

碳羟基磷灰石/钾长石复合材料的制备与表征

张 婷 徐 曼 朱慧霞 李 玲*

(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘 要 以钾长石为原料,用液相合成法制备碳羟基磷灰石/钾长石复合材料(CK)。以 200mg/L Ni^{2+} 的吸附率为指标,通过单因素实验和响应面分析法得出其最优制备条件: CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 的摩尔比 0.23,钾长石与羟基磷灰石的质量比 0.4,搅拌时间 2h,搅拌温度 43.1°C ,陈化时间 24h。此时,CK 对 Ni^{2+} 的吸附率可达到 92.9%。并利用扫描电镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)以及 BET 比表面积等测试手段对 CK 进行表征,结果表明,碳羟基磷灰石均匀地负载在钾长石上,使其表面变得蓬松粗糙,与原料相比总孔体积、比表面积分别增大了近 55、60 倍。因此,CK 有望成为一种新颖的去除重金属污染的环境矿物吸附材料。

关键词 钾长石,碳羟基磷灰石,负载,响应面分析法

Preparation and characterization of potash feldspar loaded carbonated hydroxyapatite CK

Zhang Ting Xu Man Zhu Huixia Li Ling

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjing University, Urumqi 830046)

Abstract The carbonated hydroxyapatite/potash feldspar composite materials(CK) were prepared by liquid method using potash feldspar as raw materials. Taking the adsorption rate of $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$ as response value, the preparation conditions were optimized by single factor test and response surface analysis. The results indicated that the optimal preparation conditions for CK were as follow: the molar ratio of CO_3^{2-} to PO_4^{3-} 0.23, the mass ratio of potash feldspar to hydroxyapatite 0.4, the stirring temperature 43.1°C , the stirring time 2h, and the aging time 24h. At this condition, the adsorption rate of CK to Ni^{2+} can reach 92.9%. CK were characterized and analyzed by SEM, XRD, FT-IR, and BET. The result showed that the surface of potash feldspar became loosen and rough apparently after loaded on carbonated hydroxyapatite. The total pore volume and specific surface area of CK increased by nearly 55 and 60 times than the raw material, respectively. Therefore, the CK obtained were expectable and can to be a novel environmental mineral adsorbent for removing heavy metal pollution.

Key words potash feldspar, carbonated hydroxyapatite, load, response surface methodology

碳羟基磷灰石(CHAP)是在羟基磷灰石(HAP)中引入 CO_3^{2-} 后形成的,由于引入的 CO_3^{2-} 可以填充或置换羟基磷灰石中的晶体缺陷部位,使 HAP 晶体尺寸变小,比表面积及有效表面活性增大,对多种重金属离子都具有较好的吸附效果^[1-3]。唐文清等^[4]将 CHAP 用作去除废水中 Pb^{2+} 的吸附剂,0.6g/L 的 CHAP 对 750mg/L Pb^{2+} 的去除率可达 99.9%,且在脱附时 CHAP 对重金属离子的解吸率较低,可减少二次污染。郑少平^[5]研究了 CHAP 对 Ni^{2+} 的吸附性能,发现吸附量可达到 35.48mg/g。然而,纳米 CHAP 脆性大,力学性能

不稳定,容易发生团聚现象^[6]。如果将其直接应用于环境中会造成负面影响,如降低土壤有机质含量、破坏土壤营养元素均衡、较难从水体中去除等^[7-8]。因此,需要一种骨架材料支撑和分散这种纳米颗粒。而天然矿物材料与环境的相容性较好,且相对强度较大,很稳定,是很好的支撑材料^[9]。

钾长石(KAlSi_3O_8)是一类含钾的架状铝硅酸盐矿物,在新疆储量丰富、分布广,存在特殊的孔隙和孔道,并具有一定的离子交换特性^[10-12]。鲁安怀^[11]将粉状的钾长石与 25mg/L、 $\text{pH}=5.0$ 的 Cd^{2+} 在室温下充分接触,结果发现钾长石中的部分钠、

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21467029)

作者简介:张婷(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为重金属吸附材料的制备及应用。

联系人:李玲(1965-),女,副教授,主要研究方向为重金属污染与控制。

钾、钙等孔道阳离子可与 Cd^{2+} 发生离子交换生成镉长石物相,这充分体现了钾长石在室温下的孔道交换效应。钾长石虽然对重金属离子有一定的吸附效果,但存在吸附率低、孔隙率小、比表面积低等缺点。因此,可以通过增大比表面积、调节表面电荷及结构通道等改性手段来提高钾长石的吸附能力。

本研究利用钾长石、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 NH_4HCO_3 为原料制备 CHAP/钾长石复合材料,CHAP 可对钾长石的孔隙进行调控、分割和组装,形成具有更大比表面积的复合材料,从而克服单一吸附材料在实际应用中的局限。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钾长石来自新疆哈密,其不同成分质量分数分别为 SiO_2 , 73.92%; Al_2O_3 , 12.78%; K_2O , 5%; Na_2O , 3.96%; Fe_2O_3 , 2.87%; CaO , 0.62%; TiO_2 , 0.3%; MgO , 0.25%。硝酸钙(分析纯),天津市盛乾鑫鼎科技发展有限公司;磷酸氢二铵(分析纯),嘉兴市昌利化工有限公司;碳酸氢铵(分析纯),天津市盛乾鑫鼎科技发展有限公司;氨水(分析纯),深圳市志鑫海化工有限公司;盐酸(分析纯),成都市科农化学试剂厂;氢氧化钠(分析纯),天津市博迪化工有限公司;硝酸镍(分析纯),北京市化学试剂研究所。

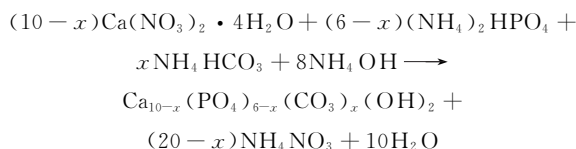
梅特勒-托利多分析天平(AB204-N 型),Mettler-Toledo Group;上海雷磁酸度计(PHS-25 型),上海仪电科学仪器股份有限公司;磁力搅拌器(DF-101S 型),菏泽市牡丹区俊腾电子仪器有限公司;循环水式多用真空泵(SHB-III A 型),上海保玲仪器设备有限公司;空气浴恒温振荡器(THZ-82B 型),江苏金坛市医疗仪器厂;台式离心机(DL-40B 型),上海精密仪器仪表有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A 型),上海捷呈实验仪器有限公司;新世纪紫外分光光度计(T6 型),上海元析仪器有限公司。

1.2 CHAP/钾长石复合材料的制备

1.2.1 实验方法

将 200 目的钾长石用蒸馏水洗涤 3 次后烘干备用,记为 RK;称取一定量的 RK 于烧瓶中,加入用氨水调节 $\text{pH}=10$ 的 0.5mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液 50mL 后,置于一定温度的水浴锅中磁力搅拌半小时;再逐滴加入 $\text{pH}=10$ 的 50mL 浓度为 0.3mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液和一定体积 0.13mol/L NH_4HCO_3 溶液的混合溶液,并在反应

过程中通过不断滴加氨水使反应溶液 pH 恒定在 10 左右;滴加完溶液后再继续搅拌一定时间取出,室温陈化一段时间;最后将生成的絮状物洗涤、抽滤至中性后烘干、研磨,即得 CHAP/钾长石复合材料,记为 CK。反应原理^[13]如下:



1.2.2 RK/HAP 质量比对 CK 吸附性能的影响

由于在 HAP 中引入 CO_3^{2-} 存在以 PO_4^{3-} 为主的 B 型取代和以 OH^- 为主的 A 型取代两种取代方式^[2],多变条件下生成 CHAP 的量非恒定值。因此,用 RK/HAP 质量比来确定合适的负载量。通过单因素改变 RK/HAP 质量比(0.4~2.4)时,合成一系列不同的 CK 材料,进行后续吸附试验。

1.2.3 NH_4HCO_3 用量和陈化时间对 CK 吸附性能的影响

通过单因素改变 0.13mol/L NH_4HCO_3 用量(0~35mL)或改变陈化时间(6~48h)时,合成一系列不同的 CK 材料,进行后续吸附试验。

1.2.4 搅拌时间和搅拌温度对 CK 吸附性能的影响

通过单因素改变搅拌时间(0.5~3.5h)或搅拌温度(20~70℃)时,合成一系列不同的 CK 材料,进行后续吸附试验。

1.2.5 吸附试验

称取一系列 0.2g 的 CK 于 50mL 离心管中,各加入 $\text{pH}=6$ 的 200mg/L Ni^{2+} 溶液 10mL,在 25℃ 下振荡吸附 24h 后离心,用紫外分光光度计测溶液中剩余 Ni^{2+} 的浓度。该条件下测得 RK 对 Ni^{2+} 的吸附率(f)为 10.1%。

吸附率的计算公式见式(1)。

$$f = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, f 为吸附率,%; C_0 和 C_e 分别为 Ni^{2+} 的初始浓度和平衡时的浓度,mg/L。

1.3 CK 材料的响应面优化条件

依据 Box-Behnken 设计原理,选取 NH_4HCO_3 用量、RK/HAP 质量比、搅拌时间和搅拌温度 4 个主要影响因素进行响应曲面分析,以 Ni^{2+} 吸附率为响应值考察各因素对 CK 吸附性能的影响,从而对 CK 的合成条件进行优化,确定适宜的合成条件。实验因素与水平设计见表 1。

表 1 响应面分析因素及水平

因素	水平		
	-1	0	1
A(NH_4HCO_3 用量/mL)	15	25	35
B(RK/HAP 质量比)	0.4	0.8	1.2
C(搅拌时间/h)	1	1.5	2
D(搅拌温度/ $^{\circ}\text{C}$)	30	40	50

1.4 样品表征

采用德国 Brüker D8 Advance 型 X-射线衍射仪(XRD)对负载前后的 RK 进行 XRD 测试(扫描范围 $2\theta=10\sim80^{\circ}$);采用日本日立 SU8000 型扫描电子显微镜(SEM)对形貌结构进行表征;采用德国 Brüker VERTEX70 进行红外吸收光谱(FT-IR)测试(扫描段数为 $400\sim4000\text{cm}^{-1}$);采用美国康塔 Autpsorb-2 型物理吸附仪进行样品比表面积(BET)的测定。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

图 1 为 NH_4HCO_3 用量对 Ni^{2+} 吸附率的影响。由图可见,CK 对 Ni^{2+} 的吸附率随 CO_3^{2-} 引入量的递增先增大后趋于平稳。在未引入 CO_3^{2-} 时,即形成了 HAP/RK 复合材料,其对 Ni^{2+} 吸附率仅为 81.4%。当 NH_4HCO_3 用量增至 25mL 时,CK 对 Ni^{2+} 吸附率增至 91.2%;随后再增加 NH_4HCO_3 用量,吸附率趋于平稳。这是因为 CO_3^{2-} 的掺杂可以使 HAP 晶体尺寸变小,比表面积增大。但引入 CO_3^{2-} 量达到一定值后,进入 HAP 晶格中 CO_3^{2-} 的取代量达到饱和。因此,综合考虑 NH_4HCO_3 用量选取 25mL 为宜,即 CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 的摩尔比为 0.22。

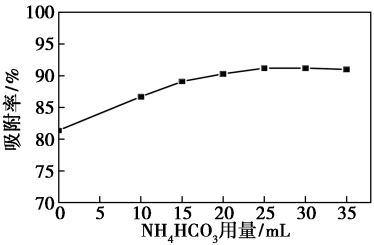


图 1 NH_4HCO_3 用量对 Ni^{2+} 吸附率的影响

图 2 为 RK/HAP 质量比对 Ni^{2+} 吸附率的影响。由图可见,CK 对 Ni^{2+} 的吸附率随 RK/HAP 质量比的递增先增大后减小。当 RK/HAP 质量比从 0.4 增加到 0.8 时,对 Ni^{2+} 的吸附率从 87.3%增大到 91.3%;之后随 RK/HAP 质量比的继续增大,

吸附率反而减小。这是因为 RK/HAP 质量比过小时,RK 不能够给 CHAP 提供足够的负载位,使得部分 CHAP 发生团聚现象。RK/HAP 质量比过大时,使得 CHAP 负载量过少,不能完全覆盖 RK 表面。所以应选取 RK/HAP 质量比为 0.8 为宜。

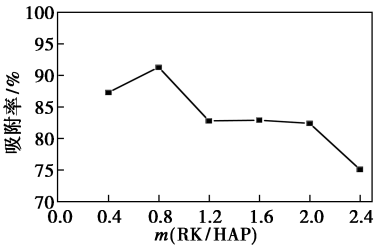


图 2 RK/HAP 质量比对 Ni^{2+} 吸附率的影响

图 3 为搅拌时间对 Ni^{2+} 吸附率的影响。由图可见,CK 对 Ni^{2+} 的吸附率随搅拌时间的增加先增大后趋于平稳。当时间从 0.5h 到 1.5h 时,吸附率从 78.9%增至 91.1%;随后搅拌时间继续增大,吸附率趋于平稳。这是因为搅拌时间过短,反应物之间接触不充分;随着搅拌达到一定时间,反应物接触充分后,吸附率趋于平稳。综合考虑,搅拌时间取 1.5h 为宜。

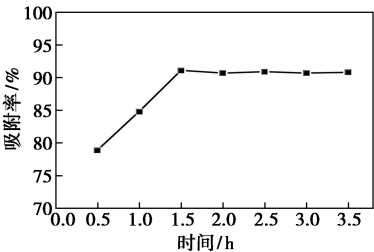


图 3 搅拌时间对 Ni^{2+} 吸附率的影响

图 4 为搅拌温度对 Ni^{2+} 吸附率的影响。由图可见,CK 对 Ni^{2+} 的吸附率随搅拌温度的递增先增大后减小,当温度由 20°C 增加到 40°C 时,吸附率从 75.4%增至 91.4%;随后温度继续增加,吸附率逐渐减小。这是因为当温度较低时,不能为反应提供足够的能量,使得在 CK 表面生成的 CHAP 量少。而温度过高时,用来引入 CO_3^{2-} 的 NH_4HCO_3 容易

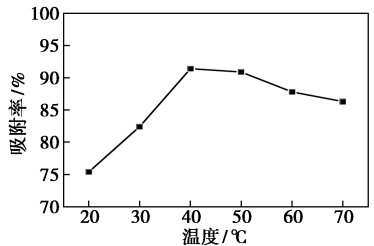


图 4 搅拌温度对 Ni^{2+} 吸附率的影响

分解,导致溶液中 CO_3^{2-} 的浓度降低,使得进入 HAP 晶格中 CO_3^{2-} 的取代量降低,引起晶格畸变程度也随之降低。所以搅拌温度取 40°C 为宜。

图 5 为陈化时间对 Ni^{2+} 吸附率的影响。由图可见,CK 对 Ni^{2+} 的吸附率随陈化时间的增长先增大后减小。陈化时间从 6h 到 24h 时,吸附率从 86.8% 增至 91.2%;之后随陈化时间继续增大,吸附率逐渐减小。这是因为陈化时间 $< 7\text{h}$ 时,会出现白磷钙杂相,杂相含量随着陈化时间的延长而逐渐降低;在室温下陈化 24h 可以使得 HAP 沉淀的化学计量更加接近标准的计量值 ($\text{Ca}/\text{P}=1.67$)^[14],但陈化时间过长也会带来粒子长大、增加粒子团聚等副作用^[15],所以陈化时间取 24h 为宜。

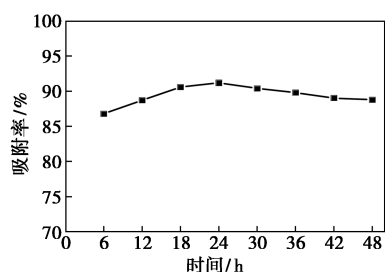


图 5 陈化时间对 Ni^{2+} 吸附率的影响

2.2 响应面分析

2.2.1 响应曲面试验设计

使用 Design-Expert8.0.6 软件对 CK 合成的 4 个主要影响因素 (NH_4HCO_3 用量、RK/HAP 的质量比、搅拌时间、搅拌温度) 设计四因素三水平共 29 组响应面分析试验,结果如表 2 所示。

表 2 响应中心组合试验设计及结果

试验号	A/mL	B	C/h	D/ $^\circ\text{C}$	f/%
1	25	0.8	1.0	30	84.03
2	25	0.8	2.0	30	81.10
3	25	0.8	1.5	40	90.92
4	25	0.4	1.5	30	86.10
5	35	0.4	1.5	40	88.52
6	15	1.2	1.5	40	83.24
7	35	0.8	1.5	30	88.52
8	25	0.8	1.5	40	91.17
9	25	1.2	1.0	40	90.11
10	25	0.8	1.5	40	88.92
11	25	0.4	1.5	50	91.82
12	15	0.4	1.5	40	87.07
13	35	1.2	1.5	40	86.41
14	25	1.2	1.5	50	88.25
15	25	0.8	1.5	40	90.90
16	25	0.8	2.0	50	87.73
17	35	0.8	2.0	40	89.84

18	35	0.8	1.0	40	86.41
19	25	0.4	2.0	40	92.88
20	25	1.2	2.0	40	84.96
21	25	1.2	1.5	30	80.86
22	15	0.8	2.0	40	88.34
23	15	0.8	1.5	50	87.86
24	15	0.8	1.5	30	74.78
25	35	0.8	1.5	50	88.39
26	25	0.4	1.0	40	89.45
27	25	0.8	1.0	50	91.03
28	25	0.8	1.5	40	92.20
29	15	0.8	1.0	40	88.28

2.2.2 建立模型方程与显著性检验

应用 Design-Expert8.0.6 软件对响应面试验数据进行分析 and 显著性检验,结果见表 3。采用 Design-Expert8.0.6 软件对响应面试验数据进行四元二次回归拟合,得到 CK 对 Ni^{2+} 吸附率与各因素的二次回归模型方程式,见式(2)。

$$f = +90.82 + 1.54 \times A - 1.83 \times B - 0.37 \times C + 3.31 \times D + 0.43 \times A \times B + 0.84 \times A \times C - 3.30 \times A \times D - 2.14 \times B \times C + 0.42 \times B \times D - 0.092 \times C \times D - 2.62 \times A^2 - 1.12 \times B^2 - 0.56 \times C^2 - 3.52 \times D^2 \quad (2)$$

式中, A 为 NH_4HCO_3 用量, mL; B 为 RK/HAP 的质量比; C 为搅拌时间, h; D 为搅拌温度, $^\circ\text{C}$ 。

表 3 回归方程的方差分析表

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Prob>F	
模型	375.68	14	26.83	6.95	0.0004	显著
A	28.58	1	28.58	7.41	0.0165	显著
B	40.37	1	40.37	10.46	0.0060	显著
C	1.66	1	1.66	0.43	0.5228	
D	131.27	1	131.27	34.02	<0.0001	显著
AB	0.74	1	0.74	0.19	0.6682	
AC	2.84	1	2.84	0.74	0.4054	
AD	43.63	1	43.63	11.31	0.0046	显著
BC	18.40	1	18.40	4.77	0.0465	显著
BD	0.70	1	0.70	0.18	0.6772	
CD	0.034	1	0.034	8.870E-003	0.9263	
A2	44.50	1	44.50	11.53	0.0043	显著
B2	8.11	1	8.11	2.10	0.1692	
C2	2.01	1	2.01	0.52	0.4822	
D2	80.28	1	80.28	20.81	0.0004	显著
残差	54.02	14	3.86			
失拟性	48.36	10	4.84	3.42	0.1235	不显著
纯误差	5.65	4	1.41			
总和	429.70	28				

注:差异极显著 ($P < 0.01$), 差异显著 ($P < 0.05$)。

由模型方差分析结果(表 3)可知,用方程(2)描述因子回归得 $P=0.0004<0.01$,方程回归极显著;失拟项的 $P=0.1235>0.05$,表明失拟不显著,方程对实验拟合度高,实验误差小,因此可用该回归方程代替试验真实点对实验结果进行分析和预测。由模型系数的显著性检验结果可知,因素 A、B、D 以及二次项 A^2 、 D^2 对 Ni^{2+} 吸附率的影响比较显著,交互项 AD、BC 对 Ni^{2+} 吸附率的影响也比较显著。

2.2.3 CK 对 Ni^{2+} 吸附率的响应曲面分析与优化

搅拌温度和 NH_4HCO_3 用量因素相互作用的响应面和等高线图见图 6。由图 6(a)可见,响应曲面较陡,同时从图 6(b)可以看出等高线形状接近椭圆,这均说明 NH_4HCO_3 用量(A)与搅拌温度(D)交互作用对 Ni^{2+} 吸附率的影响较为显著。说明合适的搅拌温度和 NH_4HCO_3 用量可以使 CK 对 Ni^{2+} 的吸附率更高。

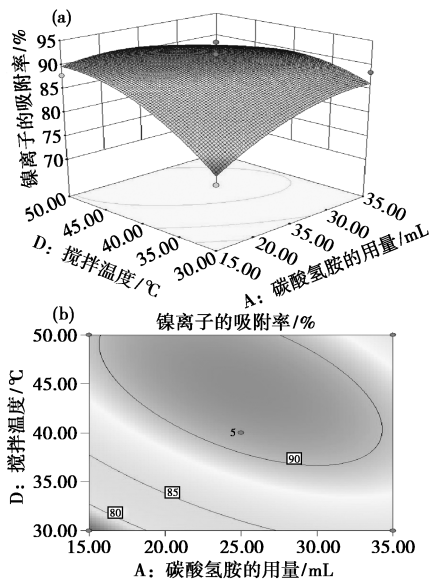


图 6 搅拌温度和 NH_4HCO_3 用量因素相互作用的响应面(a)和等高线(b)

搅拌时间和 RK/HAP 质量比因素相互作用的响应面和等高线图见图 7。由图可知,RK/HAP 质量比(B)与搅拌时间(C)交互作用对 Ni^{2+} 吸附率的影响较为显著。在搅拌时间为 2h,RK/HAP 质量比为 0.4 时,CK 对 Ni^{2+} 的吸附率达到最佳。

回归模型预测的 CK 最佳合成工艺条件是 NH_4HCO_3 用量为 26.7mL,即 CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 的摩尔比为 0.23,RK/HAP 质量比为 0.4,搅拌时间为 2h,搅拌温度为 43.1℃。为了检验响应面优化方法的可靠性,采用上述最优条件制备 CK 材料,实验发现对 Ni^{2+} 的吸附率可达到 92.9%,与理论相

差 0.4%。

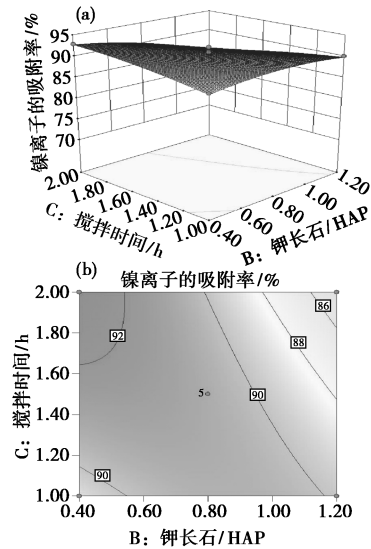


图 7 搅拌时间和 RK/HAP 质量比因素相互作用的响应面(a)和等高线(b)

2.3 材料表征

2.3.1 XRD 分析

RK 和 CK 的 XRD 谱图见图 8。由图可见,RK 负载 CHAP 前后的衍射峰出峰位置基本不变,但负载 CHAP 后 RK 衍射峰强度明显减弱。从物相分析,CK 在衍射角(2θ)为 $25.9^\circ(002)$ 、 $32.9^\circ(300)$ 时出现了 CHAP 的特征衍射峰,这与 CHAP 标准图谱(PDF19-0272)相符合。并且在 2θ 为 32.9° 时衍射峰的峰型较宽,这是由于 CO_3^{2-} 进入了 HAP 晶体的晶格内部,取代了 PO_4^{3-} 或 OH^- ,进而引起了晶格畸变,最终获得结晶度较差的 CHAP,说明 CK 中有 CHAP 晶体存在,即 CHAP 已负载在 RK 上。

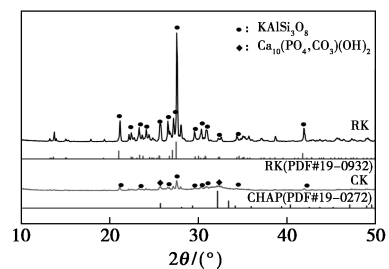


图 8 RK 和 CK 的 XRD 谱图

2.3.2 FT-IR 分析

RK 和 CK 的 FT-IR 谱图见图 9。从 RK 谱图可以看出, 1137cm^{-1} 处为 Si—O 伸缩振动, 1007cm^{-1} 附近为 Si(Al)—O 伸缩振动。在 $800\sim 700\text{cm}^{-1}$ 弱吸收区,主要有两个弱带,属 Si—Si 或 Si—Si(Al) 伸缩振动,分别位于 772cm^{-1} 和 726cm^{-1} 处。 $650\sim 500\text{cm}^{-1}$ 范围有 3 个吸收带,归

属 O—Si(Al)—O 弯曲振动,分别位于 647、581、537 cm^{-1} 处^[16]。CK 谱图显示,CK 较原材料相比有新的吸收峰出现,3462 cm^{-1} 和 1646 cm^{-1} 处的峰为吸附水的特征峰^[17],1045 cm^{-1} 处的强吸收带属于 PO_4^{3-} 的伸缩振动峰;在 874 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 的外弯曲振动特征峰,1426 和 1450 cm^{-1} 处为 CO_3^{2-} 不对称伸缩振动的双分裂峰,这 3 峰说明 CO_3^{2-} 进入 HAP 晶格中,并以 B 型取代为主^[18-19]。在 570、604 cm^{-1} 附近的振动峰也均属于 PO_4^{3-} 的弯曲振动峰^[20]。该结论也验证了 XRD 的分析结果,表明了有 CHAP 负载在 RK 上。

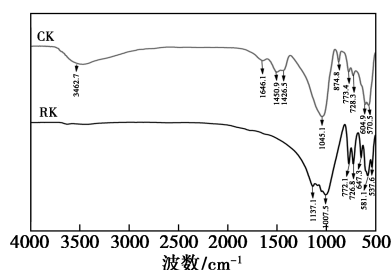


图 9 RK 和 CK 的 FT-IR 谱图

2.3.3 BET 分析

RK 和 CK 的 BET 比表面积及孔结构性能见表 4。由表可见,CK 的比表面积为 207.537 m^2/g ,是 RK 的近 60 倍,这充分说明 RK 表面负载了纳米级的 CHAP,更有利于对重金属离子的离子交换和吸附。相对于 RK,CK 的比表面积、总孔体积分别增大了近 60、55 倍,平均孔径略有减小。这均使得 CK 的接触活性位点数增多,吸附能力大幅度提高。

表 4 RK 和 CK 的 BET 比表面积及孔结构性能

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
RK	3.480	0.009	10.45
CK	207.537	0.493	9.50

2.3.4 SEM 分析

RK 和 CK 的 SEM 图见图 10。由图可见,RK [图 10(a)]表面较光滑,没有明显的负载晶体。CK

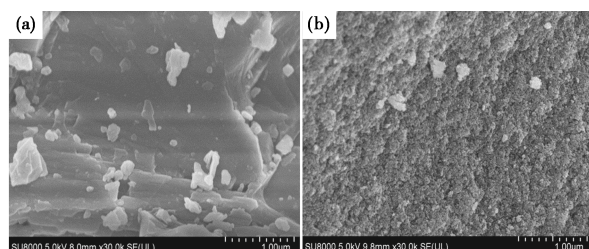


图 10 RK(a)和 CK(b)的 SEM 图

[图 10(b)]中有 CHAP 均匀地负载在 RK 表面,使其变得粗糙疏松,比表面大幅度增大,便于 Ni^{2+} 接触发生吸附。此分析结果与 BET 测试结果一致。

3 结论

(1)通过单因素实验和响应面分析实验得出 CK 最优制备条件: CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 的摩尔比为 0.23,RK/HAP 质量比为 0.4,搅拌时间为 2h,搅拌温度为 43.1 $^{\circ}\text{C}$,陈化时间为 24h。此时,CK 对 Ni^{2+} 的吸附率为 92.9%,与模型预测值 93.3%基本相符合,较原材料吸附率提高了 9 倍多。

(2)结合 CK 的 BET、FT-IR、SEM 和 XRD 表征结果可知,CHAP 成功地负载在 RK 表面上,使表面变得粗糙疏松,与原料相比,总孔体积、比表面积均大幅度提高,平均孔径略有减小。这说明 CK 有望成为一种新型的矿物吸附材料应用于重金属污染治理领域。

参考文献

- [1] Wang A J, Yu P, Li J M, et al. Fabrication of hydroxyapatite microspheres with different structure and related mechanism analysis[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39 (6): 897-902.
- [2] Stanislavov A S, Sukhodub L F, Sukhodub L B, et al. Structural features of hydroxyapatite and carbonated apatite formed under the influence of ultrasound and microwave radiation and their effect on the bioactivity of the nanomaterials[J]. Ultrasonics-Sonochemistry, 2018, 42: 84-96.
- [3] Tang P F, Yao Q, Huang P, et al. Porosity study of the carbonated hydroxyapatite cement[J]. Orthopedic Journal of China, 2008, 16(2): 124-126.
- [4] 唐文清, 曾荣英, 高帅. 碳羟基磷灰石对废水中铅离子吸附研究[J]. 矿业研究与开发, 2007, 27(2): 35-38.
- [5] 郑少平. 碳羟基磷灰石的制备及其吸附镍离子的动力学研究[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(1): 81-83.
- [6] 张晓峰, 高思光, 林元盛, 等. 羟基磷灰石聚乳酸多孔复合材料的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 161-163.
- [7] Yang Z M, Fang Z Q, Tang P E, et al. In situ remediation and phytotoxicity assessment of lead-contaminated soil by bio-char-supported nHAP[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 182: 247-251.
- [8] He M, Shi H, Zhao X Y, et al. Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nano-crystallite hydroxyapatite[J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 657-665.
- [9] 王金明, 黄锐, 史燕. 功能高分子吸附材料的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(10): 85-88.
- [10] 张雪梅, 姚日生, 邓胜松. 不同添加剂对钾长石晶体结构及钾熔出率的影响研究[J]. 非金属矿, 2001(6): 13-14.
- [11] 鲁安怀. 无机界矿物天然自净化功能之矿物超微孔道效应

- [J].岩石矿物学杂志,2005,24(6):503-510.
- [12] Farquhar M L, Vaughan D J, Hughes C R, et al. Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(15):3051-3064.
- [13] Chemousova S, Epple M. Bioactive bone substitution materials[J]. *Advanced Biomaterials*, 2014(1):74-87.
- [14] Jareho M, Boen C H, Thomas M B, et al. Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline[J]. *Journal of Materials Science*, 1976, 11:2027-2035.
- [15] Hiemenz P C, 马季铭, 周祖康. 胶体学表面化学原理[M]. 北京: 北京大学工业出版社, 1986:271.
- [16] 闻铭, 梁婉雪, 章正刚, 等. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1988, 104.
- [17] Ibrahim D, Mostafa A, Korowash S. Chemical characterization of some substituted hydroxyapatites[J]. *Chemistry Central Journal*, 2011, 5(1):74-85.
- [18] Slosarczyk A, Paszkiewicz Z, Paluszkiewicz C. FT-IR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 744-747:657-661.
- [19] Koutsopoulos S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, 62(4):600-612.
- [20] 杨雪艳, 安燕, 胡鸣鸣, 等. Sr-HAP/CS 复合凝胶的制备及生物矿化性能研究[J]. *无机盐工业*, 2016(8):26-29.

收稿日期:2018-05-24

修稿日期:2018-07-10

(上接第 133 页)

- [4] 牛越, 矫维成, 郝立峰, 等. T800 碳纤维/5428 双马树脂复合材料界面性能研究[C]. 玻璃钢/复合材料学术年会, 2012:84-88.
- [5] 顾红星. 国产 T800 碳纤维表征分析及树脂基复合材料性能研究[D]. 西安: 中国科学院研究生院(西安光学精密机械研究所), 2015.
- [6] 陈敏孙, 江厚满, 刘泽金. 玻璃纤维/环氧树脂复合材料热解动力学参数的确定[J]. *强激光与粒子束*, 2010, 22(9):1969-1972.
- [7] 高黎, 王正, 张双保. 木纤维-聚丙烯原料及复合材料的热解特性研究[J]. *木材加工机械*, 2007, 18(5):17-20.
- [8] 潘利剑. 先进复合材料成型工艺图解[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015:1-7.
- [9] 任宁, 张建军. 热分析动力学数据处理方法的研究进展[J]. *化学进展*, 2006, 18(4):410-416.
- [10] 张颖, 王志, 徐艳英, 等. 高强玻璃纤维复合材料热解动力学研究[J]. *消防科学与技术*, 2017, 36(2):149-152.
- [11] Mao Xiaofei, Li Jiuhua, Chen Nianzu. Study on calculation method of activation energy in anthracite combustion test[J]. *Thermal Power Generation*, 2008, 37(10):23-27.
- [12] 文丽华, 王树荣, 施海云, 等. 木材热解特性和动力学研究[J]. *消防科学与技术*, 2004, 23(1):2-5.
- [13] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2008.
- [14] Régnier N, Fontaine S. Determination of the thermal degradation kinetic parameters of carbon fibre reinforced epoxy using TG[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 64(2):789-799.
- [15] Azwa Z N, Yousif B F. Characteristics of kenaf fibre/epoxy composites subjected to thermal degradation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(12):2752-2759.

收稿日期:2018-05-15

修稿日期:2019-06-10

(上接第 136 页)

- [5] Dou L, You J, Yang J, et al. Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(3):180-185.
- [6] Myers J D, Cao W, Cassidy V, et al. A universal optical approach to enhancing efficiency of organic-based photovoltaic devices[J]. *Energy Environmental Science*, 2012, 5(5):6900-6904.
- [7] Ye L, Zhang S, Huo L, et al. Molecular design toward highly efficient photovoltaic polymers based on two-dimensional conjugated benzodithiophene[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(5):1595-1603.
- [8] Li C Z, Chang C Y, Zang Y, et al. Suppressed charge recombination in inverted organic photovoltaics via enhanced charge extraction by using a conductive fullerene electron transport layer[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(36):6262-6267.
- [9] Huang W, Gann E, Thomsen L, et al. Unraveling the morphology of high efficiency polymer solar cells based on the donor polymer PBDTTT-EFT[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(7):1401259.
- [10] Pettersson L A A, Roman L S, Inganäs O. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(1):487-496.

收稿日期:2018-05-29