

## 羟基磷灰石 - 聚乙烯醇复合剂处理含氟废水的研究

柳波, 邱开雄, 端木雯婧, 王喆, 陈万和, 郭蕴莘  
(昆明医科大学药学院, 云南昆明 650500)

**[摘要]** **目的** 研究羟基磷灰石 - 聚乙烯醇复合剂降氟容量及影响因素. **方法** 采用熔融共混法制备复合剂; 用氟离子选择电极法测试降氟容量. **结果** 9%的羟基磷灰石 - 聚乙烯醇复合剂降氟容量为 5.35 mg/g; pH = 2~8 时复合剂的降氟容量在 4.5 ~ 5.4 mg/g 间; 浸泡 60 min 降氟容量达 5.4 mg/g 后趋于平衡. **结论** 复合剂的降氟容量较高, 且具有降氟成本低、高氟水在 pH=2~8 范围内不需调节 pH 值即可使用、耗时短的特点.

**[关键词]** 羟基磷灰石; 聚乙烯醇; 复合剂; 降氟容量

**[中图分类号]** R134 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1003 - 4706 (2013) 01 - 0062 - 03

## The Treatment of Fluoride-containing Waste Water by Hydroxyapatite-polyvinyl-alcohol Composite

LIU Bo, QIU Kai-xiong, DUANMU Wen-jing, WANG Zhe, CHEN Wan-he, GUO Yun-ping  
(School of Pharmaceutical Science & Yunnan Key Laboratory Pharmacology for Natural Products, Kunming Medical University, Kunming Yunnan 650500, China)

**[Abstract]** **Objective** To study the defluoridation capacity and influencing factors of the complex synthesized by hydroxyapatite and polyvinyl alcohol. **Methods** The complex of hydroxyapatite and polyvinyl alcohol was synthesized by melt-blending process as a defluoridator. Then the defluoridation capacity were determined by using ion-selective electrode under the national standards. **Results** The defluoridation capacity of the complex of 9% hydroxyapatite and 91% polyvinyl alcohol was 5.35 mg/g. The capacity in pH from 2 to 8 was 4.5~5.4 mg/g, and the capacity increased to 5.4 mg/g after 60 min soaking of the complex, then to retain the balance. **Conclusion** The complex has greater defluoridation capacity, lower costs, convenient operations, and is time-saving.

**[Key words]** Hydroxyapatite; Polyvinyl alcohol; Complex; Defluoridation capacity

氟是人体必需微量元素之一, 其与健康和研究已有近百年历史. 经研究证明, 一方面人体内缺氟, 会发生龋齿、骨质变脆等疾病; 另一方面, 过量摄入氟可引起氟斑牙和氟骨症等地方性氟中毒<sup>[1]</sup>. 世界卫生组织做了统计, 发现氟斑牙病常发生于饮用水含氟量过高的地区. 许多研究人员对此做了比较深入的调查, 确定了饮用水适宜的氟质量浓度是 0.5~1.0 mg/L<sup>[2]</sup>. 近年来, 随着工业、农业等的发展, 大量的氟化物随着含氟矿石的开采、金属冶炼、铝加工、焦炭、玻璃、电子、电镀、化

肥、农药等行业排放的废水而产生, 造成较为严重的环境污染. 为了保护人类的生存环境, 提高人们的生活质量, 含氟废水的除氟研究成为了国内外环保及卫生领域的重要任务.

降氟的方法较多, 按降氟工艺分主要有混凝沉降法、化学沉淀法、吸附法、离子交换法、电凝聚法、电渗析法、反渗透法等<sup>[3,4]</sup>. 由于吸附法研究的成本较低, 而且除氟效果较好, 所以一直是含氟废水处理的重要方法. 活性炭、焦炭、活性氧化铝、煤矸石、骨炭、斜发沸石、羟基磷灰石等为现今国

**[基金项目]** 云南省高校药学重点实验室资助项目 (2011YXZD13)

**[作者简介]** 柳波 (1973~), 男, 云南蒙自市人, 硕士研究生, 讲师, 主要从事环境化学方面的研究工作. 端木雯婧和柳波对本文有同等贡献.

**[通讯作者]** 郭蕴莘. E-mail:pigeon5073@163.com

内外常用的吸附剂, 分析各种吸附剂的吸氟机理, 以羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HAP) 吸附能力最强<sup>[5]</sup>. 但合成的 HAP 滤料由于存在着生产成本较高、比表面积较小、HAP 分子易于团聚水渗透性能较差等问题<sup>[6,7]</sup>而限制了其应用. 本文将通过聚乙烯醇与羟基磷灰石合成复合剂, 对其降氟容量和影响因素进行实验研究.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

**1.1.1 主要仪器** HJ-6A 多头磁力加热搅拌器、80-2 离心机、320 型 pH 计、DDS-11D 电导仪、pF-1 型氟离子电极等.

**1.1.2 试剂**  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR); 磷酸三丁酯 $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}]$ (AR); 乙二醇 (AR); 乙醇 (AR); 聚乙烯醇 (AR); 冰乙酸 (AR); 盐酸 (AR); 氢氧化钠 (AR); TISAB II 缓冲液; 氟标准储备液 (1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ); 氟标准使用液 (10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 等.

### 1.2 方法

采用溶胶 - 凝胶法<sup>[8]</sup>合成羟基磷灰石, 用熔融共混法研制羟基磷灰石 - 聚乙烯醇复合吸附剂, 参考国标 GB7484-87, 采用氟离子选择电极法检测水氟含量.

**1.2.1 标准曲线的制作** 用氟离子标准溶液配制标准系列, 校正仪器及氟离子电极后, 按由稀至浓测试含氟水标准溶液电极电位值, 待读数稳定后, 记录读数, 并绘制标准曲线, 见图 1.

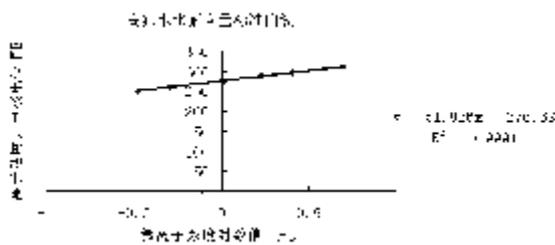


图 1 氟离子标准曲线

Fig. 1 The standard curve of fluorine ion

**1.2.2 羟基磷灰石的制备** 以硝酸钙  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和磷酸三丁酯 $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}]$ 以  $\text{Ca}:\text{P}=1.67$  合成纳米羟基磷灰石 (n-HAP). 取 50.00 mL  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液边搅拌边缓慢加入一定量的乙二醇 (乙二醇:水 = 0.25:1), 进一步逐滴加入 50.00 mL 磷酸三丁酯乙醇溶液, 用 1 mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调  $\text{pH}=8$ , 置于 80

$^{\circ}\text{C}$  下恒温搅拌 3 d, 缓慢反应形成含  $\text{Ca}-\text{P}$  化合键的共聚物, 制得稳定的溶胶. 将溶胶置于干燥箱中烘干 24 h, 待水分完全挥干后形成干凝胶, 将干凝胶研碎后放入马弗炉中, 在 600  $^{\circ}\text{C}$  下煅烧 2 h, 冷却研细后即得纳米 HAP 粉末.

**1.2.3 羟基磷灰石 - 聚乙烯醇复合剂的制备** 采用熔融共混法合成 HAP- 聚乙烯醇复合剂. 将 HAP 与聚乙烯醇按 2%、5%、9%、15%、20% (质量分数), 以 0.4% 的柠檬酸溶液为介质, 常温下搅拌均匀 5 min 后, 边缓慢升温、边搅拌, 使聚乙烯醇沉积在羟基磷灰石表面, 减压抽滤, 在 120  $^{\circ}\text{C}$  下真空干燥, 即得 HAP- 聚乙烯醇复合剂.

**1.2.4 降氟容量的测定** 分别取上述 HAP、HAP- 聚乙烯醇复合剂 0.100 g 置于 50 mL 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的模拟含氟废水中, 在一定  $\text{pH}$  下, 用磁力搅拌器搅拌 5 min, 静置一定时间后, 离心分离取上层清液 10.00 mL, 加 10.00 mL 离子缓冲溶液并定容到 50.00 mL, 用氟离子选择电极法测定溶液中残留的氟浓度, 根据标准曲线, 计算降氟容量.

## 2 结果

### 2.1 羟基磷灰石的降氟容量

采用溶胶 - 凝胶法合成得到了分布均匀的 HAP 白色粉末, 测其静态降氟容量均值为 5.56 mg/g, 远远高于目前使用的活性氧化铝 (1.8 mg/g)<sup>[6,7]</sup>, 是一种良好的饮水降氟剂.

### 2.2 HAP 添加量对降氟效果的影响

不同质量比的 HAP- 聚乙烯醇复合剂降氟容量如图 2 所示. 结果表明, HAP- 聚乙烯醇复合剂对水溶液中氟离子的去除能力较强, 远高于活性氧化铝. 复合剂的降氟能力随 HAP 的量的增加而增强, 加入量从 2% ~ 20% 降氟容量增大, 达 9% 后变化趋于平缓, 高于 20% 后接近 HAP 的降氟能力, 聚乙烯醇对 HAP 有明显的改性能力, 通过二者的复合, 可降低 HAP 的降氟成本. 基于对处理成本的考虑, 实验中选用 9% 的 HAP- 聚乙烯醇复合剂降氟.

### 2.3 pH 值对降氟效果的影响

选用 9% HAP- 聚乙烯醇复合剂, 用 1 mol/L HCl 或 0.2 mol/L NaOH 溶液调  $\text{pH}$  分别为 2.00、4.00、6.00、8.00、10.00, 浸泡 60 min, 同样条件下测定复合剂的降氟容量, 见图 3.

复合剂是通过羟基与氟的交换来达到降氟效果的, 所以水质的  $\text{pH}$  值对复合剂的降氟能力存在一定影响. 结果表明, 复合剂在微酸的水质中表

现良好,碱性水质中吸附能力降低. pH:6 ± 0.5 降氟能力最高, pH 在 2~8 的范围内都能达到较好的除氟效果,复合剂的 pH 使用范围较宽.

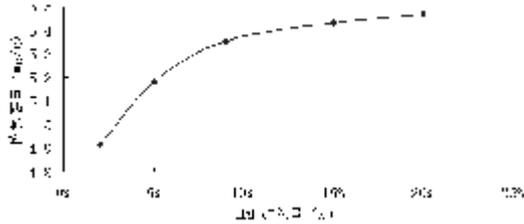


图 2 HAP 添加量对降氟容量的影响

Fig. 2 Effect of the content of HAP on the defluoridation capacity

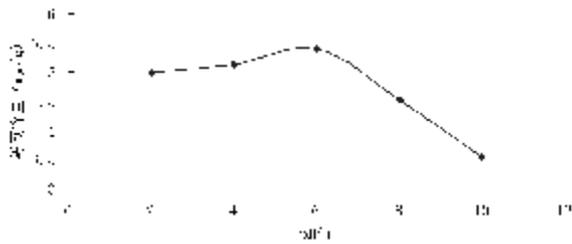


图 3 pH 值对降氟容量的影响

Fig. 3 Effect of pH on the defluoridation capacity

#### 2.4 浸泡时间对降氟效果的影响

选用 9% HAP- 聚乙烯醇复合剂,用 pH=6.00 的高氟水浸泡 10、20、30、60、90、120 min, 同样条件下测定降氟容量, 见图 4.

随着浸泡时间的增加,氟离子去除能力渐增,吸附处理 30 min 后,降氟容量变化不明显,60 min 时降氟能力达到最大,以后随时间的延长,降氟能力不再增加. 60 min 是复合剂达到平衡所需要的时间.

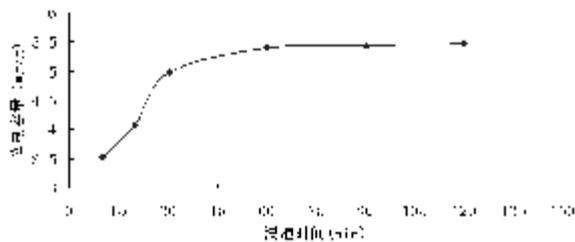


图 4 浸泡时间对降氟容量的影响

Fig. 4 Effect of soaking time on the defluoridation capacity

### 3 讨论

经本次研究发现,溶胶-凝胶法合成的 HAP 静态降氟容量均值为 5.56 mg/g, 高于目前市场使用的活性氧化铝 (1.8 mg/g), 是一种良好的饮水降氟剂, 但其使用成本较高, 不利于推广. 采用熔融共混法将 HAP 与聚乙烯醇进行复合后, 聚乙烯醇对 HAP 有良好地改性作用, HAP- 聚乙烯醇复合剂有着较强的降氟能力, 该复合剂的降氟能力随 HAP 的量的增加而增强, 其中 HAP 与聚乙烯醇的质量比为 9% 的复合剂降氟容量为 5.35 mg/g, 降氟能力与 HAP 相近, 是一良好且经济的降氟剂. 采用 9% HAP- 聚乙烯醇降氟剂处理不同 pH 值的实验用含氟废水, 在 pH = 2 ~ 8 的范围内具有较好的除氟效果, 对水体 pH 值要求低, 使用面较广; 用该降氟剂处理 pH = 6.00 的含氟废水时, 浸泡时间达 60 min 后达到平衡, 使用便利.

#### [参考文献]

- [1] 孙扬. 氟对人体影响的研究 [J]. 现代医药卫生, 2010, 26(16): 2 483 - 2 485.
- [2] World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality, third edition. Vol. 1, 2004, Geneva
- [3] 刘庆文. 含氟水处理方法概述 [J]. 天津化工, 1998, 4: 17 - 18
- [4] 何公理. 饮水除氟方法的研究进展 [J]. 中国地方病学杂志, 1995, 14(4): 236 - 239.
- [5] 孟紫强, 耿红, 刘海龙. 6种吸附材料饮水除氟效果的比较研究 [J]. 中国地方病学杂志, 2002, 21(5): 373 - 376.
- [6] 应波, 李新云, 丛正茂. 羟基磷灰石饮水降氟剂的实验研究 [J]. 卫生研究, 2001, 30(6): 326 - 328.
- [7] 应波, 李新云, 郑大威, 等. 饮水降氟材料-羟基磷灰石合成方法的优化 [J]. 卫生研究, 2001, 30(4): 244 - 246.
- [8] 袁媛, 刘昌胜. 溶胶-凝胶法制备纳米羟基磷灰石 [J]. 中国医学科学院学报, 2002, 24(2): 129 - 133.

(2012-08-05 收稿)