

纳米羟基磷灰石的制备及其水处理应用研究进展

郑慧丽¹, 李智力^{1,2}, 田承涛³, 刘学锋³, 唐远¹, 何东升¹

(1. 武汉工程大学资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉科技大学国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 湖北 武汉 430081; 3. 湖北三宁化工股份有限公司, 湖北 宜昌 443200)

摘要: 这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。羟基磷灰石 (HAP) 具有优良的离子交换性能, 对废水中的重金属离子、有害阴离子及有机物表现出良好的吸附能力, 在处理废水过程中不会造成二次污染, 有望成为新型的绿色吸附材料。纳米羟基磷灰石 (nHAP) 由于尺寸小、比表面积大, 暴露出更多的吸附位点, 表现出优异的吸附能力。制备吸附能力强, 易固液分离和再生, 成本低的 nHAP 复合材料成为未来发展趋势。文章综述了近年来 nHAP 及其复合材料作为废水水处理吸附剂的研究进展, 展望了其应用前景。

关键词: 陶瓷及复合材料; 纳米羟基磷灰石; 废水处理; 吸附剂; 复合材料

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.004

中图分类号: TD985;TB321 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 03-0021-08

引用格式: 郑慧丽, 李智力, 田承涛, 等. 纳米羟基磷灰石的制备及其水处理应用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 21-28.

ZHENG Huili, LI Zhili, TIAN Chengtao, et al. Progress on the preparation of nano-hydroxyapatite and its application in water treatment[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 21-28.

工业废水包含多种重金属离子、阴离子以及有机污染物, 如果不进行有效处理, 将会带来严重的生态问题, 对人们的健康造成严重危害^[1]。目前废水处理有化学法、离子树脂交换法、电解法、溶剂萃取法、膜分离法、吸附法等方法^[2]。其中, 吸附法具有吸附量大、操作简便、去除效率高、应用范围广、能耗低等优点, 是处理废水较为有效的方法^[3]。采用吸附法处理废水的关键在于制备低成本绿色高效吸附剂。

羟基磷灰石具有良好的化学稳定性、离子交换性和吸附能力, 在处理污水过程中不会造成二次污染, 近年来在水处理方面受到了较多关注, 尤其是纳米羟基磷灰石。与大尺寸材料相比, 纳米微粒 (1~100 nm) 的独特结构状态, 使其表现出量子尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应

等, 这些特有的性质使其在水处理应用方面具有巨大的潜力^[4]。在羟基磷灰石研究方面, 研究人员不仅合成了纳米羟基磷灰石, 以及不同形貌的羟基磷灰石 (线形、片状、球形、花瓣状、壳核结构等) ^[5-7], 还制备出了纳米羟基磷灰石复合材料。这些纳米 HAP 复合材料在水处理中表现出的优异吸附能力、固液分离和再生能力, 利于其推广应用。

1 羟基磷灰石的性质

羟基磷灰石化学式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 缩写为 HAP。HAP 密度约为 3.16 g/cm^3 , 熔点为 1650°C , 微溶于水, 弱碱性, 易溶于酸难溶于碱。羟基磷灰石晶体结构属六方晶系, 结构为六方柱体, 每

收稿日期: 2022-07-14

基金项目: 湖北省尾矿 (渣) 资源化利用工程技术研究中心项目 (2019ZYYD070); 武汉工程大学校内科学基金项目 (K2021099, K202064); 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室开放基金课题 (HB201912)

作者简介: 郑慧丽 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向为矿物环境材料和矿物分选。

通信作者: 李智力 (1989-), 男, 讲师, 博士, 主要从事矿物环境材料和矿物分选研究。

个单位晶胞中均含有 10 个 Ca^{2+} , 6 个 PO_4^{3-} 和 2 个 OH^- , 10 个 Ca^{2+} 占据两个独立的位置, 6 个 PO_4^{3-} 处于两个平面上, 2 个 OH^- 处于两个角上^[8]。

2 纳米羟基磷灰石的制备

2.1 化学沉淀法

在化学沉淀法中, 通常选用 CaCl_2 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 作为钙源, H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 P_2O_5 作为磷源, 控制 Ca 和 P 物质质量的比为 1.67, 通过氨水调节溶液 pH 值缓慢生成羟基磷灰石沉淀。该方法反应设备简单, 反应过程容易控制, 但合成的纳米粒子结晶度较差, 易发生团聚^[9]。

封羽涛^[10]以 CaO 为主要成分的矿渣微粉和磷酸氢二胺为原料, 采用共沉淀法制备出低结晶度的球形纳米羟基磷灰石, 粒径分布在 50~80 nm。隋岩峰等^[11]以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 H_3PO_4 为原料, 采用酸碱中和沉淀法制备羟基磷灰石粉体, 研究发现反应温度 60 °C、反应时间 60 min、陈化 1 h 为较合适制备条件, 所制备的粒径分布在 40 nm 左右。

张维丽等^[12]通过液相合成方法, 以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.15 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为原料, 在碱性条件下合成羟基磷灰石粉体, 将其洗涤离心干燥后, 经 600 °C 热处理得到长度 30 nm 以下, 宽度 20 nm 以下, 形状为短棒状的纳米羟基磷灰石晶体颗粒。

2.2 水热合成法

水热合成法是将充分混合的盐溶液转入到密闭的反应容器中, 在水溶液或水蒸气中, 产生自身蒸气压给体系加压加热, 在高温高压下进行反应, 从而使得难溶或不溶的物质溶解并且重新结晶^[13]。该方法制备的产物结晶度高, 颗粒分散性好, 但存在反应条件要求严格, 反应现象不明显, 不易观察的缺陷。

张爱娟等^[13]以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为原料在水热条件下成功合成了形状规则、团聚少、粒度均匀、结晶度高的球状纳米羟基磷灰石晶体, 并发现 pH 值对合成 HAP 形貌有决定性的影响, 反应溶液的浓度对 HAP 粒度影响较大。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法制备纳米羟基磷灰石一般以亚磷酸三乙酯或亚磷酸三甲酯作为磷的前驱体, 水解后的亚磷酸酯与钙的前驱体 (一般为硝酸钙、二乙醇钙或醋酸钙) 缓慢反应形成含 Ca-P 化合键的共聚物。该方法制备的纳米粒子纯度高、粒径比较

均匀、尺寸小, 但合成工艺流程复杂、成本较高、粒子热稳定性差^[14]。

黄龙霄等^[15]以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为钙源, P_2O_5 作为磷源, 用溶胶-凝胶法制备了纳米粉体, 最终样品中的 HAP 为稳定的六方结构, 其尺寸在 40~200 nm 范围内。徐晓虹^[16]等以四水合硝酸钙和五氧化二磷为原料, 无水乙醇为溶剂, pH 值为 8.0, 反应温度为 30 °C, 经 600 °C 热处理获得了粒径为 40~50 nm 的含 CO_3^{2-} 的 HAP 纳米粉体。其研究发现采用溶胶-凝胶工艺, 调控反应体系的 pH 值、反应温度及前驱体的热处理温度是获得纯度高、分散性较好的纳米 HAP 粉体的关键。

2.4 微乳液法

乳液体系合成 nHAP 溶液是澄清的, 微反应器腔体内部表面活性剂将含磷的溶液和含钙溶液分离开, 分别形成 nHAP 的前驱体晶体, 从而控制 nHAP 的生长^[17]。微乳液法制备纳米颗粒的优点有制作工艺简单, 制备的颗粒尺寸分布均一。缺点有需要使用大量有机溶剂, 对人体和环境危害大。

郭广生等^[18]利用反相微乳液为模板, 将粒子生长空间限制在 W/O 微乳液的水核中, 成功地合成出纳米级羟基磷灰石粉体。谭凯元^[19]等常温下在 DTAC/正辛醇/环己烷/水的反相微乳液体系中得到了多种微观形貌的纳米 HAP。

2.5 固相反应法

固相法为选用含钙离子的不同类型的化合物和含磷酸盐的化合物作为原料混合研磨, 在高温的条件下进行反应, 形成结晶度良好的颗粒, 也将此方法称为干法制备^[20]。该方法制备工艺简单, 制备的颗粒结晶度较好, 但制备的颗粒较大, 反应速度慢, 效率低。

郭效军等^[21]以磷酸氢二铵、硝酸钙为原料, 采用室温固相反应通过 850 °C 热处理制备了形貌规整、分散均匀、热稳定性好的羟基磷灰石粉末, 热处理有效控制了粉体的团聚, 显著提高了羟基磷灰石晶粒的结晶度。

2.6 超重力法

超重力技术可以产生高重力环境, 大力强化混合和传质过程, 从而产生更快的成核速率和更均匀的空间浓度。因此, 它可以提供一个良好的控制粒度及粒度分布的环境条件, 此方法已成功应用于制备各种无机纳米粒子^[22]。

吕博杨等^[23]以硝酸钙和磷酸氢二胺为原料、

氨水和尿素为 pH 值调节剂及形貌控制剂,采用超重力技术结合水热法制备出长径比可控的纳米棒状 HAP 粉体,当氨水和尿素的摩尔比从 0:4 增加到 4:0, HAP 颗粒宽度从 20 nm 增加到 79 nm,长径比从 2.2 增加到 39。

2.7 微波辅助合成法

微波辅助制备 nHAP 是一种有效经济且绿色环保的方法。由于操作简便,能量利用率高,反应迅速,微波辅助合成法得到了很大的关注^[24]。微波辅助共沉淀法、微波辅助水热法等制备羟基磷灰石都得到了研究并且在废水处理等方面都取得了巨大的进展。

陈春雨^[9]探究了一种微波辅助溶胶-凝胶法合成颗粒均匀的纳米羟基磷灰石的新型方法,实验结果表明在溶胶-凝胶法中乙醇做溶剂更适合于制备结晶度高,纯度好的 nHAP,并且 nHAP 晶体颗粒随着温度的升高而增大。

2.8 模板法

模板在调控 HAP 形成过程中起到限制成核位点与空间、提供异相成核界面的作用。模板物质因其自身的结构和所含的官能团,能促进 HAP 在特定位点上成核生长,进而形成有序结构的 HAP^[25]。这种方法能够有效地控制合成 HAP 的晶体形貌、表面性能和尺寸分布。模板法按模板类型分为软模板法和硬模板法,软模板对主客体匹配方面要求相对较高,大规模制备硬模板存在一定难度,且要控制 HAP 微球表面形貌较困难。

窦妍等^[26]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为模板,采用水热合成法制备出了平均粒径为 10 μm、由针片状晶体组成的羟基磷灰石微球,结果表明,PVP 的加入改变了 HAP 晶体的生长方式,HAP 颗粒的形貌和粒径大小可以通过调节 PVP 浓度和水热反应温度来控制。

3 纳米羟基磷灰石吸附机理及应用

3.1 纳米羟基磷灰石吸附机理

羟基磷灰石有着独特的晶体结构,表面上富含 OH⁻, Ca²⁺, PO₄³⁻等离子,具有良好的离子交换性能,能吸附氟离子、重金属离子和有机污染物,从而有效净化工业废水^[27]。nHAP 对于不同物质在不同条件下作用机理不同。

3.1.1 羟基磷灰石与重金属离子作用机理

对于重金属离子吸附方面,主要有化学吸附、离子交换、静电吸附作用以及溶解沉淀原

理。化学吸附时羟基磷灰石表面的 -CaOH、-PO⁻、-POH 与金属离子发生络合作用,使得这些金属离子吸附在羟基磷灰石表面。离子交换吸附时,金属离子与羟基磷灰石表面的钙离子发生交换,吸附在表面。溶解沉淀作用发生时,羟基磷灰石表面溶解的 H₂PO₄⁻可与水中的金属离子反应生成沉淀,将金属离子固定下来。当 pH 值较高时,羟基磷灰石表面带负电,金属离子受到静电吸引,吸附到羟基磷灰石表面。

3.1.2 羟基磷灰石与阴离子作用机理

羟基磷灰石对于阴离子吸附,主要有离子交换、溶解沉淀、化学吸附和静电吸附几种作用。化学吸附时羟基磷灰石表面的 -Ca⁺与阴离子发生络合作用,吸附在羟基磷灰石表面。离子交换吸附时羟基磷灰石表面的羟基与阴离子发生离子交换作用。溶解沉淀作用时,羟基磷灰石表面溶解的钙离子与阴离子发生反应,生成沉淀。当 pH 值较低时,羟基磷灰石表面带正电,阴离子受到静电吸引,吸附到羟基磷灰石表面。

3.1.3 羟基磷灰石与有机物作用机理

羟基磷灰石对于有机物的吸附,依据有机物的种类不同有不同的作用机理,主要包括化学吸附、氢键吸附和静电吸附。化学吸附时,羟基磷灰石表面的 -Ca²⁺能与有机阴离子发生络合作用,吸附有机阴离子;或有机阴离子通过钙离子桥连,与表面 -PO- 发生作用。发生氢键吸附时,羟基磷灰石表面的羟基与有机物分子中的极性基氢键键合。发生静电吸附时,羟基磷灰石表面吸附带异号电荷的有机离子。

3.2 纳米羟基磷灰石的应用

3.2.1 有害阴离子吸附

纳米羟基磷灰石对水中 F⁻、PO₄³⁻等阴离子有良好的吸附效果。氟是一种非金属元素,人体蓄存过量会致氟中毒,中毒轻者造成氟斑牙,重者出现氟骨症,甚至完全丧失劳动和生活自理能力,而人体摄入太多磷会使体内的钙无法充分吸收、利用,容易引起骨折、牙齿脱落和骨骼变形。

陈爱燕^[28]研究了磁性类水滑石吸附剂(以羟基磷灰石为磷回收产品)的制备以及对 PO₄³⁻的吸附去除能力,研究表明该吸附剂对 PO₄³⁻有较好的去除能力,可广泛应用在废水磷回收处理中。

赵延杰^[29]用溶胶-凝胶法合成纳米羟基磷灰石吸附水溶液中的氟离子(F⁻),表现出了良好的吸附效果,并发现吸附量随时间的增加而增大,吸

附过程符合拟二级动力学方程, 吸附量与初始 $c(F^-)$ 呈正相关关系, 符合 Langmuir 等温吸附方程。

陈培虎等^[30]以平均粒径约为 10 nm 的超微羟基磷灰石 (HAP) 纳米粒子 (由氯化钙溶液和 $(NH_4)_2HPO_4$ 溶液在葡萄糖分子限域作用下反应得到) 为吸附剂, 对废水中的 F^- 吸附行为进行了深入研究。研究发现, 超微 HAP 纳米粒子吸附剂对 F^- 具有优异的吸附性能, 在目前报道的所有 F^- 吸附量中位列第二, 在水溶液中 F^- 的去除方面具有很好的应用前景。

3.2.2 有害阳离子吸附

重金属通常对生物体具有急性或慢性毒性, 或会以更复杂的方式毒害人体, 或非直接地引发某些疾病。此外, 重金属离子会严重干扰植物的生长发育、光合作用、营养的吸收代谢等^[31]。纳米羟基磷灰石因其独特结构, 对重金属离子具有良好的吸附能力。

李文等^[32]以钢铁冶炼矿渣为原料, 采用共沉淀法合成了低结晶度的羟基磷灰石纳米颗粒, 探讨了其对电镀废水中的重金属离子吸附性能, 通过提高电镀废水的 pH 值增强了其对重金属粒子的吸附效率, 发现钕铁硼稀土永磁体电镀产生的废水经过羟基磷灰石纳米颗粒处理后, 金属离子浓度显著降低, 并且达到了电镀污染物排放标准 (GB 21900—2008)。

陈冬芝等^[33]为了有效解决聚酯纤维原料印染废水总锑超标问题, 使其达标排放, 以微米和纳米羟基磷灰石 (HAP) 配合聚合硫酸铁 (PFS) 构建吸附材料, 通过优化吸附水体中 $Sb(III)$ 工艺条件, 研究不同组成吸附材料对 $Sb(III)$ 的吸附性能; 结果表明: 纳米 HAP 由于具有更大的孔容和孔径, 可暴露较微米 HAP 更多的吸附位点, 与水体中 $Sb(III)$ 的结合能力增强, 吸附去除 $Sb(III)$ 效果更优。

3.2.3 有机物吸附

有机污染物大量排入到水体中, 会消耗了水中溶解氧, 产生甲烷气等还原性气体, 使水中动植物大量死亡, 而且可使水体变黑变浑, 发生恶臭, 间接危害人体健康, 经研究发现, 纳米羟基磷灰石对有机污染物也呈现了良好的吸附效果。

赵婷婷等^[34]利用化学共沉淀法以棉花作为生物模板, 制备得单个晶粒为棒状颗粒、直径为 10~30 nm、长为 50~100 nm、具棉花形貌的纳米羟基磷灰石, 研究表明其对模拟水体中三氯生和

氧氟沙星这两种物化性质差异很大的典型 PPCPs 皆具有较良好的吸附性能。

袁雷^[35]利用共沉淀法成功合成了纳米级的羟基磷灰石 (nHAP), 研究表明其对盐酸四环素 (OTC) 和重金属离子都具有较好的吸附效果, 并成功地将 nHAP 应用于重金属离子 (Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+}) 和 OTC 形成的复合污染物的水体修复领域。

4 纳米羟基磷灰石复合材料发展趋势

纳米 HAP 相比于块体或微米 HAP, 具有更大的比表面积, 对有害离子和有机物也表现出更高的吸附能力, 但是, 纳米 HAP 存在易团聚造成吸附性能损失、单一纳米 HAP 颗粒在污水处理上不易使用等问题, 限制了其在污水处理方面的应用^[36]。

近年来, 随着纳米技术、复合材料技术的发展, 研究学者在纳米 HAP 复合吸附剂的制备应用等方面开展了深入的研究和探索, 开发了多种新型功能的纳米 HAP 复合吸附剂, 增强了 nHAP 比表面积, 其吸附性能有了明显提高, 且易于固液分离和再生, 为纳米 HAP 复合材料作为污水处理吸附剂的应用提供了技术支持^[37]。

4.1 增强吸附能力

增强纳米羟基磷灰石吸附能力的常用方法是复合改性, 即制成复合材料。纳米羟基磷灰石复合材料有无机盐表面改性、有机小分子表面改性、高分子聚合物复合、无机物复合等复合方式, 其复合材料通常会增加吸附位点数量和活性, 从而增加材料的吸附能力。

何军勇等^[38]成功将氢氧化铝 ($Al(OH)_3$) 纳米粒子修饰到 HAP 纳米线上, 合成一种铝修饰的羟基磷灰石 (Al-HAP) 纳米吸附材料。结果表明 HAP 纳米吸附剂经过氢氧化铝改性后, 表面的羟基体量以及正电性都大大增加, 对氟离子的吸附速率和吸附容量能够极大提升。

Karima 等^[39]在化学法合成羟基磷灰石原料中加入小分子多羧基有机化合物, 这些有机化合物中的羧基与羟基磷灰石表面的钙作用, 改变羟基磷灰石表面性质, 增强了羟基磷灰石对 $Zn(II)$ 的吸附速度, 最大吸附量由 250 mg/g 增加到 2000 mg/g。

牛苗^[40]以具有生物特性的壳聚糖和纳米羟基磷灰石为研究对象, 采取不同的乳化-交联方式分别制备了壳聚糖 (CS) 微球及 CS/nHAP 复合微球,

以苯酚模拟废液为被吸附对象,比较研究了CS微球和CS/nHAP复合微球的吸附能力。其结果表明:复合微球对比壳聚糖微球不但具有优异的吸附性能,而且稳定性较好,当其他条件不变的情况下,复合微球具有更大的吸附量,到达吸附平衡时间更短。刘国等^[41]采用共沉淀法制备羟基磷灰石/膨润土(HAP/B)复合材料,用于去除水溶液中 Cd^{2+} ,取得了很好的吸附效果。

4.2 易于固液分离

为了增大吸附材料的吸附能力,通过减小其粒度增加其比表面积,使材料表面暴露更多吸附位点。但是,随着吸附材料粒度减小,必然增加固液分离和重复使用的难度,限制其工业应用。为了使纳米羟基磷灰石在使用过程中便于固液分离,研究人员采用了将其制成粒度更大的复合微球或水凝胶,以及制成磁性纳米复合材料的方法。

李建等^[42]采用原位仿生法,在壳聚糖(CS)胶质微泡体系中原位形成nHAP制备了平均粒径为 $8.62\text{ }\mu\text{m}$ 的nHAP/CS复合微球,nHAP以纳米态均匀分布在复合微球内部,改善了nHAP/CS复合微球中nHAP团聚和分散不均的问题,也使得复合材料更易于固液分离。

Siew Ming Wong等^[43]将纤维素与纳米羟基磷灰石复合制成水凝胶用于去除水中的Cu、Pb、Fe、Cd和Zn重金属离子,由于水凝胶粒径较大,极易固液分离。

陈练练^[44]采用水热法成功制备出HAP/CS复合材料。然后在此基础上进行改良,分别加入分散剂PAA和磁性物质,制备出具有磁性,比表面积大且吸附性能优良的磁性HAP/CS(MCHAP)材料。经研究表明磁性高分子微球体积小、表面积大、吸附性能优越,且具有磁反应性,运动速度快,在磁场作用下易于分离和回收。

4.3 易于再生

吸附剂再生是在不破坏吸附剂原有结构的前提下,用物理或化学方法,使吸附于吸附剂表面的吸附质脱离或分解,恢复吸附剂吸附性能,使其可以重复使用的过程。通过再生可以实现吸附剂的循环使用,降低吸附剂使用成本,减少废渣的生成^[45-46]。

张梦杰^[45]利用化学沉淀法制备纳米羟基磷灰石(nHAP),与纤维素混合制备成前驱体,在制备微流控设备的基础上,冷冻干燥后制备了纳米羟基磷灰石/纤维素复合微球(nHCMs),制备的微球具有规整的球形、均匀的粒径、互相连通的

孔状结构。经过6次循环吸附脱附实验后,复合微球对水中刚果红的单位吸附量仅从 192.76 mg/g 下降到 180.07 mg/g ,结果表明该复合吸附剂具有较好的可再生循环利用性。

薛才宝^[46]用水热法合成了两种形貌的羟基磷灰石(CHA纳米棒和花状Si-HAP),经解吸附再生实验证明两种羟基磷灰石具有一定可回收性,经过6次吸脱附过程依然对污水中的汞离子有着不错的吸附能力,这样的可回收的能力不仅节约了污水处理的成本,同时也可回收被吸附的贵重金属离子。

5 结语与展望

由于纳米羟基磷灰石及其复合材料吸附能力强、合成容易、经济成本低、表面改性容易,在吸附处理废水中污染物的研究领域具有广阔的应用前景。然而,它们在实际应用中仍然面临着巨大的挑战,从实验室走向产业化,还存在很多问题:①需要发展绿色高效经济的制备工艺,降低纳米材料生产成本。②研究羟基磷灰石与不同污染物吸附效率的构效关系,探讨不同改性/复合手段制备的纳米羟基磷灰石对废水中污染物的去除机制,为高效吸附剂的制备奠定理论基础。③吸附后的二次污染问题是吸附技术发展的瓶颈,探索吸附后二次污染问题解决方法是未来重要的发展方向之一。随着国内外科研人员对纳米羟基磷灰石及其复合材料的制备、结构和性能研究的不断深入,它们在废水处理应用中将得到更加广泛的应用。

参考文献:

- [1] 赵连兵,先永骏,文书明,等.铅锌选矿废水净化处理研究概述[J].矿产综合利用,2022(3):100-106.
- [2] ZHAO L B, XIAN Y J, WEN S M, et al. Brief introduction of lead and zinc beneficiation wastewater treatment[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(3):100-106.
- [3] 邹照华,何素芳,韩彩芸,等.重金属废水处理技术研究进展[J].水处理技术,2010,36(6):17-21.
- [4] ZOU Z H, HE S F, HAN C Y, et al. Research progress in heavy metal wastewater treatment technology[J]. Water Treatment Technology, 2010, 36(6):17-21.
- [5] Maryam H, Mohammad H. Application of three dimensional porous aerogels as adsorbent for removal of heavy metal ions from water/wastewater: A review study[J].

Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 27(11):1927-1932.

[4] 江捍平. 纳米羟基磷灰石的研究进展[J]. 医学工程, 2004, 12(6):32-35.

JIANG H P. Research progress of nano-hydroxyapatite[J]. Medical Engineering, 2004, 12(6):32-35.

[5] 邢瑞敏, 刘山虎. 溶胶凝胶模板法制备羟基磷灰石纳米线[J]. 化学研究, 2010, 21(2):7-10.

XING R M, LIU S H. Preparation of hydroxyapatite nanowires by sol-gel template method[J]. Chemical Research, 2010, 21(2):7-10.

[6] 孙海娜, 左桂福, 韩大庆, 等. Eu^{3+} 掺杂纳米片状羟基磷灰石的制备与表征[J]. 中国陶瓷, 2017, 53(12):63-69.

SUN H N, ZUO G F, HAN D Q, et al. Preparation and characterization of Eu^{3+} doped nano-sheet hydroxyapatite[J]. Chinese Ceramics, 2017, 53(12):63-69.

[7] Lai W, Chen C, Ren X Y, et al. Hydrothermal fabrication of porous hollow hydroxyapatite microspheres for a drug delivery system[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 62(7):166-172.

[8] Bouyer E, Gitzhofer F, Boulosm I. Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 2000, 11(8):523-531.

[9] 陈春雨. 纳米羟基磷灰石及其复合材料制备方法的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.

CHEN C Y. Research on the preparation method of nano-hydroxyapatite and its composite materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.

[10] 封羽涛. 以矿粉制备纳米吸附剂及其吸附性能研究[J]. 广州化工, 2016, 44(14):113-116.

FENG Y T. Preparation of nano-adsorbent from mineral powder and its adsorption performance[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(14):113-116.

[11] 隋岩峰, 杨帆, 史连军, 等. 酸碱中和沉淀法制备纳米羟基磷灰石的实验研究[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2016(4):9-14+4.

SUI Y F, YANG F, SHI L J, et al. Experimental study on preparation of nano-hydroxyapatite by acid-base neutralization precipitation method[J]. Phosphorus Design and Powder Engineering, 2016(4):9-14+4.

[12] 张维丽, 王臻, 李荣先, 等. 利用液相合成方法制备纳米羟基磷灰石[J]. 新技术新工艺, 2007(2):80-83+4.

ZHANG W L, WANG Z, LI R X, et al. Preparation of nano-hydroxyapatite by liquid phase synthesis method[J]. New Technology and New Process, 2007(2):80-83+4.

[13] 张爱娟, 高增丽, 王卫伟, 等. 水热条件下纳米级球状羟基磷灰石的制备[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(4):950-955.

ZHANG A J, GAO Z L, WANG W W, et al. Preparation of nano-scale spherical hydroxyapatite under hydrothermal

conditions[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(4):950-955.

[14] 刘晶冰, 汪浩. 溶胶-凝胶法制备羟基磷灰石粉末的研究[J]. 功能材料, 2003(1):106-107.

LIU J B, WANG H. Study on the preparation of hydroxyapatite powder by sol-gel method[J]. Functional Materials, 2003(1):106-107.

[15] 黄龙霄, 陈瑞果, 朱英杰, 等. 溶胶-凝胶法制备羟基磷灰石及其第一原理研究[J]. 热处理技术与装备, 2015, 36(5):76-81.

HUANG L X, CHEN R G, ZHU Y J, et al. Preparation of hydroxyapatite by sol-gel method and its first-principles study[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2015, 36(5):76-81.

[16] 徐晓虹, 吴建锋, 华全, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米羟基磷灰石粉体[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(2):266-270.

XU X H, WU J F, HUA Q, et al. Preparation of nano-hydroxyapatite powder by sol-gel method[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2012, 40(2):266-270.

[17] Lim G K, Wang J, Ng S C, et al. Nanosized hydroxyapatite powders from microemulsions and emulsions stabilized by a biodegradable surfactant[J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9(7):1635-1639.

[18] 郭广生, 孙玉绣, 王志华, 等. 反相微乳液法纳米级羟基磷灰石粉体的合成与表征[A]. 中国颗粒学会. 中国颗粒学会 2004 年年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会会议文集[C]. 中国颗粒学会: 中国颗粒学会, 2004: 4.

GUO G S, SUN Y X, WANG Z H, et al. Synthesis and characterization of nano-sized hydroxyapatite powder by inverse microemulsion method[A]. Chinese Society of Particles. 2004 Annual Meeting of Chinese Society of Particles and Cross-Strait Particle Technology Symposium Collected Works [C]. Chinese Society of Particles: Chinese Society of Particles, 2004: 4.

[19] 谭凯元, 陈晓峰, 王迎军. 微乳液法合成羟基磷灰石纳米微晶及其性能研究[J]. 材料导报, 2006(9):144-146+149.

TAN K Y, CHEN X F, WANG Y J. Synthesis of hydroxyapatite nanocrystals by microemulsion method and study on their properties[J]. Materials Review, 2006(9):144-146+149.

[20] Banerjee A, Bandyopadhyay A, Bose S. Hydroxyapatite-nanopowders: synthesis, densification and cell-materials interaction[J]. Materials Science and Engineering: C, 2007, 27(4):729-735.

[21] 郭效军, 严虎东, 王爱平, 等. 室温固相法制备羟基磷灰石粉体[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6):1453-1456.

GUO X J, YAN H D, WANG A P, et al. Preparation of hydroxyapatite powder by solid-phase method at room temperature[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012,

31(6):1453-1456.

[22] 陈建峰, 邹海魁, 初广文, 等. 超重力技术及其工业化应用[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2012(1):6-10.

CHEN J F, ZOU H K, CHU G W, et al. Supergravity technology and its industrial application[J]. Thion Design and Powder Engineering, 2012(1):6-10.

[23] 吕博杨. 超重力法纳米羟基磷灰石可控制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.

LV B Y. Research on the controllable preparation and performance of nano-hydroxyapatite by high gravity method[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.

[24] 冯杰, 曹洁明, 邓少高, 等. 纳米结构羟基磷灰石的微波固相合成新方法[J]. 无机化学学报, 2005, 21(6):801-804.

FENG J, CAO J M, DENG S G, et al. A new method for microwave solid phase synthesis of nanostructured hydroxyapatite[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(6):801-804.

[25] 肖东琴, 匙峰, 姚宁, 等. 模板法制备羟基磷灰石纳米结构微球及其机制探讨[J]. 生物化学与生物物理进展, 2013, 40(10):935-947.

XIAO D Q, SHI F, YAO N, et al. Preparation of hydroxyapatite nanostructured microspheres by template method and discussion of its mechanism[J]. Progress in Biochemistry and Biophysics, 2013, 40(10):935-947.

[26] 窦妍, 曹丰, 李延报, 等. 水热条件下以聚乙烯吡咯烷酮为模板制备羟基磷灰石微球[A]. 中国仪器仪表学会仪表材料分会、重庆仪表材料研究所、中南大学、《功能材料》期刊社. 第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集(第3分册)[C]. 中国仪器仪表学会仪表材料分会、重庆仪表材料研究所、中南大学、《功能材料》期刊社: 中国仪器仪表学会仪表材料分会, 2010: 5.

DOU Y, CAO F, LI Y B, et al. Preparation of hydroxyapatite microspheres using polyvinylpyrrolidone as a template under hydrothermal conditions[A]. Instrument Materials Branch of Chinese Institute of Instrumentation, Chongqing Institute of Instrument Materials, Central South University, "Functional Materials" Journal. Proceedings of the 7th China Conference on Functional Materials and Applications (Volume 3) [C]. Instrument Materials Branch of Chinese Society of Instrumentation, Chongqing Institute of Instrumentation Materials, Central South University, "Functional Materials" Journal Press: Instrument Materials Branch of China Instrument and Control Society, 2010: 5.

[27] 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.

MENG Z Q, GENG H, LIU H L. A comparative study on the fluoride removal effects of 6 kinds of adsorbents in drinking water[J]. Chinese Journal of Endemiology, 2002, 21(5):373-

376.

[28] 陈爱燕. 磁性类水滑石的制备及吸附回收污水中磷的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.

CHEN A Y. Preparation of magnetic hydrotalcite and study on adsorption and recovery of phosphorus in sewage[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.

[29] 赵延杰, 张蒋维, 迟万凯, 等. 纳米羟基磷灰石对氟离子的吸附[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2011, 25(2):138-141.

ZHAO Y J, ZHANG J W, CHI W K, et al. Adsorption of fluoride ion by nano-hydroxyapatite[J]. Journal of Jinan University (Natural Science Edition), 2011, 25(2):138-141.

[30] 陈培虎, 刘杨, 武文杰, 等. 超微羟基磷灰石(HAP)纳米粒子对水溶液中氟离子的吸附研究(英文)[J]. 化学研究, 2020, 31(3):215-222.

CHEN P H, LIU Y, WU W J, et al. Study on the adsorption of fluoride ion in aqueous solution by ultrafine hydroxyapatite (HAP) nanoparticles[J]. Chemical Research, 2020, 31(3):215-222.

[31] 邢艳帅, 朱桂芬. 重金属对水生生物的生态毒理效应及生物耐受机制研究进展[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3):13-26.

XING Y S, ZHU G F. Research progress on the ecotoxicological effects and biological tolerance mechanisms of heavy metals on aquatic organisms[J]. Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(3):13-26.

[32] 李文, 温玺, 郭亚平. 纳米羟基磷灰石对重金属离子的吸附性能[J]. 广州化工, 2018, 46(3):75-77.

LI W, WEN X, GUO Y P. Adsorption performance of nano-hydroxyapatite for heavy metal ions[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(3):75-77.

[33] 陈冬芝, 赵帅帅, 崔科丛, 等. 羟基磷灰石吸附材料去除水体中Sb(III)性能[J]. 天津工业大学学报, 2020, 39(3):41-47.

CHEN D Z, ZHAO S S, CUI K C, et al. Performance of hydroxyapatite adsorbent for Sb(III) removal in water[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2020, 39(3):41-47.

[34] 赵婷婷. 具棉花形貌的纳米羟基磷灰石吸附去除水体中典型PPCPs的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.

ZHAO T T. Study on the adsorption and removal of typical PPCPs in water by nano-hydroxyapatite with cotton morphology[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.

[35] 袁雷. 纳米级羟基磷灰石对氧四环素和重金属的吸附行为与机制研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.

YUAN L. Study on the adsorption behavior and mechanism of oxytetracycline and heavy metals by nano-sized hydroxyapatite[D]. Changsha: Hunan University, 2019.

[36] Zhuang F, Tan R, Shen W, et al. Monodisperse magnetic

hydroxyapatite/ Fe_3O_4 microspheres for removal of lead (II) from aqueous solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 637:531-537.

[37] 郭佳丽, 韩颖超, 徐磊, 等. 纳米羟基磷灰石复合材料作为污水处理吸附剂的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(8):2466-2475+2491.

GUO J L, HAN Y C, XU L, et al. Research progress of nano-hydroxyapatite composite materials as adsorbents for sewage treatment[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(8):2466-2475+2491.

[38] 何军勇. 羟基磷灰石纳米吸附材料的设计、制备及对水中微污染物去除机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.

HE J Y. Design and preparation of hydroxyapatite nano-adsorbent materials and study on the removal mechanism of micro-pollutants in water[D]. Hebei: University of Science and Technology of China, 2018.

[39] Karima A, Abdelaziz L, Ahmed S. Carboxylate-modified apatite adsorbents for detection of Zn(II) ions[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(7):1949-1955.

[40] 牛苗. 壳聚糖/纳米羟基磷灰石复合微球的制备、微结构调控及性能研究[D]. 保定: 河北大学, 2017.

NIU M. Preparation, microstructure control and performance study of chitosan/nano-hydroxyapatite composite microspheres[D]. Baoding: Hebei University, 2017.

[41] 刘国, 徐丽莎, 李知可, 等. 羟基磷灰石/膨润土复合材料对水中 Cd^{2+} 吸附研究[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10).

LIU G, XU L S, LI Z K, et al. Adsorption of Cd^{2+} in water by

hydroxyapatite/bentonite composites[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(10).

[42] 李健, 韩志军, 魏延, 等. 纳米羟基磷灰石/壳聚糖复合微球的原位仿生制备及表征[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(12):1327-1332.

LI J, HAN Z J, WEI Y, et al. In-situ biomimetic preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/chitosan composite microspheres[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(12):1327-1332.

[43] Wong S M, Zulkifli M, Nordin D, Teow Y H. Synthesis of cellulose/nano-hydroxyapatite composite hydrogel adsorbent for removal of heavy metal ions from palm oil mill effluents[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 1-14.

[44] 陈练练. 磁性羟基磷灰石/壳聚糖纳米材料的制备及其吸附蛋白质性能的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.

CHEN L L. Preparation of magnetic hydroxyapatite/chitosan nanomaterials and their protein adsorption performance[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019.

[45] 张梦杰. 纤维素微球的可控制备及其应用研究[D]. 济南: 济南大学, 2020.

ZHANG M J. Research on the controllable preparation and application of cellulose microspheres[D]. Jinan: University of Jinan, 2020.

[46] 薛才宝. 改性纳米羟基磷灰石的生物活性及吸附功能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2016.

XUE C B. Study on the biological activity and adsorption function of modified nano-hydroxyapatite[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2016.

Progress on the Preparation of Nano-hydroxyapatite and its Application in Water Treatment

ZHENG Huili¹, LI Zhili^{1,2}, TIAN Chengtao³, LIU Xuefeng³, TANG Yuan¹, HE Dongsheng¹

(1.School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 2.State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China; 3.Hubei Sanning Chemical Industry Co., Ltd., Yichang 443200, Hubei, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. Hydroxyapatite (HAP) has excellent ion exchange performance, shows good adsorption capacity for heavy metal ions, harmful anions, and organics in wastewater, and will not cause secondary pollution in the process of wastewater treatment. Thus, it is a promising green adsorbent. Due to its small size and large specific surface area, nano-hydroxyapatite (nHAP) exposes more adsorption sites, showing supreme adsorption capacity. It is a tendency to produce nHAP composites of strong adsorption capacity, easy for solid-liquid separation and regeneration, and low-cost. This article reviews the recent research progress of nano-HAP and its composites as adsorbents for wastewater treatment, and prospects the application of them as adsorbents.

Keywords: Ceramics and composites; Nano hydroxyapatite; Wastewater treatment; Adsorbent; Composite materials