

桉树遗态结构 HAP/C 复合材料制备及表征

黄献宁^{1,2} 李超^{1,2} 曹爽³ 朱宗强^{1,2*} 朱义年^{1,2*} 王敦球^{1,2} 陈强^{1,2}

(1.桂林理工大学,广西环境污染控制理论与技术重点实验室,桂林 541004;

2.桂林理工大学,岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心,桂林 541004;

3.河南电力勘测设计院,郑州 450007)

摘要 以桉树为植物模板,循环浸渍在磷酸氢二铵和氢氧化钠溶液中,得到一种新型的桉树遗态结构羟基磷灰石/碳(HAP/C)复合材料。通过 X 射线衍射仪、红外光谱和扫描电镜等手段对所制备的复合材料进行表征。结果表明:桉树遗态钙羟基磷灰石/碳复合材料(PBGC-HAP/C-E)主要由 HAP 和 C 组成,复合材料很好保留了桉树天然多孔分级的遗态特征,比表面积为 $159.8\text{m}^2/\text{g}$ 。考察了所制备复合材料对典型重金属离子的吸附能力,研究发现其吸附能力优于市售活性炭,为水环境重金属污染处理提供了一种新材料。

关键词 桉树遗态结构 HAP/C 复合材料,表征,吸附,重金属

Preparation and characterization of the porous biomorph-genetic HAP/C composite with eucalyptus template

Huang Xianning^{1,2} Li Chao^{1,2} Cao Shuang³ Zhu Zongqiang^{1,2} Zhu Yinian^{1,2}
Wang Dunqiu^{1,2} Chen Qiang^{1,2}

(1.Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004; 2. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541004; 3. Hennan Electric Power Survey & Design Institute, Zhengzhou 450007)

Abstract A porous biomorph-genetic composite of hydroxyapatite/carbon (PBGC-HAP/C) was prepared with eucalyptus wood template as a new sorbent. It was characterized by using X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectrum (FT-IR) and scan electronic microscope (SEM). A series of analytical results indicated that PBGC-HAP/C-E was mainly consisted of hydroxyapatite (HAP) and carbon. Its BET surface area was determined to be $159.8\text{m}^2/\text{g}$. The adsorption capacity of prepared composite for heavy metal ions was investigated and compared with activated carbon and fly ash under the same experimental condition. The results showed that the composite exhibited excellent adsorption performance. The adsorption capacity for heavy metal ions was far more than that of activated carbon. PBGC-HAP/C-E can be used as a potential substitute of activated carbon for heavy metal ions adsorption in waste water.

Key words porous biomorph-genetic HAP/C composite with eucalyptus template, characterization, adsorption, heavy metal

广西有着丰富的桉树资源,目前对桉树的利用主要集中在纸浆制造业和木质人造板加工,且只利用桉树的主干材,对桉树根部以及分枝以上部分通常丢弃或作为柴火^[1-2]。桉树等木质材料具有多孔结构、高比表面积,因此可作为吸附材料。但是,单一使用桉树制成炭作为吸附剂,其吸附性能和效果

具有一定的局限性^[3-6]。因此,开发多功能高效桉树遗态复合吸附剂具有重要意义。

羟基磷灰石(HAP)由于其特殊的晶体化学特征,具有良好的离子交换性能,能吸附水体中的氟离子^[7]、工业废水中的多种重金属^[8-10]和有机高分子污染物,与环境具有良好的协调性,同时也不易造成

基金项目:国家自然科学基金(51638006、21707024 和 41763012);广西高校科学技术研究重点项目(KY2015ZD053)

作者简介:黄献宁(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为环保材料制备及其应用。

联系人:朱宗强,博士,高级实验师。

朱义年。

二次污染,从而成为一种新型环境吸附功能材料^[11-13]。但纯 HAP 具有脆性、不易加工成型、制作成本大、回收困难等缺点,限制了纯 HAP 作为吸附材料的应用^[14-15]。

本研究以桉树、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为原料制备桉树遗态结构 HAP/C 复合材料(PBGC-HAP/C-E),确定了最佳制备条件,并对 PBGC-HAP/C-E 的形态进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化钙、磷酸氢二铵、硝酸、盐酸、氢氧化钠,均为优级纯,西陇化工股份有限公司;氨水、硝酸镉、硝酸铅、硝酸锌、硝酸铜,均为分析纯,西陇化工股份有限公司;实验用水为超纯水。

比表面及孔隙度分析仪(NOVAe1000 型),美国 Quantachrome 公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-6380LV 型),日本电子株式会社;能谱仪(IE350 型),英国牛津仪器公司;X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO 型),荷兰帕纳科公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 470 FT-IR 型),美国热电尼高力公司;元素分析仪(EA2400 II 型),美国 Perkin-Elmer 公司;Zeta 电位分析仪(ZS90 型),英国 Malvern 公司;原子吸收光谱仪(PE-AAnalyst 700 型,带 AS-800 型自动进样器),美国 PE 公司;水浴恒温振荡器(SHZ-B 型),上海博讯实业有限公司。

1.2 桉树遗态钙羟基磷灰石/碳复合材料(PBGC-HAP/C-E)的制备

首先将原始桉树木材切割为约 $30\text{mm} \times 10\text{mm} \times 3\text{mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高)的块体,然后在 5% 稀氨水中于 100°C 下煮 6h 以进行抽提预处理,随后用超纯水洗净,并于 80°C 下干燥 24h,置于马弗炉中于 400°C 焙烧 4h。焙烧处理后的样品在饱和氢氧化钙中浸泡 48h,在饱和氢氧化钠和 0.02mol/L 磷酸氢二铵溶液中循环浸泡 5 次,每次 2h, 60°C 下干燥 24h 后获得成品。成品磨碎,过 100 目筛,即得 PBGC-HAP/C-E 复合材料。

1.3 PBGC-HAP/C-E 的吸附性能测试

PBGC-HAP/C-E 对重金属离子的吸附性能测试采用原子吸收分光光度计法,按照 GB/T 7475—1987 测定水溶液中重金属的含量,吸附剂用量 0.5g ,重金属离子溶液浓度 50mg/L ,溶液体积 50mL ,吸附时间 9h。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

PBGC-HAP/C-E 复合材料的 XRD 谱图见图 1。由图可知,在 $2\theta = 25.80^\circ$ 、 31.87° 、 39.57° 、 72.66° 和 88.26° 处出现衍射峰,为 HAP 的特征峰;在 $2\theta = 29.36^\circ$ 和 44.64° 处出现衍射峰,为 C 的特征峰。因此,通过高温焙烧,桉树经过了脱氢和脱氧后被碳化,经过循环浸泡,桉树植物模板上有 HAP 生成。

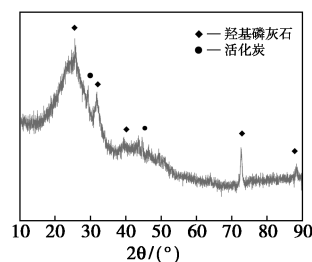


图1 PBGC-HAP/C-E 复合材料的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

PBGC-HAP/C-E 复合材料的 FT-IR 谱图见图 2。由图可知, 3449.06cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的红外吸收峰; 1704.66cm^{-1} 处为非共轭酮 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰; 1575.56 和 1287.73cm^{-1} 处为羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰。因此,该复合材料表面有羟基和羧基含氧官能团的存在。 1408.26cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 的特征峰,表明活性炭中存在 CO_3^{2-} ; 1050.53cm^{-1} 处为 PO_4^{3-} 的非对称振动吸收峰,结合 XRD 谱图,表明活性炭中生成了 HAP。

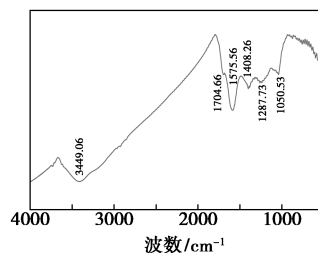


图2 PBGC-HAP/C-E 复合材料的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 分析

图 3 为 PBGC-HAP/C-E 复合材料横向和径向截面的 SEM 图。由图可知,所制备的 PBGC-HAP/C 复合材料很好保留了桉树天然多孔分级的遗态特征,在制备过程中未见明显皱缩痕迹、形态畸变及孔隙堵塞等现象。PBGC-HAP/C 复合材料具有 $50 \sim 120\mu\text{m}$ 左右的导管孔,形状大多为圆形或椭圆形,在大孔之间分布有 $4.1 \sim 6.4\mu\text{m}$ 左右的纤维孔,形状各不相同,大孔并不十分规则地镶嵌在小孔列中。

导管孔中的侵填体等物质已基本除去,导管孔和纤维孔相互之间的绝大部分纹孔膜也已除去,大幅提高了遗态转化产物——具有桉树木材精细结构的 PBGC-HAP/C 的网络连通性。从 PBGC-HAP/C-E 的 SEM 图可以看出材料在径向外壁方位上不存在明显的孔结构。

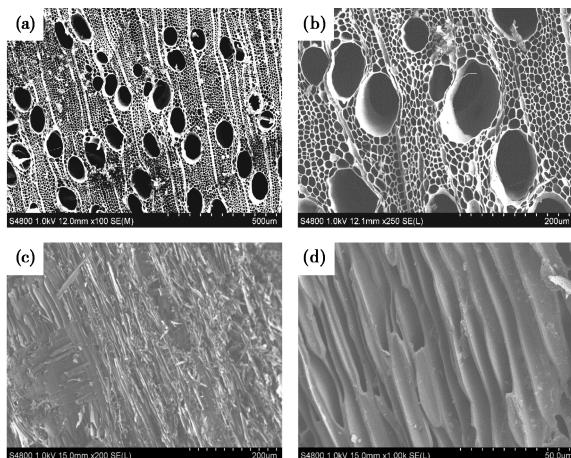


图 3 PBGC-HAP/C-E 复合材料横向和
径向截面的 SEM 图

[(a) 径向, $\times 100$; (b) 径向, $\times 250$; (c) 横向, $\times 200$;

(d) 横向, $\times 1000$]

2.4 比表面积及孔隙度分析

实验发现 PBGC-HAP/C-E 复合材料的比表面积为 $159.8\text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.1100\text{ cm}^3/\text{g}$,微孔孔容为 $0.0593\text{ cm}^3/\text{g}$ 。在孔径尺寸上,桉树木材的孔径从粗到细变化范围很宽,明显呈现出分级特征,且孔径较大的管道 ($50\sim 120\mu\text{m}$) 和孔径较小的管道 ($0.1\sim 1.3\mu\text{m}$, $4.1\sim 6.4\mu\text{m}$) 形成相间分布结构。

为确定孔径的分布情况,对 PBGC-HAP/C-E 复合材料的孔隙度进行分析,结果见图 4。由图可知,65% 的孔径位于 $1\sim 50\text{ nm}$ 范围内,只有 35% 位于 $50\sim 7000\text{ nm}$ 范围内,平均孔径为 99.993 nm 。表明 PBGC-HAP/C-E 复合材料主要为介孔和微孔结构。

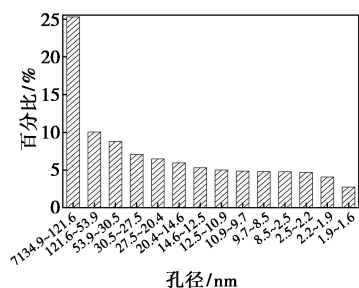


图 4 PBGC-HAP/C-E 复合材料的孔径分布图

2.5 吸附性能分析

为检验 PBGC-HAP/C-E 复合材料的吸附性能,测定该复合材料对重金属离子的吸附能力,并在

同等实验条件下同市售活性炭和未改性碳化桉树进行了对比,其结果见表 1。由表可知,HAP 对于 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附量是最大的,说明 HAP 有很好的重金属阳离子交换能力。所制备的 PBGC-HAP/C-E 对重金属离子的吸附能力比未改性碳化桉树强,通过改性可以提高单一桉树作为吸附材料对重金属的吸附能力,兼具 HAP 对阳离子的吸附能力。PBGC-HAP/C-E 吸附能力高于市售的活性炭,其中对 Cd^{2+} 的吸附能力是市售活性炭的 10.53 倍,对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Pb^{2+} 的吸附能力分别为市售活性炭的 2.20、4.27 和 2.82 倍。PBGC-HAP/C-E 复合材料所具有的优异吸附能力与该复合材料表面丰富的含氧官能团及大量介孔和微孔结构的存在有直接关系,且与附着在材料表面上的 HAP 密切相关,HAP 很容易交换吸附水溶液中的重金属离子,从而增强了 PBGC-HAP/C-E 复合材料对重金属离子的吸附能力。

表 1 PBGC-HAP/C-E 与其他吸附剂的吸附性能比较

吸附剂	吸附能力/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)			
	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
PBGC-HAP/C-E	13.3706	3.2975	4.5499	23.9572
HAP	20.7253	5.4834	4.9282	23.9932
未改性碳化桉树	10.8674	2.5815	2.7959	18.7488
活性炭	1.2691	1.4932	1.0657	8.4985

3 结论

以桉树、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为原料,制备了一种新型的重金属吸附材料 PBGC-HAP/C-E。该复合材料具有大量的介孔和微孔结构,比表面积大,表面含有丰富的羟基、羧基等含氧官能团。PBGC-HAP/C-E 复合材料上有 HAP 生成,因此兼具 HAP 强的重金属交换能力和桉树的遗态多孔结构。PBGC-HAP/C-E 复合材料具有优异的吸附性能,其对 Cd^{2+} 的吸附能力是市售活性炭的 10.53 倍,对 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Pb^{2+} 的吸附能力分别为市售活性炭的 2.20、4.27 和 2.82 倍。因此,PBGC-HAP/C-E 复合材料是一种很好的新型重金属吸附材料。

参考文献

- [1] 吕宏虹,宫艳艳,唐景春,等.生物炭及其复合材料的制备与应用研究进展[J].农业环境科学学报,2015,34(8):1429-1440.
- [2] 黄国勤,赵其国.广西桉树种植的历史、现状、生态问题及应对策略[J].生态学报,2014,34(18):5142-5152.

(下转第 272 页)