

王泽阳, 马华继, 潘辉, 等. 分散剂对羟基磷灰石除氟剂制备的影响[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(4): 80-86. Wang Zeyang, Ma Huaji, Pan Hui, et al. Effects of dispersant on preparation of hydroxyapatite for fluoride removal from potable water[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(4): 80-86.

分散剂对羟基磷灰石除氟剂制备的影响

王泽阳¹, 马华继^{1*}, 潘辉², 张强³,
李新刚³, 王博文¹

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384;

2. 河北建材职业技术学院建筑工程系, 河北 秦皇岛 066000;

3. 西安斯威夫特环保科技有限公司, 陕西 西安 710075)

摘要:羟基磷灰石(HAP)是经济高效且安全低碳的除氟剂,其制备时存在反应体系颗粒团聚板结导致产品性能不佳问题。该研究以熟石灰和磷酸为原料,采用加入分散剂的反向滴加化学沉淀法在常温下制备HAP除氟剂,探索分散剂对HAP制备的影响。结果表明:十二烷基苯磺酸钠(SDBS)/乙二醇组合为最佳分散剂,且SDBS、乙二醇和氢氧化钙的最佳质量比为1:1:1 000。在优化分散条件下,制得的产品除氟容量达16.56 mg/g,提高了32.90%。反应体系pH值随着氢氧化钙加入而不断升高,在105 min时达到最高值12.96,之后持续降低至8.13。OH⁻消耗速率与除氟量增加速率的比值先升高后降低,其在180 min时达到最大值4.98,在235 min后低于1.00。颗粒团聚粒径在60 min后持续减小,360 min时产品的 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 分别为7.46、15.65和42.41 μm , d_{50} 和 d_{90} 较对照组分别降低了56.83%和52.21%。产品中HAP晶体呈纳米级,以团聚形式存在。产品能快速去除水中氟离子,符合拟二级动力学模型。

关键词:饮用水除氟; 羟基磷灰石; 颗粒团聚粒径; 分散剂; 乙二醇; 十二烷基苯磺酸钠; 除氟容量

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **doi:**10.19672/j.cnki.1003-6504.2367.23.338 **文章编号:**1003-6504(2024)04-0080-07

Effects of Dispersant on Preparation of Hydroxyapatite for Fluoride Removal from Potable Water

WANG Zeyang¹, MA Huaji^{1*}, PAN Hui², ZHANG Qiang³,
LI Xingang³, WANG Bowen¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, School of Environmental and Municipal Engineering,
Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;

2. Department of Architecture and Civil Engineering, Hebei Construction Material Vocational and Technical College,
Qinhuangdao 066000, China;

3. Xi'an Swift Environmental Sci-Tech Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: Hydroxyapatite (HAP) was the low-cost, efficiency, safe, and low-carbon defluorider for water treatment. It was often prepared with wet chemical precipitation process. However, the heavy aggregate and compaction arose during its preparation, which resulted in the poor performance of products. In this study, the chemicals of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 and dispersants were used to prepare HAP with the re-direction addition process. The effects of dispersant on the HAP preparation were investigated. It was shown that sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)/ ethylene glycol were desirable dispersant for HAP preparation, and the optimized mass ratio of ethylene glycol, SDBS and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was 1:1:1 000. With the optimized conditions of dispersant, the fluoride removal capacity of HAP product reached 16.56 mg/g, which increased by 32.90%. The pH value of reaction system increased with the dripping of calcium hydroxide emulsion, and it reached the maximum value of 12.96 at 105 min. Then it decreased continuously to 8.13 for the generation of HAP. The ratio of OH⁻ consumption rate and the increase rate of defluoride quantity raised first and then lower. It increased to the maximum value of 4.98 at 180 min and was less than 1.00 after 235 min. The diameter of aggregated particle decreased with the increase of reaction time after 60 min.

《环境科学与技术》编辑部: (网址)http://tjks.chinajournal.net.cn (电话)027-87643502 (电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期:2023-12-08;修回2024-02-27

基金项目:国家重点研发计划“政府间国际创新合作”重点专项(2019YFE0122400);天津城建大学校企合作项目(KHX2020-5)

作者简介:王泽阳(1998-),男,硕士研究生,研究方向为水处理材料开发与应用,(电子信箱)wangzy9998@163.com;*通讯作者,副教授,博士,研究方向为水污染控制及其资源化,(电子信箱)mahjh510@163.com。

At 360 min, the d_{10} , d_{50} and d_{90} of final product were 7.46, 15.65 and 42.41 μm , respectively. Compared to the control group, its d_{50} and d_{90} decreased by 56.83% and 52.21%, respectively. The HAP crystals were nano-level and they aggregated to form a micron particle. The fluoride in potable water could be removed quickly by the HAP prepared, and the fluoride removal conformed to the proposed secondary dynamic model.

Key words: fluorine removal of potable water; hydroxyapatite; diameter of aggregate; dispersant; ethylene glycol; sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS); fluoride removal capacity

氟对人体健康有重要影响,人们主要通过饮用水途径摄入氟。对于生活饮用水中的氟离子浓度,世界卫生组织规定其不超过 1.5 mg/L,我国现行《生活饮用水卫生标准》规定不超过 1.0 mg/L^[1,2]。因此,氟超标饮用水的除氟日益受到人们的关注。饮用水除氟方法有离子交换法、反渗透法、吸附法等,其中吸附法具有高效、经济、操作简便等优点^[3-7],但其需要性能优异的除氟剂。羟基磷灰石(HAP)能从水中选择性吸附去除氟离子,且生物相容性和安全性很好,具有经济、高效、安全的优点^[8]。因此,HAP除氟技术工业应用前景很好。

HAP的制备方法有溶胶-凝胶法、水热法、化学沉淀法等,其中化学沉淀法工艺简单且成本低,因而应用广泛^[9]。目前人们倾向于使用价廉易得的熟石灰和磷酸为原料进行生产。然而生产企业将磷酸滴加到氢氧化钙乳浊液时,易于发生颗粒物聚集板结问题,导致反应不充分、原料利用率低、产物除氟容量低。针对该问题,本课题组前期工作采用反向滴加法(将氢氧化钙乳浊液滴加到磷酸溶液中进行反应)制备HAP,有效缓解了颗粒物板结问题,获得的HAP产品除氟容量可达 12.46 mg/g^[10]。但是反应体系颗粒聚集问题没有得到彻底解决,产物粒径仍然较大,其除氟性能需要进一步提高。

分散剂可缓解颗粒溶液体系中的颗粒物团聚,因而可用于HAP制备^[11,12]。常用的分散剂用聚乙烯醇、乙二醇、柠檬酸、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)等。目前,分散剂在HAP的化学沉淀法制备中的应用条件、相应的分散效果以及其对HAP制备反应体系特性的影响尚不清楚。本文在前期工作基础上,将分散剂应用于反向滴加法制备HAP中,优化分散剂的种类和投加量,探索优化分散条件下HAP生成、反应体系的pH值变化、颗粒团聚粒径分布及变化规律等特性。研究目的是确定分散剂对HAP制备的影响,获取优化的制备工艺,为氟超标饮用水的高效除氟提供理论和技术支持。

1 材料和方法

1.1 材料

(1)原料及试剂。氢氧化钙, $\text{Ca}(\text{OH})_2$,天津市津

科精细化工研究所;磷酸, H_3PO_4 ,85%,天津市北辰方正试剂公司;十二烷基苯磺酸钠, $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$,天津市津科精细化工研究所;乙二醇, $(\text{CH}_2\text{OH})_2$,天津市江天统一科技有限公司;柠檬酸, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$,天津市江天统一科技有限公司;甲醇, CH_3O ,天津市津科精细化工研究所;无水乙醇, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$,天津市津科精细化工研究所。上述原料及试剂均为分析纯。

(2)含氟水的配制。称取 2.212 0 g 氟化钠(NaF) (分析纯,天津市津科精细化工研究所)于烧杯中,加入少量蒸馏水使其溶解,随后在 1 L 容量瓶定容,得到 1 000 mg/L 的氟储备液。取 20 mL 氟储备液于 1 L 容量瓶定容,得到 20 mg/L 的含氟水,备用。

1.2 实验方法

1.2.1 HAP制备

以熟石灰和磷酸为原料,采用反向滴加化学沉淀法制备HAP,制备流程如图1所示。

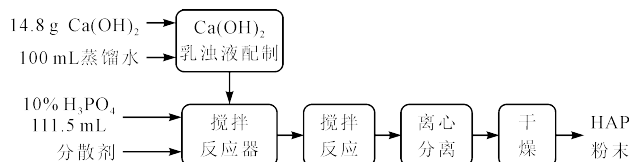


图1 HAP除氟剂制备流程

Fig.1 HAP defluorinating agent preparation process

具体步骤为:称取 14.800 0 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 于烧杯中,加入 100 mL 蒸馏水并不断搅拌使其溶解,配制成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳浊液。将 85% 磷酸稀释为 10% 磷酸,再移取 111.5 mL 的 10% 磷酸加入到 250 mL 烧杯中,搅拌下加入预定剂量的分散剂。将之前制备的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳浊液用蠕动泵以 1.11 mL/min 的速度滴入含分散剂的 10% 磷酸溶液中进行反应。90 min 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳浊液滴加完成,继续搅拌反应 4.5 h。反应结束后,将混合物在 5 000 r/min 的条件下离心 10 min,离心后取下层沉淀物,用蒸馏水清洗 2~3 遍,随后放入烘箱,设置温度为 105 $^{\circ}\text{C}$,烘干时间为 2 h,冷却称量,计算产率。

1.2.2 分散剂种类的优化

按照 1.2.1 节方法制备 HAP 粉末。分别采用 SDBS、柠檬酸、甲醇、无水乙醇和乙二醇为分散剂,分散剂与熟石灰的质量比为 1:1 000。反应结束后,立即取 5 mL 反应混合物测试颗粒团聚粒径。以不加分散剂

的制备组为对照实验,根据产物团聚粒径大小确定最佳分散剂。

1.2.3 分散剂投加量的优化

按照1.2.1节方法制备HAP粉末。采用SDBS/乙二醇组合分散剂,SDBS、乙二醇和氢氧化钙的质量比分别按1:1:4 000、1:1:2 000、1:1:1 333、1:1:1 000、1:1:200、1:1:100和1:1:20投加。不加分散剂的制备组为对照实验。反应结束后,立即取5 mL反应混合物测试颗粒团聚粒径。根据产物颗粒团聚粒径确定分散剂的最佳投加量。

1.2.4 优化分散条件下HAP制备反应体系特性

按照1.2.1节方法制备HAP粉末,分散剂种类和投加量采用1.2.2节和1.2.3节的优化结果。

(1)羟基磷灰石生成的特性。分别在制备反应时间为90、105、120、135、150、165、180、240、300和360 min时停止制备,取获得的产物测试除氟容量。除氟容量测试时称取0.120 0 g产物加入到250 mL的塑料锥形瓶中,再加入100 mL 20 mg/L含氟水,设置摇床为25 ℃和180 r/min,振荡处理72 h后,取上清液测试其氟离子浓度,并计算产物的除氟容量。计算不同羟基磷灰石的制备时间的除氟容量增加速率。

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{1000m} \quad (1)$$

式中, q 为产物除氟容量,mg/g; C_0 和 C_e 分别为处理前后水中氟离子浓度,mg/L; V 为测试采用的含氟水体积,mL; m 为测试所用HAP产物质量,g。

(2)反应体系颗粒团聚粒径分布及其变化。在0~90 min每隔15 min及在90 min之后每隔30 min取反应体系混合物进行团聚粒径测试,测试时取5 mL的反应体系混合液,立即使用激光粒度分析仪(Mastersizer 3000,马尔文)测试其 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 大小。 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 是指反应体系中粒径由小到大的颗粒的体积累加值占全部颗粒总体积的比例分别达到10%、50%和90%时的粒径。根据激光粒度仪测试数据,将测试所得颗粒体积值按粒径由小到大进行加和,当颗粒体积累加值达到总体积的10%时,所对应的颗粒粒径即为 d_{10} 。同理得到 d_{50} 和 d_{90} 的确定方法。

1.2.5 优化条件下制备的产品特性

按照1.2.1节方法制备HAP粉末,分散剂种类和投加量按照1.2.2节和1.2.3节优化结果进行。取HAP样品进行扫描电子显微镜(SEM)(捷克TESCAN MIRA LMS)和X射线衍射(XRD)(日本Rigaku Ultima IV)检测。

取17个250 mL塑料锥形瓶,分别加入0.120 0 g

HAP产品,再分别加入100 mL的20 mg/L含氟水。设置摇床温度为25 ℃,将锥形瓶中的混合液在180 r/min的转速下,振荡摇匀。分别在2、5、7、10、15、20、30、45、60、120、240、360、480、720、1 440、2 880和4 320 min时取出一个塑料锥形瓶,将其中混合液在5 000 r/min下离心10 min,再取上清液测试氟离子浓度。确定不同处理时间对应消耗的除氟容量,确定除氟动力学模型。

1.3 项目分析

水中氟离子浓度测试采用氟试剂分光光度法^[13]。pH值测试采用pH计法。颗粒团聚粒径、X射线衍射和SEM测试所用的方法、仪器和主要测试条件与我们前期研究相同^[10]。

2 结果与讨论

2.1 HAP制备反应体系分散条件的优化

图2给出了不同分散剂及其不同投加量对HAP制备反应体系中颗粒团聚粒径的影响。

图2(a)中不加分散剂的对照实验反应体系中的 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 分别为5.67、36.25和88.75 μm 。分散剂的投加会对反应体系的 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 产生影响。甲醇、无水乙醇、SDBS、柠檬酸和乙二醇等分散剂单独加入时, d_{50} 和 d_{90} 有明显减少效果。乙二醇投加后,分散效果明显, d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 分别为9.43、22.33和38.23 μm ,其 d_{50} 和 d_{90} 分别比对照实验降低了38.40%和56.92%。柠檬酸/乙二醇组合投加时, d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 分别为8.28、18.64和41.19 μm 。SDBS/乙二醇组合投加时它们分别为7.46、15.65和42.41 μm 。可见,SDBS/乙二醇组合投加的分散效果优于柠檬酸/乙二醇组合,也比单独投加乙二醇时要好。

图2(b)为投加乙二醇、SDBS/乙二醇和柠檬酸/乙二醇时制备出的产品中不同粒径颗粒体积占颗粒总体积的比例情况。不加分散剂的对照实验反应体系中颗粒团聚体粒径范围为1.13~158.87 μm ,其体积占比最大的颗粒粒径为79.62 μm 。投加乙二醇时反应体系颗粒团聚体粒径范围为2.00~126.19 μm ,其体积占比最大的颗粒粒径为17.83 μm 。投加柠檬酸/乙二醇时反应体系颗粒团聚体粒径范围为2.24~112.47 μm ,其体积占比最大的颗粒粒径为20.00 μm 。而投加SDBS/乙二醇时反应体系颗粒团聚体粒径范围为2.24~112.47 μm ,其体积占比最大的颗粒粒径为15.34 μm 。此时反应体系中的粒径范围最小,综上所述,SDBS/乙二醇组合投加的分散效果优于其他分散剂。

由图2(c)可知,随着分散剂投加量的增加,制备体

系 d_{50} 和 d_{90} 均呈现先减小再增大的现象。分散剂SDBS、乙二醇与氢氧化钙的质量比为1:1:1 000时, d_{50} 和 d_{90} 最小,分别为15.65和42.41 μm ,比对照实验分别降低了56.83%和52.21%。分散剂投加量的变化对反应体

系中 d_{10} 的影响不大,这可能是由于小颗粒物粒径小,比表面积大,添加的分散剂还不足以对其表面性能带来显著影响。综上可知,SDBS、乙二醇与氢氧化钙的质量比为1:1:1 000时,分散效果最佳。

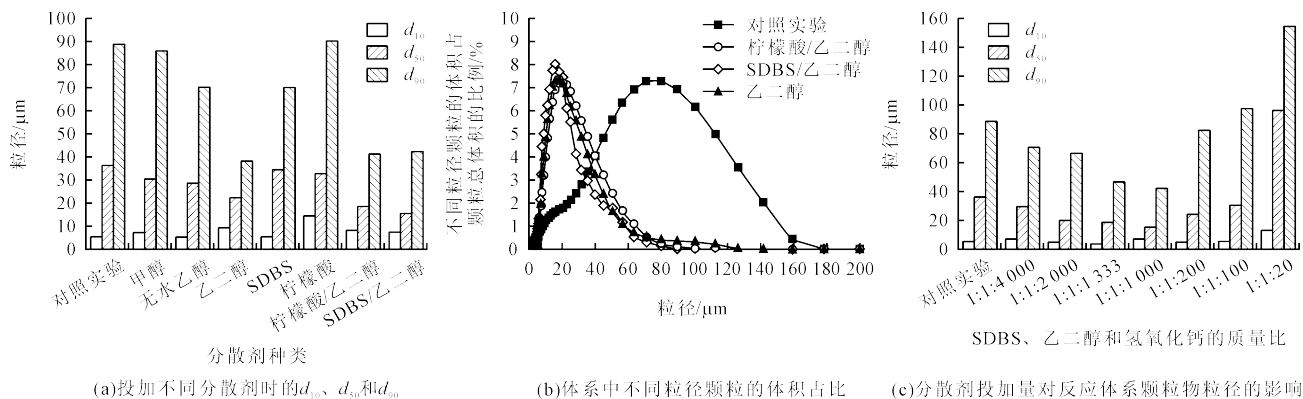


图2 分散剂种类及其投加量对HAP制备反应体系颗粒团聚粒径的影响

Fig.2 Effect of dispersant type and its dosage on particle agglomeration size of HAP-prepared reaction system

2.2 优化分散条件下HAP制备反应体系特性

2.2.1 羟基磷灰石生成的特性

在SDBS/乙二醇的优化分散条件下,产物除氟容量随制备反应时间而变化的情况如图3所示。

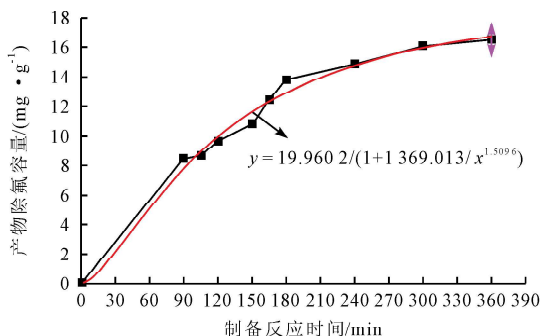


图3 优化分散条件下产物除氟容量随制备反应时间的变化情况
Fig.3 Variation of product defluorination capacity with preparation reaction time under optimized dispersion conditions

由图3可知,HAP除氟剂制备过程中,0~90 min是滴加的熟石灰与磷酸进行酸碱中和反应阶段,其不断生成磷酸钙沉淀物。90 min之后为混合搅拌反应阶段,随着制备反应时间的增加,磷酸钙与熟石灰反应转化为HAP,产物除氟容量不断增加且趋近最大值,然而除氟容量增加速率在不断减小。360 min时产物的除氟容量可达16.56 mg/g,比前期不加分散剂的反向滴加法制备的产物除氟容量(12.46 mg/g^[10])提高了32.90%,也高于除氟剂市场产品和多数相关文献报道的数值(表1)。制备过程中产物除氟容量与制备时间之间的关系可用式(2)表示:

$$q_t = \frac{19.960 2 t^{1.509 6}}{1 369.013 + t^{1.509 6}}, \quad R^2 = 0.987 9 \quad (2)$$

式中, q_t 为产物除氟容量,mg/g; t 为制备反应时间,min。

表1 HAP除氟性能对照表

Table 1 Comparison of fluoride removal performance of homemade HAP with other preparation processes in the literature

制备工艺	除氟性能/(mg·g ⁻¹)	文献
化学沉淀法	3.82	Ayinde等 ^[14]
超声波合成法	5.50	Poinern等 ^[15]
溶液凝胶法	1.85	Sundaram等 ^[16]
水热法	2.34	Huang等 ^[17]
Sr掺杂共沉淀法	20.75	刘雨秋等 ^[18]
市场HAP除氟滤料	4.61	西安斯威夫特环保科技有限公司提供样品
反向滴加化学沉淀法	12.64	陶艺等 ^[10]
分散剂+反向滴加化学沉淀法	16.56	本研究

2.2.2 制备反应体系氢氧根离子的消耗规律

在SDBS/乙二醇优化分散条件下,反应体系pH值及氢氧根离子数量随着制备反应时间的变化如

图4(a)所示。

由图4(a)可知,反应体系初始pH值为0.89。随着Ca(OH)₂乳浊液的不滴入,磷酸与滴入的氢氧化钙

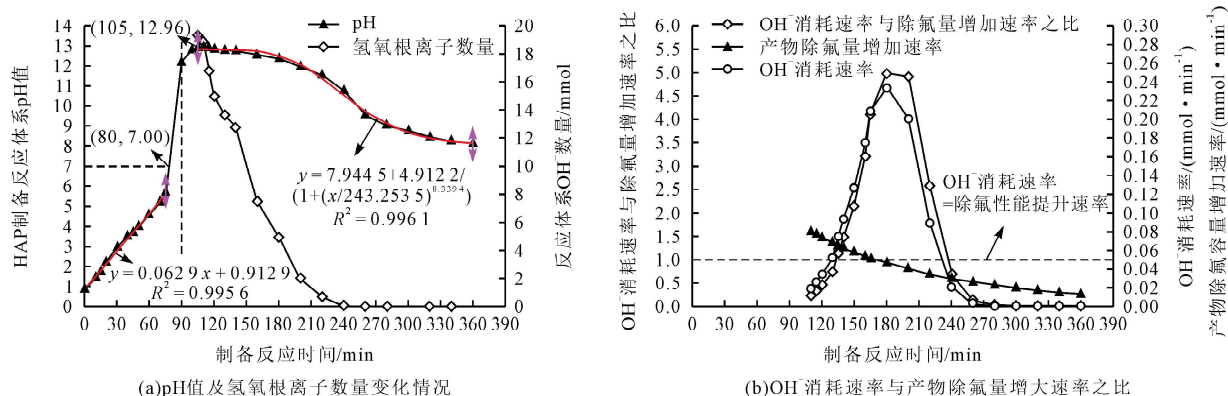
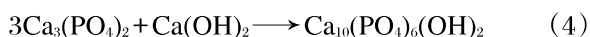


图4 优化分散条件下HAP制备反应体系pH值及OH⁻消耗情况
Fig.4 pH and OH⁻ consumption of the reaction system for HAP preparation under optimized dispersion conditions

反应生成磷酸钙和H₂O(式(3)),磷酸不断被消耗,反应体系pH值不断升高。在80 min时,反应体系pH值为7.00,此时磷酸全部被氢氧化钙消耗完。



在90 min时,Ca(OH)₂乳浊液滴加完成,反应体系pH值上升至12.20。紧接着由于加入的氢氧化钙乳浊液颗粒进一步溶解,制备反应体系pH值进一步缓慢升高,且其在105 min时达到最大值12.96,对应的OH⁻离子数量为19.29 mmol。之后,由于中间产物磷酸钙与氢氧化钙进一步反应生成羟基磷灰石(式(4)),使得反应体系OH⁻离子数量不断减少,pH值不断降低。240 min时溶解出的氢氧根离子基本消耗完。360 min时反应体系pH值降低至8.13。



羟基磷灰石是石灰和磷酸反应最后的产物,反应体系的重要特性之一是反应速率。它可以用产物羟基磷灰石的生成速率来表示,也可以用反应物消耗的速率来表示。在同一个反应体系,产物的生成速率和反应物的消耗速率存在关联,二者可以相互印证。由于体系中羟基磷灰石的含量测试比较困难,我们以产物除氟性能的变化(即除氟容量的增加速率)来表示其生成速率,以OH⁻消耗速率来表示反应物的消耗速率。在羟基磷灰石生成涉及前体物磷酸钙的生成、HAP晶核的形成和HAP晶体生长等复杂过程,因此HAP的生成要滞后于反应物的消耗,这样产物HAP最终生成速率与反应物OH⁻消耗速率存在一定差异。图4(b)给出了优化分散条件下HAP制备反应体系的OH⁻消耗速率、产物除氟量增加速率及二者之比值随制备反应时间而变化的情况。可见,在90 min之后的搅拌反应阶段,反应体系中产物除氟量持续增加,但其增加速率则不断降低。在110 min时,产物除氟量为10.83 mmol,除氟量增加速率为0.081 mmol/min;在360 min时,产物除氟量增加到19.43 mmol,而除氟量

增加速率下降至0.014 mmol/min。在110~130 min期间反应体系中OH⁻平均消耗速率为0.042 mmol/min。130~180 min时,OH⁻被快速消耗,在180 min时消耗速率达到最大值0.234 mmol/min。随着制备反应时间的继续增大,OH⁻消耗速率迅速降低,在240 min时OH⁻消耗速率降至0.021 mmol/min。260 min时OH⁻消耗速率已低于0.01 mmol/min。

在133 min之前,OH⁻消耗速率小于产物除氟量增长速率,二者比值低于1.00。133 min之后,反应体系的OH⁻先从混合液主体扩散到酸碱中和反应生成的磷酸钙颗粒表面,并被磷酸钙颗粒物所吸附,从而导致OH⁻消耗速率迅速上升,超过产物除氟量增加速率。在此期间,OH⁻消耗速率与产物除氟量增加速率比值超过1.00,并在180 min达到最大值4.98。180 min之后,反应体系OH⁻浓度降低,OH⁻消耗速率转而快速下降,在235 min时其又等于除氟量增加速率,二者比例等于1.00。制备反应时间继续增加,OH⁻消耗速率继续降低。在300 min时,OH⁻消耗速率与除氟量增加速率比值已经低于0.01。

2.2.3 制备反应体系颗粒物团聚粒径的变化情况

在SDBS/乙二醇优化分散条件下,反应体系颗粒物团聚粒径随着制备反应时间的变化如图5所示。

图5是优化分散条件下,反应体系中颗粒物团聚体的 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 随制备反应时间的变化情况。在制备开始后的初始阶段,随着制备反应时间增加,氢氧化钙乳浊液不断加入,氢氧化钙与磷酸反应生成的磷酸钙颗粒及新加入的未溶解和反应的氢氧化钙颗粒混杂在一起, d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 均在增加,说明初始阶段反应体系中颗粒物团聚程度不断增加。 d_{90} 在30 min时达到最大值239.14 μm ; d_{10} 和 d_{50} 均在60 min时达到最大值,其分别为32.96和73.75 μm 。之后随着制备反应时间继续增加, d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 均持续降低, d_{90} 和 d_{10} 的差值也持续减小,说明反应体系中颗粒团聚粒径在减

小,且团聚物尺度更加均匀。在360 min时, d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 分别为7.46、15.65和42.41 μm 。

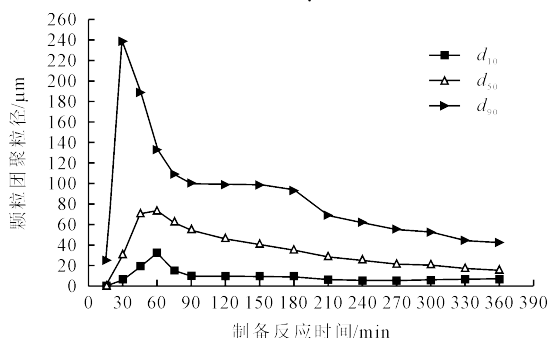
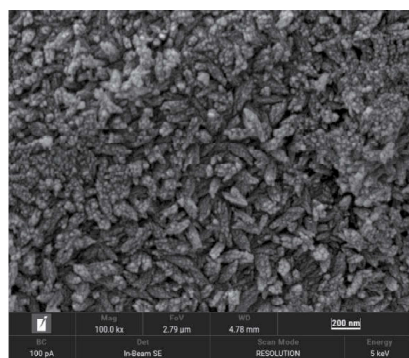


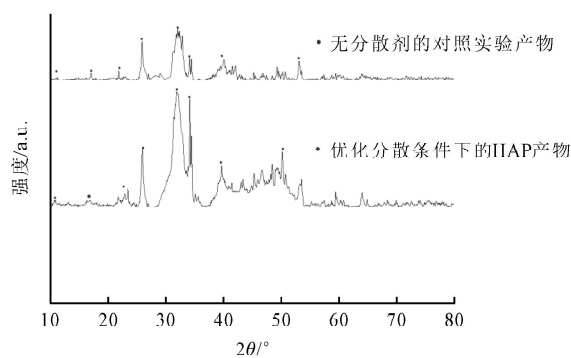
图5 优化分散条件下HAP制备反应体系颗粒团聚粒径变化
Fig.5 Changes in particle agglomeration size of HAP-prepared reaction systems under optimized dispersion conditions

2.3 优化分散条件下制得的HAP产品形貌和结构表征及其除氟动力学

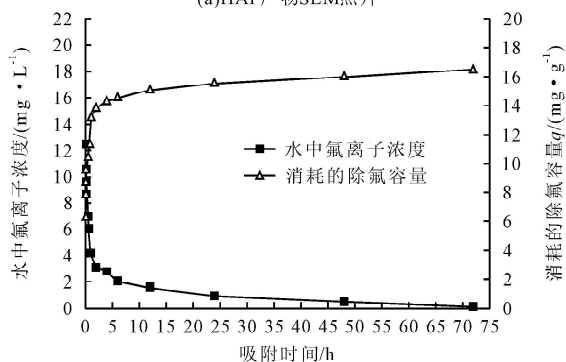
优化分散条件下制得的HAP产品的形貌和结构表征及其除氟动力学特性如图6所示。图6(a)和6(b)分别为SDBS/乙二醇优化分散条件下制备的HAP产品的SEM照片和XRD图谱。可见,产品中HAP晶体呈纳米级,中间大两端小,晶体中间直径在50 nm以内,长度300 nm以内。HAP纳米晶体以团聚形式存在。HAP产物在 10.82° 、 25.88° 、 31.84° 、 34.16° 、 39.75° 和 50.18° 处有明显的特征峰,其与HAP标准卡片基本一致,说明产物确系羟基磷灰石。特征峰峰值较高,说明结晶度高。



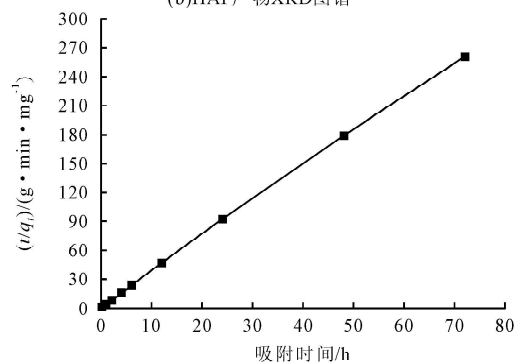
(a)HAP产物SEM照片



(b)HAP产物XRD图谱



(c)产品除氟时水中F浓度及消耗的除氟容量随时间的变化



(d)HAP产品的除氟动力学特性

图6 优化分散条件下制备的HAP产品特性

Fig.6 Characterization of HAP products prepared under optimized dispersion conditions

羟基磷灰石用于去除水中的氟离子时,是其中的羟基与水中的氟离子进行了配位交换,见式(5)。



随着处理的进行,羟基磷灰石中的羟基数量不断降低,羟基磷灰石剩余的除氟容量不断降低。因此,可以用消耗的除氟容量表示HAP产品初始的除氟容量与处理过程中剩余的除氟容量的差值。由图6(c)可知,采用优化条件下制备的HAP产品处理含氟水时,水中氟离子去除速度很快。原水中F浓度为20 mg/L,处理时间为10 min时,水中F浓度降至10.67 mg/L,F去除率达到了46.65%,消耗的除氟容量为7.77 mg/g;处理时间为30 min时,水中F浓度降至6.93 mg/L,氟离子去除率为65.00%,消耗的除氟容量为10.47 mg/g;处理时间为120 min时,水中F浓度降至3.10 mg/L,氟离子去除率为84.50%,消耗的除氟容量为13.83 mg/g。之后,氟离子去除速率逐渐减慢,72 h时水中氟离子浓度仅为0.13 mg/L。

图6(d)为优化分散条件下制备的HAP产品处理水中氟离子的动力学特性。可见,拟二级动力学模型非常适合HAP吸附去除水中氟离子的体系,拟合模型见式(6),这与已有文献相符^[19,20]。羟基磷灰石对水中氟离子的吸附去除以化学吸附为主,氟离子被吸附到HAP上并与HAP中的羟基进行快速的配位交换反应,导致固液吸附体系中氟离子浓度快速降低。根据

我们的研究拟合结果,HAP吸附去除水中氟离子的吸附速率常数为0.049 3 g/(mg·min),吸附速率常数值越大,则越容易达到吸附平衡。

$$\frac{t}{q} = 0.060\ 9t + 1.520\ 9, \quad R^2 = 0.999\ 5 \quad (6)$$

式中, t 为吸附处理时间,min; q 为处理时间 t 时所消耗的除氟容量,mg/g。

3 结论

(1)以熟石灰和磷酸为原料、采用反向滴加法制备HAP除氟剂时,SDBS/乙二醇为最佳分散剂,SDBS、乙二醇和氢氧化钙的最佳质量比为1:1:1 000。

(2)优化分散条件下,产物的除氟容量可达16.56 mg/g,提高了32.90%。

(3)确定了反应体系pH值制备时间而变化的特性,其先随着氢氧化钙加入而不断升高,在105 min时达到最高值12.96,之后持续降低至8.13。

(4) OH^- 消耗速率与除氟量增加速率的比值先升高后降低,其在180 min时达到最大值4.98,在235 min后低于1.00。

(5)反应体系颗粒物团聚粒径在60 min后随制备反应时间增加而持续减小,且颗粒粒径分布更加均匀。360 min时产物 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 分别为7.46、15.65和42.41 μm 。 d_{50} 和 d_{90} 较对照组分别降低了56.83%和52.21%。

(6)产品中HAP晶体粒呈纳米级,尺寸小于50 nm×300 nm(直径×长度),且以团聚形式存在。产品能快速去除水中氟离子,符合拟二级动力学模型。

【参考文献】

- [1] GB 5749—2022, 生活饮用水标准[S].
- [2] Solanki Y S, Agarwal M, Gupta A B, et al. Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: a comprehensive review[J]. Science of the Total Environment, 2022,807(Pt 1):150601.
- [3] Lacson C F Z, Lu M C, Huang Y H. Fluoride-containing water: a global perspective and a pursuit to sustainable water defluoridation management: an overview[J]. Journal of Cleaner Production, 2021,280:124236.
- [4] Lacson C F Z, Lu M C, Huang Y H. Calcium-based seeded precipitation for simultaneous removal of fluoride and phosphate: its optimization using BBD-RSM and defluoridation mechanism[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 47:102658.
- [5] Gangani N, Joshi V C, Sharma S, et al. Fluoride contamination in water: remediation strategies through membranes[J]. Groundwater for Sustainable Development, 2022,17:100751.
- [6] Ni W X, Dai H R, Ding G W, et al. Effective defluoridation of water using nanosized $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ encapsulated within macroreticular polystyrene anion exchanger[J]. Chemosphere, 2022,300:134584.
- [7] Yapo N S, Aw S, Briton B G H, et al. Removal of fluoride in groundwater by adsorption using hydroxyapatite modified *Corbula trigona* shell powder[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2022,12:100386.
- [8] Rathnayake A, Hettithanthri O, Sandanayake S, et al. Essence of hydroxyapatite in defluoridation of drinking water: a review[J]. Environmental Pollution, 2022,311:119882.
- [9] Arokiasamy P, Al Bakri Abdullah M M, Abd Rahim S Z, et al. Synthesis methods of hydroxyapatite from natural sources: a review[J]. Ceramics International, 2022,48(11):14959–14979.
- [10] 陶艺,员建,马华继,等. 反向滴加法制备羟基磷灰石及其除氟特性[J]. 天津城建大学学报, 2023,29(1):36–42.
- [11] Farrokhi-Rad M. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite nanoparticles in different alcohols: effect of Tris (tris (hydroxymethyl)aminomethane) as a dispersant[J]. Ceramics International, 2016,42(2):3361–3371.
- [12] Tien Lam N, Minh Quan V, Boonrungsiman S, et al. Effectiveness of bio-dispersant in homogenizing hydroxyapatite for proliferation and differentiation of osteoblast[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022,611:491–502.
- [13] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水分析检测方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002,193–195.
- [14] Ayinde W B, Gitari W M, Munkombwe M, et al. Green synthesis of AgMgOnHaP nanoparticles supported on chitosan matrix: defluoridation and antibacterial effects in groundwater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020,8(5):104026.
- [15] Poinern G E J, 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.
- [16] Sundaram C S, Viswanathan N, Meenakshi S. Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: equilibrium and kinetic studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,155(1/2):206–215.
- [17] Huang S M, Zhang X Y, Wang L P, et al. Enhanced water defluoridation using ion channel modified hydroxyapatite: experimental, mechanisms and DFT calculation[J]. Applied Surface Science, 2023,615:156351.
- [18] 刘雨秋,张永奎,刘小龙,等. 锶掺杂羟基磷灰石除氟的吸附行为及机理研究[J]. 现代化工, 2023,43(6):176–182.
- [19] 李喜林,刘思初,吴美林,等. 羟基磷灰石同步去除地下水中的氟、铁和锰性能[J]. 水资源与水工程学报, 2021,32(6):27–34.
- [20] 赵佳昕,李文博,王吉坤. 柠檬酸优化水热合成羟基磷灰石及矿井水除氟性能[J]. 洁净煤技术, 2022,28(2):175–185.