X H, et al. Attapulgite modification and its application in environmental water treatment[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(6): 1367-1372 (in Chinese).
- [11] 王冰冰, 李嫚, 徐红波, 等. 凹凸棒土负载铁盐吸附剂的制备及其对 As(V) 的吸附性能[J]. 环境化学, 2014, 33(4): 656-662.
- WANG B B, LI M, XU H B, et al. Preparation of attapulgite loaded with ferrihydrite adsorbent and its adsorption properties of As(V) [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(4): 656-662 (in Chinese).
- [12] 董磊, 林莉, 李青云, 等. 改性凹凸棒土/纳米铁复合材料与微生物耦合去除地下水硝酸盐氮的研究[J]. 环境科学研究, 2017, 30(7): 1112-1119.
- DONG L, LIN L, LI Q Y, et al. Removal of nitrate from groundwater by coupling system composed with modified attapulgite/Fe nano composites and microorganisms[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(7): 1112-1119 (in Chinese).
- [13] 王传岭, 于敏. 纳米羟基磷灰石的制备方法研究进展[J]. 山东化工, 2016, 45(13): 67-68.
- WANG C L, YU M. Researching progress in preparation of nano hydroxyapatite[J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(13): 67-68 (in Chinese).
- [14] 郭连峰, 张文光, 王成焘. 纳米羟基磷灰石的制备及结晶尺寸的控制[J]. 无机化学学报, 2004, 20(3): 291-296.
- GUO L F, ZHANG W G, WANG C T. Synthesis of nano particle hydroxyapatite and crystallization control[J]. J Inorg Chem, 2004, 20(3): 291-296 (in Chinese).
- [15] KILINCARSLAN KAYGUN A, ERAL M, AKYIL ERENTURK S. Removal of cesium and strontium using natural attapulgite: Evaluation of adsorption isotherm and thermodynamic data[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 311(2): 1459-1464.
- [16] 郝军, 石玉龙. 溶胶-凝胶法制备羟基磷灰石粉体[J]. 青岛科技大学学报. 自然科学版, 2010, 31(2): 153-161.
- HAO J, SHI Y L. Preparation of hydroxyapatite powders by means of Sol-Gel[J]. Journal of Qing dao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2010, 31(2): 153-161 (in Chinese).
- [17] XUE S, YANG H, MA W, et al. Preparation and kinetic characterization of attapulgite grafted with poly(methyl methacrylate) via R-supported RAFT polymerization[J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24(5): 83-92.
- [18] ROGINA A, IVANKOVIĆ M, IVANKOVIĆ H. Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite within chitosan matrix[J]. Materials Science and Engineering C, 2013, 33(8): 4539-4544.

- [19] 施冬雷, 乔仁静, 许琦. 酸改性凹凸棒土的制备及其脱汞性能[J]. 合成化学, 2015, 23(8): 720-724.
SHI D L, QIAO R J, XU Q. Preparation of acid modified attapulgite and its performance of mercury removal[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2015, 23(8): 720-724 (in Chinese).
- [20] 郑建东, 常彬彬, 陈涛涛, 等. 凹凸棒土高温改性的研究[J]. 应用化工, 2010, 39(12): 1835-1837.
ZHENG J D, CHANG B B, CHEN Taotao, et al. Study on high temperature modification of attapulgite[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(12): 1835-1837 (in Chinese).
- [21] KHAN T A, CHAUDHRY S A, ALI I. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 202: 165-175.
- [22] SADEGHALVAD B, AZADMEHR A R, MOTEVALIAN H. Statistical design and kinetic and thermodynamic studies of Ni(II) adsorption on bentonite[J]. Journal of Central South University, 2017, 24(7): 1529-1536.
- [23] DONG L, ZHU Z, QIU Y, et al. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/manganese dioxide composite[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2016, 10(1): 28-36.
- [24] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹. 小麦秸秆生物炭对水中 Cd²⁺的吸附特性研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(2): 551-559.
MA F F, ZHAO B W, DIAO J R. Adsorptive characteristics of cadmium onto biochar produced from pyrolysis of wheat straw in aqueous solution[J]. China Environmental Science, 2017, 37(2): 551-559 (in Chinese).
- [25] KUL A R, KOYUNCU H. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1-3): 332-339.
- [26] PÉREZ-MARÍN A B, ZAPATA V M, O J O, et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste[J]. J Hazard Mater, 2007, 139(1): 122-131.
- [27] YU D C, CAO W J, WU H Y, et al. Ionic radius scale of establishing synthesis factor of ionic mass and electricity[J]. Acta Phys. -Chim. Sin, 2007, 23(5): 683-687.
- [28] WU Q, CHEN J, CLARK M, et al. Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 264-272.
- [29] BOGYA E S, CZIKÓ M, BARABÁS R, et al. Influence of synthesis method of nano-hydroxyapatite-based materials on cadmium sorption processes[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2014, 11(1): 53-68.
- [30] 刘成, 胡伟, 李俊林, 等. 脱硫石膏羟基磷灰石对 Cu²⁺吸附性能的研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1): 58-64.
LIU C, HU W, LI J L, et al. Preparation of the hydroxyapatite to remove fluorine from groundwater and its removal performance[J]. China Environmental Science, 2014, 34(1): 58-64 (in Chinese).