



羟基磷灰石吸附材料的制备及其锑吸附性能

赵帅帅¹, 梁福根², 杨 飞³, 张秀梅¹, 张 勇¹

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 浙江传化华洋化工有限公司, 杭州 311231;
3. 浙江宇博新材料有限公司, 台州 318000)

摘 要: 为提高印染废水中 Sb 的去除效率, 通过优化制备工艺获得羟基磷灰石吸附材料 (High performance hydroxyapatite, HP-HAP), 并采用 FTIR、XRD、FESEM 和 BET 对 HP-HAP 进行了表征, 评价其对水溶液中 Sb 的吸附性能, 并分析应用于印染废水中 Sb 吸附去除的可行性。结果表明: HP-HAP 产品的最优制备工艺为钙磷摩尔比 1.5、反应温度 35 ℃、反应时间 1 h、陈化时间 6 h; HP-HAP 对水溶液中 Sb(Ⅲ) 的最优吸附条件为 Sb 质量浓度 3 mg/L、HP-HAP 用量 0.6 g、pH 值 7、吸附时间 60 min, HP-HAP 的平均 Sb(Ⅲ) 吸附效率 97.9%; HP-HAP 对水溶液中 Sb(V) 的最优吸附工艺为 Sb 质量浓度 3 mg/L、HP-HAP 用量 0.6 g、pH 值 4、吸附时间 40 min, HP-HAP 的平均 Sb(V) 吸附效率 81.1%。

关键词: 羟基磷灰石; 吸附材料; 锑; 吸附去除; 印染废水

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 11-0717-07

Preparation of hydroxyapatite adsorbent and its antimony adsorption property

ZHAO Shuaishuai¹, LIANG Fugen², YANG Fei³, ZHANG Xiumei¹, ZHANG Yong¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Zhejiang Transfar Whyyon Chemical Co., Ltd., Hangzhou 311231, China;
3. Zhejiang Yubo New Material Co., Ltd., Taizhou 318000, China)

Abstract: In order to improve the removal efficiency of heavy metal antimony (Sb) in printing and dyeing wastewater, the author optimized and synthesized a novel high performance hydroxyapatite (HP-HAP). FTIR, XRD, FESEM and BET were used to characterize the HP-HAP product, its adsorption property for Sb in the aqueous solution was evaluated, and the feasibility of adsorbing and removing Sb from printing and dyeing wastewater was analyzed. The positive results indicated that the optimal synthesis process of HP-HAP was an n(Ca/P) of 1.50, a reaction temperature of 35 ℃, a reaction time of 1 h and an aging time of 6 h. The optimal adsorption conditions for Sb(Ⅲ) in aqueous solution was an Sb mass concentration of 3 mg/L, an HP-HAP dosage of 0.6 g, a pH value of 7 and an adsorption time of 60 min. The average Sb(Ⅲ) adsorption efficiency by HP-HAP reached 97.9%. The optimal adsorption process of Sb(V) in aqueous solution was a Sb mass concentration of 3 mg/L, a HP-HAP dosage of 0.6 g, a pH value of 4 and an adsorption time of 40 min. The average Sb(V) adsorption efficiency was 81.1%.

Key words: hydroxyapatite; adsorption material; antimony; adsorption and removal; printing and dyeing wastewater

收稿日期: 2021-03-02 网络出版日期: 2021-03-31
基金项目: 浙江省重点研发计划项目 (2020C04015, 2021C03160); 浙江省基础公益研究计划项目 (LGF18C160002, LY19C160010); 杭州市农业与社会发展科研项目 (20191203B28)
作者简介: 赵帅帅 (1994—), 男, 河南上蔡人, 硕士研究生, 主要从事水污染控制与治理方面研究。
通信作者: 张 勇, E-mail: zhangyong@zstu.edu.cn

0 引言

随着我国工业加速发展,工业废水排放量也迅速增加,大量金属类污染物通过工业废水转移至自然水体中,加剧了环境污染问题^[1-3],其中印染废水作为工业废水的主要产生源备受关注^[4-6]。在化纤类纺织品的印染过程中,聚酯纤维合成时残留的锑(Sb)经过退浆、碱减量和染色工艺被转移到印染废水中,不断累积,导致 Sb 超标排放。Sb 作为印染废水中较难去除的重金属污染物,主要以 Sb(V)形式存在,同时含有少量 Sb(Ⅲ),对生物和人体都具有强毒性和致癌性,Sb 造成的环境污染已成为当前印染行业亟待解决的问题^[7-10]。

吸附工艺具备高效率、低成本和易操作等优势,已被广泛应用于印染废水污染物的吸附去除处理^[11-12]。吸附剂是吸附处理工艺的关键要素,直接决定吸附处理的效率和结果^[13]。羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAP)具有特有的多孔结构和晶体特征,与金属离子具有较强的结合能力,可以考虑将其应用于水体中 Sb 的吸附去除^[14-15]。HAP 比表面积相对较小,吸附能力有进一步提升的潜力^[16]。Fernane 等^[17]发现实验自主合成的 HAP 具有结晶程度低、比表面积大的特点,吸附能力比一般的 HAP 更高。因此,可以考虑通过优化合成工艺,制备具有活性基团多、比表面积大的 HAP,将其用于印染废水中 Sb 的吸附去除处理。

本文制备得到活性基团多、比表面积大的羟基磷灰石吸附材料(High performance hydroxyapatite, HP-HAP),分析工艺条件对 HP-HAP 吸附水溶液中 Sb 效果的影响,利用 FTIR、XRD、FESEM 和 BET 对其进行物理性能和化学结构表征,并采用 $L_9(3^4)$ 正交实验优化 HP-HAP 吸附水溶液中 Sb 工艺参数,分析将 HP-HAP 产品应用于印染废水中 Sb 吸附去除的技术可行性。

1 实验部分

1.1 实验材料

硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,无锡市展望化工试剂有限公司),氢氧化钠(NaOH ,上海阿拉丁化学试剂有限公司),硝酸(HNO_3 ,杭州高晶精细化工有限公司),盐酸(HCl ,杭州双林化工试剂有限公司),磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、酒石酸锑钾($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、焦锑酸钾(KSbO_6H_6)和氨水等试剂(上海麦克林生化科技有限公司),以上

试剂均为分析纯;羟基磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$,纳米级,上海麦克林生化科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 HP-HAP 优化制备

称取钙磷摩尔比分别为 1.30、1.50、1.67、1.80 和 2.00 的硝酸钙和磷酸氢二铵,分别用去离子水配置成 0.025 mol/L 和 0.030 mol/L 溶液。在 45 ℃ 水浴和搅拌下,将磷酸氢二铵溶液缓慢滴加至硝酸钙溶液中,滴加氨水调节 pH 值至 10,反应 1 h,陈化 24 h,经抽滤、洗涤、80 ℃ 下干燥 12 h,研磨得到 HP-HAP 产品。制备过程的最佳钙磷摩尔比、反应温度、陈化时间和煅烧温度通过单因素实验优化得到。

1.2.2 HP-HAP 结构表征

通过 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司)表征 HP-HAP 分子结构,扫描范围 4000~400 cm^{-1} ;利用 D8 Advanced X 射线粉末衍射仪(德国 Brooke AXS 公司)进行 HP-HAP 结晶结构测试,扫描速度 2 (°)/min,扫描范围 10°~70°;采用 Vltra55 扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss SMT 公司)观察 HP-HAP 表面形貌;利用 3H-2000PS1 型静态容量法比表面及孔径分析仪(贝士德仪器科技(北京)有限公司)测定 HP-HAP 的 BET 比表面积和 BJH 孔径分布。

1.2.3 HP-HAP 吸附评价

将 12 g/L HP-HAP 加入 50 mL 已知浓度 Sb 溶液中,通过氢氧化钠溶液和稀盐酸溶液调节 pH 值,以 250 r/min 搅拌吸附 60 min,吸附完成后取 2 mL 上清液离心,采用 ICP 测定剩余 Sb 含量并计算吸附效率。 $L_9(3^4)$ 正交实验设计如表 1 所示,以 Sb 吸附效率为标准评价 HP-HAP 吸附去除水溶液中 Sb 效果。

表 1 HP-HAP 吸附水溶液中 Sb $L_9(3^4)$ 正交实验因素水平表

因素	水平		
	1	2	3
A: Sb 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1	2	3
B: HP-HAP 用量/g	0.2	0.4	0.6
C: pH 值	4	7	10
D: 吸附时间/min	20	40	60

2 结果与讨论

2.1 制备工艺对 HP-HAP 吸附水溶液中 Sb 效率的影响

HAP 产品的应用领域取决于其结构、形貌和组成,不同用途的 HAP 制备工艺存在差异^[18]。图 1 为不同制备工艺条件对 HP-HAP 吸附水溶液中 Sb

吸附效率的影响。钙磷摩尔比主要通过溶液酸碱度的变化影响 HP-HAP 的生成,随着钙磷摩尔比增大,HP-HAP 对 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)的吸附效率呈先增大、后逐渐降低趋势;当钙磷摩尔比为 1.5 时,HP-HAP 对 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)的吸附效率均最高,分别达到 94.3%和 73.6%(图 1(a))。由在图 1(b)一(c)中,在形成 HP-HAP 的晶体阶段,反应温度与时间的变化主要影响 HP-HAP 颗粒大小^[19];随着反应温度升高,HP-HAP 吸附效率先升高后降低,在 35 ℃时,HP-HAP 对 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)吸附效率分别达到最大值 94.8%和 74.6%。陈化时间对 HP-HAP 吸附效率的影响如图 1(d)所示,图 1(d)表明:陈化阶段即为 HP-HAP 晶粒的成长阶段,随着陈化时间延长,HP-HAP 晶粒逐渐成长,吸

附效率逐渐增大,6 h 时达到最大吸附效率,HP-HAP 晶粒已形成;当陈化时间过长时,HP-HAP 晶粒生长过大,比表面积逐渐下降,吸附效率开始下降。图 1(e)结果表明:伴随煅烧温度升高,HP-HAP 吸附效率持续降低,在 200 ℃以下,HP-HAP 吸附效率处于较高水平,未经煅烧的 HP-HAP 对 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)的吸附效率均最大,分别达到 95.7%和 75.0%;随着煅烧温度升至 400 ℃以上,吸附效率急剧下降,其原因可能是由于温度过高导致 HP-HAP 分解,吸附效率降低^[20]。以上结果表明,HP-HAP 最佳制备工艺为:钙磷摩尔比 1.5、反应温度 35 ℃、反应时间 1 h 和陈化时间 6 h,在此工艺条件下制备的 HP-HAP 产品对水溶液中 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)的吸附效率分别可达 95.7%和 74.4%。

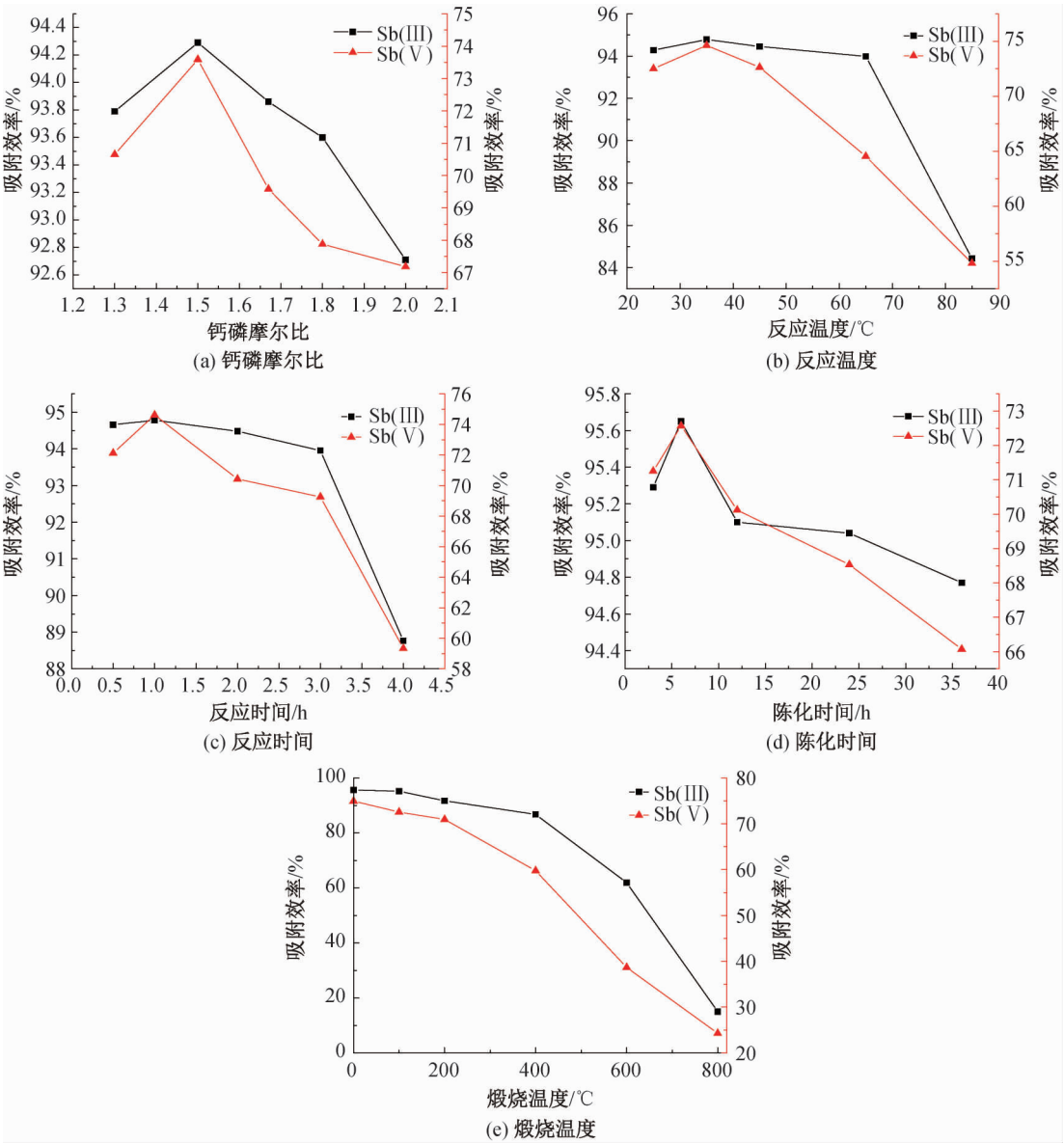


图 1 不同制备工艺条件对 HP-HAP 吸附水溶液中 Sb 效率的影响

2.2 HP-HAP 结构分析

2.2.1 HP-HAP 化学结构分析

图2为HAP和HP-HAP产品的FTIR谱图。由图2可知,560~630 cm⁻¹和1000~1200 cm⁻¹是PO₄³⁻的特征吸收峰,同时在3439 cm⁻¹处吸收峰可以确定羟基存在,1640 cm⁻¹是自由水的特征峰^[21],可以判定2个样品均具备HAP化学结构;HP-HAP的羟基峰面积明显大于HAP,说明HP-HAP较HAP表面具有更多的羟基,表面活性基团增多,对HP-HAP产品捕获和吸附水溶液中Sb更为有利。

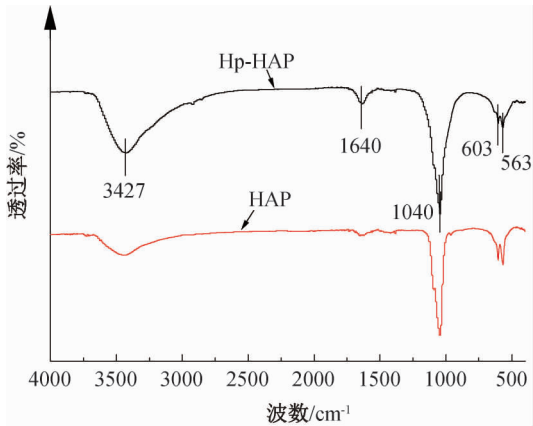


图2 HAP和HP-HAP产品的FTIR谱图

2.2.2 HP-HAP 晶体结构分析

HP-HAP产品的XRD谱图如图3所示。使用Jad 5.0软件,与HAP标准XRD卡片(JCPDS:09-0423)进行对比,主要衍射峰 $2\theta = 25.8^\circ$ 、 28.6° 、 31.7° 、 32.0° 、 32.9° 、 39.8° 、 46.7° 、 49.5° 和 53.2° 分别对应HAP六角形结构的(002)、(102)、(211)、(112)、(112)、(300)、(130)、(222)、(213)和(004)晶面,表明产物为HAP晶体^[22]。同时,衍射峰变宽表明HAP晶格发生轻微形变,结晶度相对降低。除主要衍射峰外,几乎无其他衍射峰出现,说明HP-HAP产品纯度较高。

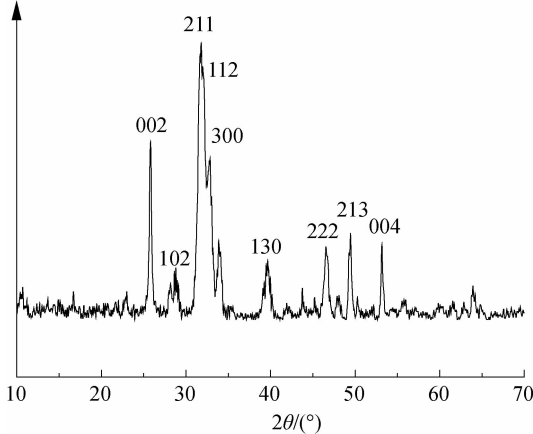


图3 HP-HAP产品的XRD谱图

2.2.3 HP-HAP 表观形貌分析

图4为HP-HAP产品的FESEM照片。HP-HAP的表观形貌为不规则多边形,样品未进行煅烧,结晶度低,形成的六方晶型不完美有关^[20]。晶体表面粗糙,比表面积增大,能够暴露更多吸附位点,有利于HP-HAP捕获和吸附水溶液中的Sb(图4(a))。图4(b)显示,HP-HAP纳米粒子有轻微团聚,其原因是样品未进行煅烧,造成了HP-HAP的纳米粒子有一定团聚性^[23]。

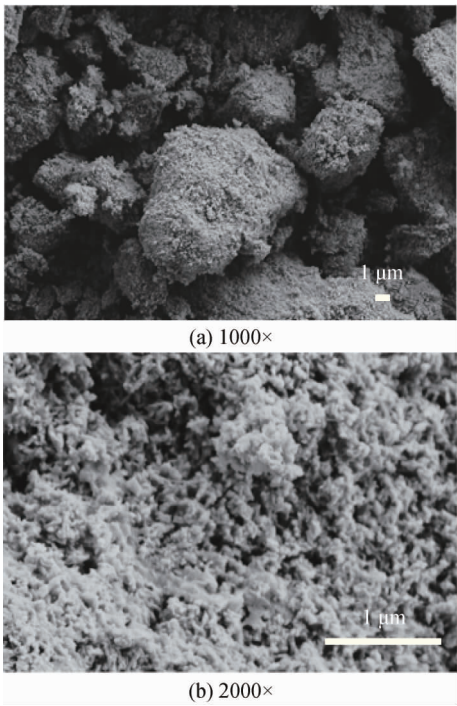


图4 HP-HAP的FESEM图谱

2.2.4 HP-HAP 比表面积分析

比表面积和孔隙结构是决定材料吸附性能的重要因素^[24]。为了准确表征样品的比表面积和孔隙结构,采用BSD-PS1型比表面积及孔径分析仪对HP-HAP产品进行N₂吸附-脱附检测。图5为HP-HAP的N₂吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。根据IUPAC分类,N₂吸附-脱附曲线属于IV型和H3型回滞环,说明样品中存在中孔,由于H3型回滞环在相对压力较高时的吸附量没有限制,HP-HAP的空隙结构主要是以颗粒聚集产生的裂孔(图5(a))。孔径在2.0~117.0 nm区间范围内,平均孔直径为20.4 nm,粒径为665.4 nm,BET比表面积为98.4 m²/g,Langmuir法比表面积为158.1 m²/g,高于HAP(图5(b))。因此,制备的HP-HAP产品较HAP具有更大的比表面积、中空结构及纳米级尺寸,利于其对水体中Sb的吸附捕捉。

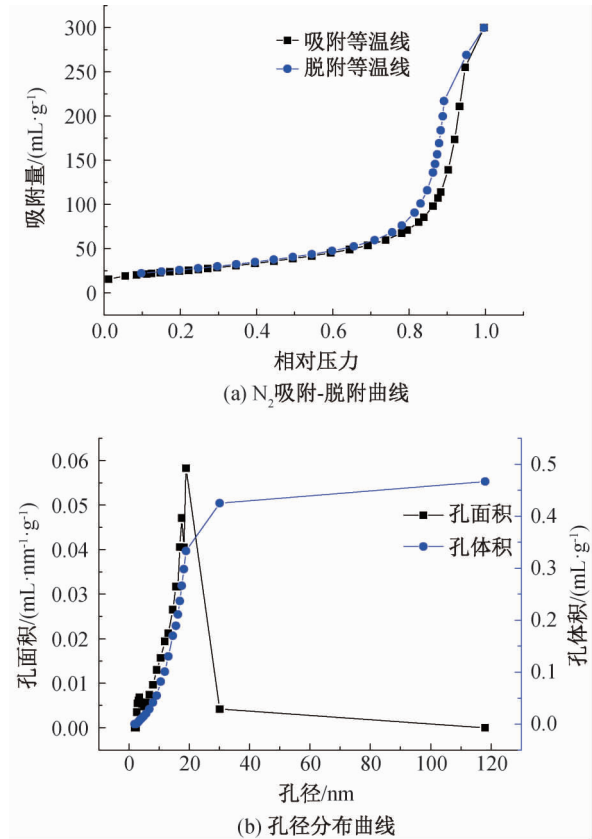


图 5 HP-HAP 的比表面积及孔径分析图谱

2.3 HP-HAP 吸附性能评价

2.3.1 HP-HAP 吸附 Sb(Ⅲ)性能评价

对 HP-HAP 产品进行水溶液中 Sb(Ⅲ)吸附实验,评价其对 Sb(Ⅲ)的吸附性能。以 Sb 质量浓度、pH 值、HAP 用量和吸附时间为影响因素,Sb(Ⅲ)吸附效率为评价指标,设计 $L_9(3^4)$ 正交实验优化其吸附性能,结果和极差分析如表 2 和 3 所示。由表 2—3 可知,影响因素对吸附效率的影响强弱主次顺序为:B、A、C 和 D,HP-HAP 用量对 Sb(Ⅲ)吸附效率影响最大;HP-HAP 吸附水溶液中 Sb(Ⅲ)的最佳工艺为 $A_3B_3C_2D_3$,即 Sb 质量浓度 3 mg/L、HP-HAP 用量 0.6 g、pH 值 7、吸附时间 60 min;采用该最佳工艺进行 3 组平行吸附实验,Sb(Ⅲ)的吸附效率分别为 98.1%、97.8%和 97.9%,平均 Sb(Ⅲ)吸附效率为 97.9%,HP-HAP 对水溶液中 Sb(Ⅲ)的吸附性能稳定。

2.3.2 HP-HAP 吸附 Sb(V)性能评价

对 HP-HAP 产品进行水溶液中 Sb(V)吸附实验,评价其对 Sb(V)的吸附性能。以 Sb 质量浓度、pH 值、HAP 用量和吸附时间为影响因素,Sb(Ⅲ)吸附效率为评价指标,正交实验结果和极差分析如表 4 和 5 所示。表 4 和表 5 结果显示:影响因素对

表 2 HP-HAP 吸附水溶液中 Sb(Ⅲ)正交实验设计及结果

实验	因素 A: Sb 质量浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	因素 B: HP-HAP 用 量/g	因素 C: pH 值	因素 D: 吸附时 间/min	吸附效 率/%
1	1	0.2	4	20	84.99
2	1	0.4	7	60	91.05
3	1	0.6	10	40	91.85
4	2	0.2	7	60	88.24
5	2	0.4	10	20	91.26
6	2	0.6	4	40	95.15
7	3	0.2	10	40	86.27
8	3	0.4	4	60	94.45
9	3	0.6	7	20	95.89

表 3 HP-HAP 吸附水溶液中 Sb(Ⅲ)正交实验极差分析结果

极差因素	A	B	C	D
K_1	89.297	86.500	91.530	90.833
K_2	91.670	92.373	91.727	90.823
K_3	92.203	94.297	89.913	91.513
R	2.906	7.797	1.814	0.690
影响因素主次顺序 B>A>C>D				
优化组合	A_3	B_3	C_2	D_3
$A_3B_3C_2D_3$				

吸附效率的影响强弱主次顺序为:C、B、D 和 A,pH 值对 Sb(V)吸附效率影响最大;HP-HAP 吸附水溶液中 Sb(V)的最佳工艺为 $A_3B_3C_1D_2$,即 Sb 质量浓度 3 mg/L、HP-HAP 用量 0.6 g、pH 值 4、吸附时间 40 min。采用该最佳工艺进行 3 组平行吸附实验,Sb(V)的吸附效率分别为 81.7%、80.6%和 81.1%,平均 Sb(V)吸附效率为 81.1%,HP-HAP 对水溶液中 Sb(V)的吸附性能稳定。

表 4 HP-HAP 吸附水溶液中 Sb(V)正交实验设计及结果

实验	因素 A: Sb 质量浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	因素 B: HP-HAP 用 量/g	因素 C: pH 值	因素 D: 吸附时 间/min	吸附效 率/%
1	1	0.2	4	20	37.39
2	1	0.4	7	60	58.20
3	1	0.6	10	40	42.78
4	2	0.2	7	60	38.54
5	2	0.4	10	20	28.00
6	2	0.6	4	40	78.45
7	3	0.2	10	40	23.98
8	3	0.4	4	60	68.34
9	3	0.6	7	20	60.44

3 结 论

本文通过优化制备工艺,得到活性基团多、比表面积大的 HP-HAP,并对其进行了 FTIR、XRD、

表 5 HP-HAP 吸附水溶液中 Sb(V)正交实验极差分析结果

极差因素	A	B	C	D
K_1	46.123	33.303	61.393	41.943
K_2	48.330	51.513	52.393	53.543
K_3	50.920	60.557	31.587	49.887
R	4.797	27.254	29.806	11.600
影响因素主次顺序	$C>B>D>A$			
优化组合	A_3	B_3	C_1	D_2
	$A_3B_3C_1D_2$			

FESEM 和 BET 分析表征,评价其对水溶液中 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)的吸附性能,得出以下主要结论:

a)HP-HAP 的最佳制备工艺:钙磷摩尔比 1.5、反应温度 35℃、反应时间 1 h、陈化时间 6 h,在此工艺条件下制备的 HP-HAP 产品对水溶液中 Sb(Ⅲ)和 Sb(V)的吸附效率分别可达 95.7%和 74.4%。

b)未经煅烧的 HP-HAP 结晶度低,纳米粒子有一定团聚性,具有较大的比表面积、中空结构和纳米级尺寸,有利于其对水体中 Sb 的吸附捕捉。

c)HP-HAP 吸附水溶液中 Sb(Ⅲ)最佳工艺:Sb 质量浓度 3 mg/L、HP-HAP 用量 0.6 g、pH 值 7、吸附时间 60 min,在此工艺条件下平均 Sb(Ⅲ)吸附效率可达 97.9%。

d)HP-HAP 吸附水溶液中 Sb(V)最佳工艺:Sb 质量浓度 3 mg/L、HP-HAP 用量 0.6 g、pH 值 4、吸附时间 40 min,在此工艺条件下平均 Sb(V)吸附效率可达 81.1%。

参考文献:

[1] Abdelbasir S M, Shalan A E. An overview of nanomaterials for industrial wastewater treatment[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019,36(8): 1209-1225.

[2] Shindhal T, Rakholiya P, Varjani S, et al. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater [J]. Bioengineered, 2021,12(1): 70-87.

[3] Huang Y Y, Zhou B H, Han R R, et al. China's industrial gray water footprint assessment and implications for investment in industrial wastewater treatment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020,27(7): 7188-7198.

[4] Gunes Y, Barut F, Kaykioglu G, et al. Comparison of ozonation, adsorption and air stripping process for ammonia nitrogen removal from real textile wastewater [J]. Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences-

sigma Muhendislik Ve Fen Bilimlerl Dergisi, 2020, 38 (3): 1179-1189.

[5] Saxena A, Gupta S. Bioefficacies of microbes for mitigation of azo dyes in textile industry effluent: A review[J]. Bioresources, 2020,15(4):9858-9881.

[6] Berkessa Y W, Lang Q L, Yan B H, et al. Anion exchange membrane organic fouling and mitigation in salt valorization process from high salinity textile wastewater by bipolar membrane electrodialysis [J]. Desalination, 2019,465: 94-103.

[7] Liu H B, Ying Q Y, Li C Y, et al. Enhanced removal of antimony in dyeing wastewater by mixing Fe₃O₄ with manganese sand filter material[J]. Water Environment Research, 2020,92(8): 1208-1213.

[8] Bai Y, Wu F, Gong Y Y. Oxidation and adsorption of antimony(III) from surface water using novel Al₂O₃-supported Fe-Mn binary oxide nanoparticles: effectiveness, dynamic quantitative mechanisms, and life cycle analysis [J]. Environmental Science-Nano, 2020,7(10): 3047-3061.

[9] Ren S C, Ai Y J, Zhang X Y, et al. Recycling antimony (III) by magnetic carbon nanospheres: Turning waste to recoverable catalytic for synthesis of esters and triazoles [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020,8 (1): 469-477.

[10] Wang N N, Deng N R, Qiu Y Y, et al. Efficient removal of antimony with natural secondary iron minerals: Effect of structural properties and sorption mechanism [J]. Environmental Chemistry, 2020, 17 (2): 332-344.

[11] 许锴,王郑,王子杰. 水中重金属污染物锑的去除及回用技术研究进展[J]. 应用化工, 2019,48(7): 1700-1705.

[12] Long X J, Wang X, Guo X J, et al. A review of removal technology for antimony in aqueous solution [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020,32(4): 198-204.

[13] 兰馨,郭帅庭,李彬. 吸附法处理水中重金属的解吸附研究进展[J]. 山东化工, 2020,49(10): 81-82.

[14] Wang M L, Wu S J, Guo J N, et al. Immobilization of cadmium by hydroxyapatite converted from microbial precipitated calcite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,366: 684-693.

[15] Zheng Y, Zhang J M. Experimental study on the adsorption of dissolved heavy metals by nano-hydroxyapatite [J]. Water Science and Technology, 2020,82(9): 1825-1832.

[16] Jinsu K, Nonni S S, Kuk C. Removal of Sr²⁺ using high-surface-area hydroxyapatite synthesized by non-

additive in-situ precipitation [J]. Journal of Environmental Management, 2019,231: 788-794.

[17] Fernane F, Boudia S, Aiouache F. Removal Cu (II) and Ni (II) by natural and synthetic hydroxyapatites: A comparative study [J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(13): 2856-2862.

[18] Safarzadeh M, Ramesha S, Tan, et al. Sintering behaviour of carbonated hydroxyapatite prepared at different carbonate and phosphate ratios
Comportamiento de sinterización de hidroxiapatita carbonatada preparada en diferentes proporciones de carbonato y fosfato[J]. Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio, 2020,59(2): 73-80.

[19] 胡家朋. 羟基磷灰石复合改性材料的制备及其除氟性能研究[D]. 南昌：南昌大学. 2016： 32-36.

[20] 邹红. 镁掺杂改性羟基磷灰石的制备及其对重金属吸附行为的研究[D]. 徐州：中国矿业大学，2017： 5-27.

[21] Long Y C, Jiang J, Hu J, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydroxyapatite/carbon composite: Preparation and adsorption behavior [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019,577: 471-479.

[22] Ghedjemis A, Benouadah A, Fenineche N, et al. Preparation of hydroxyapatite from dromedary bone by heat treatment [J]. International Journal of Environmental Research, 2019,13(4): 547-555.

[23] 张美华. 羟基磷灰石的制备及其对有机物吸附行为的研究[D]. 济南：济南大学，2012： 9-44.

[24] Zhang G X, Liu Y Y, Zheng S L, et al. Adsorption of volatile organic compounds onto natural porous minerals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 364: 317-324.

(责任编辑:廖乾生)