

纳米 TiO_2 去除氟离子的性能

杨丽君 刘雪岩 姜鑫 李莹 常怀春 张蕾*

(辽宁大学化学学院 沈阳 110036)

摘要 研究了锐钛型纳米 TiO_2 吸附剂对氟离子的吸附行为,考察了吸附平衡时间、温度、溶液的 pH 值等因素对吸附过程的影响。结果表明,纳米 TiO_2 对氟离子的吸附在 2.0 min 基本达到平衡,在 pH 值 2.0 ~ 10.0 范围内,吸附率大于 97%;吸附的氟离子可用 0.1 mol/L NaOH 溶液洗脱,3.0 min 基本达到解析平衡,解析率能达到 96%;该吸附过程符合准二级反应动力学模型,其反应的表现活化能(E_a)为 6.85 kJ/mol;颗粒内扩散过程为吸附控制步骤,但不是唯一的控制步骤,同时还受液膜扩散的影响;吸附过程符合 Langmuir、D-R 等温模型,常温下纳米 TiO_2 对氟离子的平均吸附能为 4.26 kJ/mol。吸附反应的 $\Delta G^0 < 0$, 焓变 $\Delta H^0 > 0$, 说明该吸附过程是自发的吸热反应。共存阴离子 HCO_3^- 和 PO_4^{3-} 对氟离子的吸附有影响。纳米 TiO_2 在动态和静态吸附实验中的除氟效果相近。

关键词 氟离子, 纳米 TiO_2 , 吸附, 动力学, 热力学

中图分类号: O613.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)11-1278-08

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00555

氟是人体维持骨骼正常发育必不可少的成分,是人体必需的微量元素之一,适量摄入对预防儿童龋齿是有益的。但长期饮用高氟水则可导致氟斑牙,严重者可导致骨骼变形、疼痛、关节僵硬、行走困难,以致瘫痪等。目前,我国西北干旱地区,约有七千万人饮用含氟量超标的水,导致不同程度的氟中毒。工业上含氟矿石开采、金属冶炼、铝加工、焦炭、玻璃、电子、电镀等行业排放的废水中常含有高浓度的氟化物,造成环境污染。国内外处理含氟废水的方法有多种,常用方法主要有沉淀法^[1]、混凝法^[2]、电凝聚法^[3]、离子交换法^[4]、电渗析法^[5]、反渗透法^[6]和吸附法等^[7]。其中沉淀法所用药剂的投加量大,且不能被有效利用,处理后的废水很难达到国家标准;混凝法 pH 值要求高,受阴离子影响大,去除氟不稳定;离子交换法能同时去除所有的共存阴离子,但再生费用大;电渗析法与反渗透法处理成本高,除氟的同时也除掉部分对人体有益的矿物质;吸附法由于操作方便、处理成本低、处理效果好,已成为氟离子去除的主要方法之一。目前,常用的吸附剂有活性氧化铝^[8]、活性炭^[9]、氧化钛等。其中,氧化铝是应用最多的除氟吸附剂^[10-12],并受到了广泛地关注。然而,近年来,也有文献报道采用氧化钛吸附剂去除水溶液中的氟离子。季桂娟、于桂生等^[13-14]使用硫酸酸化后的氧化钛与砾石混合进行吸附氟离子研究,氟离子的去除率达到 90% 以上;周新革等^[15]采用水热法制备的介孔 TiO_2 去除氟表现出良好的去除效率,在 10 ~ 15 min 内除氟率达 90%,达到饮用水的水质要求。本文采用纳米 TiO_2 除氟,该方法操作简单,除氟率高,吸附速率快,经济适用。利用静态法确定了纳米 TiO_2 去除氟的最佳吸附条件,探讨了吸附机理,系统地研究了纳米 TiO_2 吸附氟的动力学与热力学行为,确定了吸附动力学和热力学参数,给出吸附模型,为有效除氟提供理论基础;考察了体系中共存阴、阳离子、溶液离子强度、吸附剂的再生与重复利用等对除氟的影响,并将该方法用于实际水样的除氟,获得满意结果,为实际有效地去除氟提供了应用基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

PXJ-1B 型精密毫伏 pH 离子活度计(江苏电分析仪器厂),PF-1C(201) 氟电极(江苏电分析仪器

2011-12-16 收稿,2012-02-21 修回

国家自然科学基金(51178212)、辽宁省自然科学基金(201102082)资助项目

通讯联系人:张蕾,教授; Tel: 024-62207816; Fax: 024-62202380; E-mail: zhanglei63@126.com; 研究方向:功能材料在稀贵金属分离富集中的应用;环境污染物分析、监控及去除研究;环境友好材料制备技术及其应用

厂),232 型参比电极(上海精密科学仪器有限公司),SH-2 型电磁搅拌器(北京金北德工贸有限公司),pHS-3C 型精密 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)。

主要试剂:NaCl、Na₃C₆H₅O₇·2H₂O(柠檬酸钠)、CH₃COOH、NaF、HCl、NaOH 及其它试剂均为分析纯(购于国药集团化学试剂有限公司),实验用水为二次蒸馏水。纳米 TiO₂ 吸附剂(购于舟山明日纳米材料有限公司):锐钛矿型,粒径 10~20 nm,比表面积(210±10) m²/g。

氟标准溶液:在塑料容量瓶中,用 NaF(110 ℃ 烘干 1~2 h)配制成 10 mg/L 的氟离子储备液,分取上述适量溶液并用水稀释配成氟的标准溶液。

总离子强度调节缓冲溶液(简称为 TISAB):称取 NaCl 58 g 和 Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 12 g,将其溶于 800 mL 二次蒸馏水中,加 57 mL CH₃COOH,用 500 g/L NaOH 调节 pH 值至 5.0~5.5,稀释至 1000 mL。

1.2 氟的测量方法

准确移取一定量的氟离子标准溶液,于 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 总离子强度调节缓冲溶液,用水稀释至刻度,摇匀。移入 100 mL 聚乙烯杯中,用氟离子选择性电极进行测量。

1.3 氟的吸附方法

取 10 mL 一定浓度氟标准溶液于 50 mL 聚乙烯烧杯中,分别加入一定量纳米 TiO₂。吸附 10 min,离心(4000 r/min),移取上层清液,按照氟的测定方法,用氟离子选择电极测定氟离子浓度,计算氟的含量和吸附率;再用少量的二次水冲洗纳米 TiO₂,用 3 mL 的 0.1 mol/L NaOH 洗脱吸附的氟离子,测定洗脱液的氟离子浓度,计算氟离子的回收率。

1.4 动力学与热力学实验

分别在 273、298 和 323 K 条件下,称取 0.08 g 纳米 TiO₂ 于一系列 50 mL 聚乙烯烧杯中,分别加入 10 mL 一定浓度的 F⁻ 溶液于烧杯中,进行吸附实验,在不同时间下测溶液中吸附质的浓度,计算吸附量,应用不同动力学模型对实验结果进行分析,判断动力学反应级数及扩散机理。

在同样条件下,取不同浓度的氟离子溶液,吸附 10 min 后测定吸附平衡时吸附质的浓度,计算吸附量,考察纳米 TiO₂ 吸附 F⁻ 的热力学行为。

2 结果与讨论

2.1 酸度的影响

在含 10~50 mg/L 氟离子溶液中,分别加入 0.08 g 纳米 TiO₂,考察 pH 值对纳米 TiO₂ 吸附氟离子的影响,结果见图 1。溶液氟离子浓度低于 30 mg/L 时,纳米 TiO₂ 对氟离子的吸附率在 90% 以上;溶液氟离子浓度为 10 mg/L,在 pH 值 2.0~10.0 范围内,纳米 TiO₂ 对氟离子的吸附率达到 97% 以上,当 pH<2.0 或 pH>10.0 时,纳米 TiO₂ 对氟离子的吸附率明显降低。

氟离子在溶液中的存在形态与溶液 pH 值密切相关,氟在水溶液中的存在形态随溶液的 pH 值而变化^[16],而离子的存在形态不同,吸附剂对其吸附能力也不同。在 pH 值 1.0~3.18 范围内,氟主要以 HF 形态存在,而 HF₂⁻ 的存在形式除与酸度有关外,还与溶液中所含氟离子浓度有关。氟离子浓度增大,HF₂⁻ 所占比例随之而增大,如果氟离子浓度低于 10 mg/L 时,HF₂⁻ 所占的分数小于 0.5%。因此,在实际水溶液中,氟离子主要是以 HF 和 F⁻ 存在,HF₂⁻ 的量甚微;当 pH>3.18 时,氟主要以 F⁻ 形态存在。

纳米 TiO₂ 对 F⁻ 的吸附机理主要是靠静电吸附,吸附剂表面所带的电荷随溶液的 pH 值而变化,当溶液 pH<pH_{IEP}(pH_{IEP}=6.8)时,在悬浮液中纳米 TiO₂ 表面带正电荷,吸附剂主要是以≡TiOH₂⁺(surf) 形

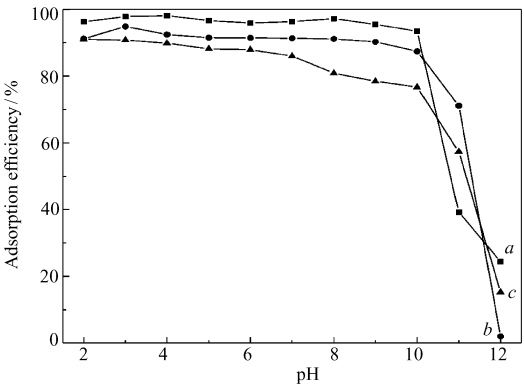


图 1 pH 值对纳米 TiO₂ 吸附氟离子的影响

Fig.1 Effect of pH on the adsorption efficiency of F⁻ on nano-TiO₂

$\rho(\text{initial F}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$: a. 10; b. 30; c. 50

式存在;当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$ 时,纳米 TiO_2 主要是以 $\equiv\text{TiO}^-_{(\text{surf})}$ 形式存在^[17],因此,在 pH 值 3.0 ~ 7.0 范围内, $\equiv\text{TiOH}^+_{2(\text{surf})}$ 与 F^- 由于静电引力作用,使得纳米 TiO_2 对氟离子有较高的吸附效率,当溶液 pH 值较高时, TiO_2 与 F^- 静电排斥力作用,导致纳米 TiO_2 吸附率下降。

2.2 吸附剂的再生

选择 NaOH 作为洗脱剂,考察不同浓度的氢氧化钠(0.1、0.5、1.0 和 2.0 mol/L)对氟离子的洗脱效果,实验发现,3.0 mL 0.1 mol/L NaOH 洗脱效果最好,洗脱率达到 96%。

同时也研究了吸附剂的再生及循环使用,用 0.1 mol/L HCl 处理使用过的吸附剂,再用水将其洗至中性,烘干、研磨、焙烧再利用。考察吸附剂循环使用次数,7 次循环使用后吸附率可达到 87%,实验结果见图 2。

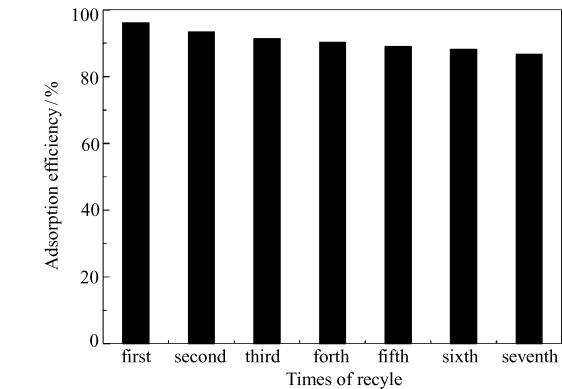


图 2 循环次数对纳米 TiO_2 吸附氟离子的影响

Fig. 2 Effect of recycle times on the adsorption efficiency of F^- on nano TiO_2

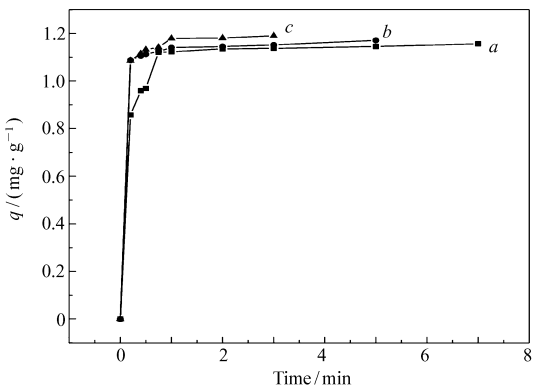


图 3 不同温度下吸附时间对纳米 TiO_2 吸附氟的影响

Fig. 3 Effect of adsorption time on the adsorption of F^- on nano- TiO_2 at different temperatures

Initial F^- 10 mg/L; T/K : a. 273; b. 298; c. 323

2.3 吸附动力学

在 273、298 和 323 K 条件下,取初始浓度为 10 mg/L F^- 溶液 10 mL,调溶液 pH 值为 6.0,加入 0.08 g 纳米 TiO_2 ,以时间 t 对吸附量 q_t 作图,得到纳米 TiO_2 对氟离子的吸附量与吸附时间的关系曲线,如图 3 所示。吸附量随时间的增长而增加,吸附在 2.0 min 基本达到平衡。

将以上实验数据分别用 Lagergren 准一级动力学方程和 Ho 准二级动力学方程进行拟合,考察了 TiO_2 在不同温度下的动力学模型,结果见表 1。从表 1 可看出,动力学实验数据与二级反应动力学模型有较好的拟合($r \geq 0.999$)。

表 1 不同温度下纳米 TiO_2 吸附氟的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for F^- adsorption on nano- TiO_2 at the different temperatures

T/K	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	k_1/min^{-1}	$q_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r
273	1.37	2.97	0.887	13.04	1.16	0.999
298	2.13	3.20	0.884	28.40	1.17	0.999
323	3.47	2.35	0.917	29.95	1.20	0.999

Data indicate that model parameters are statistically significant(t -test) at 95% confidence level.

阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式常用于对反应活化能的求解,根据不同温度下吸附动力学实验数据,可求得纳米 TiO_2 吸附氟离子的活化能 E_a 为 6.85 kJ/mol。

离子的扩散是吸附的重要步骤,研究离子的扩散机理有助于理解扩散过程对吸附速度的影响。氟离子在吸附剂的扩散过程可用 Weber-Morris 模型来描述^[18],方程式如下:

$$q_t = K_d t^{1/2} + I \tag{1}$$

式中, K_d 为内部扩散速度常数($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$); I 表示与边界层厚度有关的常数, I 值越大,边界层对

吸附的影响越大^[19-20]。将 Weber-Morris 模型数据进行分段线性拟合,拟合曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出,Weber-Morris 模型曲线的 2 段线性拟合情况较好,计算结果见表 2,初始段斜率较大部分和第二段直线部分分别代表膜扩散阶段(K_1)和颗粒内部扩散(K_d)阶段^[21]。

表 2 纳米 TiO₂吸附氟的 Weber-Morris 曲线参数
Table 2 Calculated parameters for F⁻ adsorption on nano-TiO₂

T/K	Initial linear portion			Second linear portion		
	$K_1/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2})$	I_1	r_1	$K_d/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2})$	I_2	r_2
273	0.520 8	0.625 3	0.970	0.018 9	1.105 1	0.984
298	0.092 3	1.046 5	0.997	0.024 9	1.112 4	0.967
323	0.159 7	1.014 0	0.983	0.013 7	1.164 3	0.892

从表 2 可看出, K_d 随温度升高呈先增加后减小的趋势。这是因为吸附过程中 TiO₂纳米粒子易形成集聚体。吸附开始时,F⁻在纳米聚集体表面迅速被吸附,吸附速度加快;F⁻被内部的纳米粒子吸附时,由于进入聚集体内部的扩散阻力大,粒子内部扩散速度变慢,则成为整个吸附过程的控制步骤。在当表面饱和和吸附后(或接近表面饱和吸附),内部扩散速度常数 K_d 随温度下降,说明 F⁻在纳米聚集体上的吸附是物理吸附。F⁻和纳米粒子间作用力(吸附力是 Van der Waals 力)随温度升高而有所降低。

扩散模型拟合直线并不经过原点,说明纳米 TiO₂吸附 F⁻机理比较复杂,粒子内部扩散过程除吸附过程的控制步骤外,吸附剂周围液相边界层向粒子表面的扩散过程亦不可以忽略。

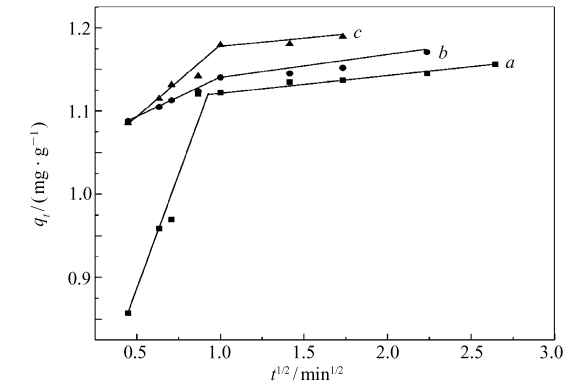


图 4 纳米 TiO₂吸附氟的 Weber-Morris 曲线

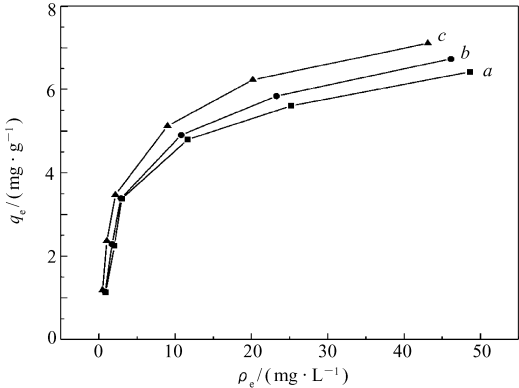


图 5 不同温度下纳米 TiO₂对氟的吸附等温线

Fig.4 Weber-Morris plots for kinetic modeling of F⁻ adsorption on nano-TiO₂
Fig.5 Isotherm of F⁻ adsorption on nano-TiO₂ at different temperatures

Initial F⁻:10 mg/L; T/K :a. 273; b. 298; c. 323
 T/K :a. 273; b. 298; c. 323

2.4 吸附热力学

在 273、298 和 323 K 条件下,取初始浓度为 10 ~ 100 mg/L F⁻溶液 10 mL,调溶液 pH 值为 6.0,加入 0.08 g 纳米 TiO₂,吸附 10 min 后测定吸附平衡时吸附质的浓度,以吸附平衡浓度 ρ_e 对吸附量 q_e 作图,吸附等温线见图 5。

将实验数据分别用 Langmuir、Freundlich 和 D-R 吸附等温方程进行拟合。

Langmuir 吸附等温式线性形式为:

$$\rho_e/q_e = \rho_e/q_{\max} + 1/bq_{\max} \tag{2}$$

式中, q_{\max} 为饱和吸附量(mg/g), ρ_e 为 F⁻吸附平衡时的浓度(mg/L), q_e 为吸附平衡时吸附量(mg/g), b 为吸附平衡常数(L/mg)。以 ρ_e/q_e 对 ρ_e 做直线可得 q_{\max} 和 b ,结果见表 3。

Freundlich 吸附等温式线性形式为:

$$\lg q_e = \lg K_F + n_f \lg \rho_e \tag{3}$$

式中, q_e 和 ρ_e 同上, K_F 为 Freundlich 吸附系数, n_f 为吸附常数。 K_F 和 n_f 可以通过以 $\lg q_e$ 对 $\lg \rho_e$ 做直线得到,结果见表 3。

表 3 不同温度下 Langmuir、Freundlich 和 D-R 曲线常数和相关系数

Table 3 Langmuir, Freundlich and D-R isotherm constants and correlation coefficients at different temperatures

T/K	Langmuir			Freundlich			D-R			
	$q_{\max}/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$b/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R_1	$K_F/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	n_f	R_2	$\beta/$ ($\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$)	$q_m/$ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$E/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R_3
273	6.89	0.226 9	0.999	1.60	0.398 7	0.945	3.41×10^{-8}	6 119.99	3.83	0.994
298	7.25	0.232 6	0.999	1.67	0.405 0	0.950	2.76×10^{-8}	6 394.45	4.26	0.996
323	7.48	0.336 8	0.999	2.07	0.369 6	0.960	1.72×10^{-8}	6 637.07	5.38	0.996

D-R 模型的线性形式为:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$$

其中 $\varepsilon = RT\ln (1 + 1/\rho_e)$

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}}$$

式中, E 为平均吸附能(kJ/mol), β 为与吸附能有关的常数, ε 为 Polanyi 势能(kJ), 其余变量同前。以 $\ln q_e$ 对 ε^2 作图, 线性回归可得直线, 结果见表 3。由表 3 可知, 纳米 TiO_2 对 F^- 的吸附符合 Langmuir 和 D-R 模型, 在 $T=298\text{ K}$ 条件下, 纳米 TiO_2 对 F^- 的最大吸附容量为 7.25 mg/g , 平均吸附能 $E=4.26\text{ kJ/mol}$ 。

实验考察了在 273、298 和 323 K 下, 纳米 TiO_2 对不同初始浓度的 F^- 的吸附情况。根据 Clausius-Clapeyron 方程可得^[22-23]:

$$\ln \rho_e = \Delta H^0/RT + D$$

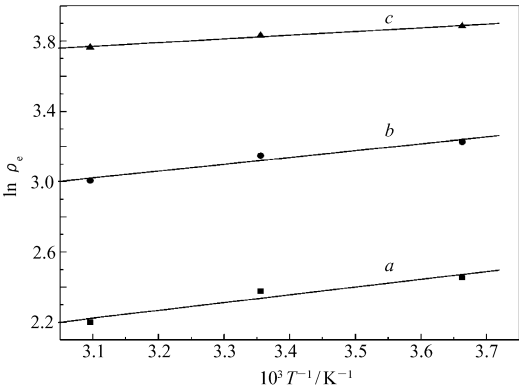


图 6 不同初始浓度下 $\ln \rho_e$ 对 $1/T$ 曲线

Fig. 6 Plot of $\ln \rho_e$ vs $1/T$ for different initial F^- concentrations

ρ (initial F^-)/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$): a. 50; b. 70; c. 100

以 $\ln \rho_e$ 对 $1000/T$ 作图(图 6), 求得标准焐变 ΔH^0 , 根据如下关系计算其它热力学函数, 计算结果列于表 4。

$$K_C = \rho_{Be}/\rho_{Ae}$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_C$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T$$

式中, ρ_{Be} 和 ρ_{Ae} 分别是 F^- 在吸附剂中的平衡浓度(mg/L)和在溶液中的平衡浓度(mg/L), K_C 为平衡常数。

由吸附热力学函数计算值分析: 纳米 TiO_2 吸附 F^- 的吸附是自发过程, $\Delta G^0 < 0$, 且 ΔG^0 的绝对值随着温度的升高而增加, 这与等温吸附线表现出的温度升高, 饱和吸附量增加的实验结果一致。此吸附反应为吸热过程($\Delta H^0 > 0$), 且熵变皆为正值($\Delta S^0 > 0$)^[24]。

表 4 纳米 TiO_2 吸附氟的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for the adsorption of F on nano- TiO_2

T/K	K_c	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
273	3.30	-7.49	3.68	40.90
298	3.64	-9.01	3.68	42.57
323	4.54	-12.20	3.68	49.16

2.5 离子强度的影响

考察了不同浓度的离子强度(0.1 mol/L 和 0.01 mol/L NaCl) 对纳米 TiO_2 吸附 F^- (氟浓度分别为 10 和 50 mg/L) 的影响, 实验结果见图 7。在 pH 值 2.0 ~ 10.0 范围内, 离子强度对于 F^- 的吸附几乎没有影响。这也进一步证明纳米 TiO_2 对氟的吸附机理分析, 纳米 TiO_2 与氟吸附的静电吸引力起主要的作用。

2.6 阴离子对吸附的影响

在含氟水中,有许多 NO₃⁻、PO₄³⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 等阴离子与其共存,在 pH 值 6.0 ~ 7.0 的条件下,F⁻ 的浓度为 10 mg/L,实验考察了浓度范围从 10 ~ 500 mg/L 的不同种类阴离子对去除 F⁻ 的影响,实验结果见图 8。实验发现,PO₄³⁻、HCO₃⁻ 对氟的吸附影响很大,随 HCO₃⁻ 浓度从 10 mg/L 增加至 100 mg/L 时,氟的吸附率从 95% 逐渐降低至 20%; PO₄³⁻ 的影响尤为显著,当 PO₄³⁻ 浓度高于 50 mg/L 时,氟的吸附率仅为 5.3% 左右。NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻ 的存在对氟的吸附影响较小,氟的吸附率达 90% 以上。溶液体系中共存阴离子对 F⁻ 的影响程度与离子表面电荷密度 (Z/r ; charge/radius) 值相关,阴离子表面电荷密度越大,纳米氧化铝对其吸附能力越强,其与 F⁻ 的竞争作用就越强。共存阴离子对氟吸附的影响顺序为 PO₄³⁻ > HCO₃⁻ > SO₄²⁻ > NO₂⁻ > NO₃⁻,这与 Z/r 值顺序相符^[25]。

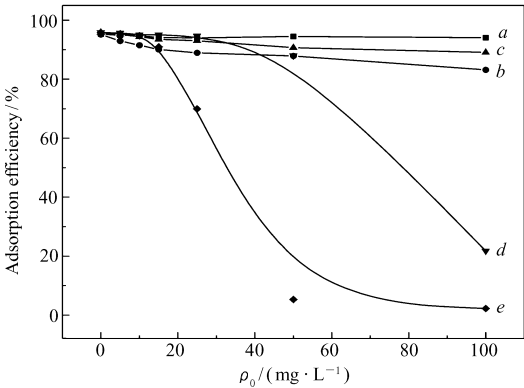


图 8 阴离子对纳米 TiO₂ 吸附 F⁻ 的影响
Fig. 8 Effect of major anions on fluoride adsorption
a. NO₃⁻; b. SO₄²⁻; c. NO₂⁻; d. HCO₃⁻; e. PO₄³⁻

2.7 重金属离子对吸附的影响

工业废水中常有 Zn²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺ 和 Pd²⁺ 等重金属离子与氟共存,在 pH = 6.0、F⁻ 的浓度为 10 mg/L 条件下,考察了浓度从 10 ~ 300 mg/L 的 Zn²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺ 和 Pd²⁺ 重金属离子对吸附氟的影响,实验结果见图 9。实验发现,Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 和 Pd²⁺ 离子的存在对氟的吸附几乎没有影响,氟的吸附率达 94% 以上。

2.8 实际样品分析

采用砂石作为动态实验的填充材料(为避免吸附剂堵塞吸附柱),以纳米 TiO₂ 为吸附剂去除水中的 F⁻。将砂石和纳米 TiO₂ 混合均匀后装入直径 1.1 cm、长 20 cm 的聚四氟乙烯吸附柱中,并分别在柱两端塞入一小团玻璃棉,以免吸附剂流失。在进行吸附实验之前,用 HCl 和二次蒸馏水润洗吸附柱。

进行动态吸附实验:1) 称取 1、3 和 5 g 砂石,分别装入吸附柱中,从柱的上端加入水样,使其以 5 mL/min 的流速流过吸附柱,承接流出液 5 mL,测定 F⁻ 的含量,以计算 F⁻ 的去除率,结果表明,砂石对 F⁻ 基本没有去除能力;2) 5 g 砂石和 0.08 g 纳米 TiO₂ 混合,装入吸附柱中,从柱的上端加入水样,使其以 5 mL/min 的流速流过吸附柱,承接流出液 5 mL,测定 F⁻ 的含量,计算 F⁻ 的去除率。静态吸附:取

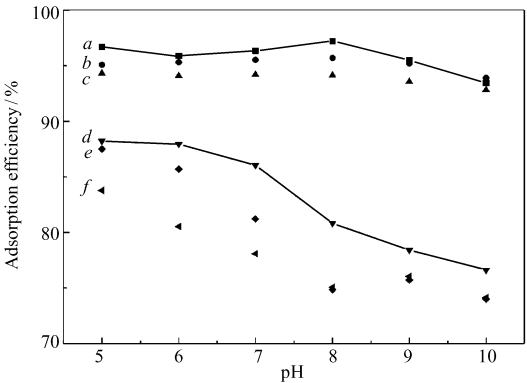


图 7 离子强度对纳米 TiO₂ 吸附氟的影响
Fig. 7 Effect of ionic strength on fluoride adsorption at adsorbent nano-TiO₂

a. initial F⁻ 10 mg/L; b. initial F⁻ 10 mg/L, NaCl 0.01 mol/L;
c. initial F⁻ 10 mg/L, NaCl 0.1 mol/L; d. initial F⁻ 50 mg/L;
e. initial F⁻ 50 mg/L, NaCl 0.01 mol/L; f. initial F⁻ 50 mg/L, NaCl 0.1 mol/L

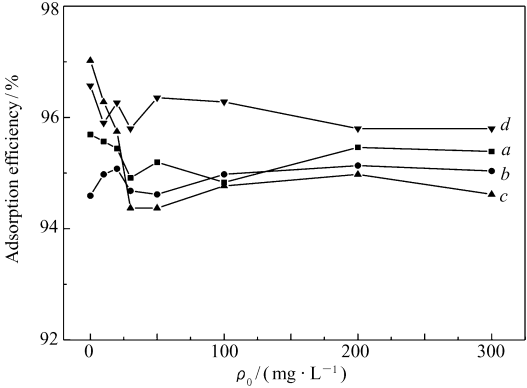


图 9 重金属离子对纳米 TiO₂ 吸附 F⁻ 的影响
Fig. 9 Effect of major heavy metal ions on fluoride adsorption

a. Zn²⁺; b. Cu²⁺; c. Pb²⁺; d. Cd²⁺

0.08 g 纳米 TiO₂加入到 25 mL 的水样中,吸附 10 min 后离心,测定 F⁻的含量,计算 F⁻的去除率。结果见表 5,纳米 TiO₂动态吸附实验和静态吸附实验除氟效果相近。

表 5 静态和动态条件下 F⁻ 的去除率
Table 5 Removal efficiency of F⁻ under dynamic and static states

Sample	$\rho(\text{F}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Static removal efficiency of F ⁻ /%	Dynamic removal efficiency of F ⁻ /%
Tap water	0.48	97.1	96.7
Lake water 1	0.63	96.5	95.9
Lake water 2	0.78	97.4	96.2
Lake water 3	0.56	97.2	96.8

3 结 论

锐钛型纳米 TiO₂对 F⁻ 具有较好的吸附性能,在 pH 值 2.0 ~ 10.0 范围内,F⁻ 可被纳米 TiO₂有效去除,去除率大于 97%。该吸附过程符合准二级反应动力学模型,常温下其反应速率常数(*k*₂)为 28.40 g/(mg·min),反应的活化能(*E*_a)为 6.85 kJ/mol。颗粒内扩散过程是氟吸附速率的控制步骤,但不是唯一的速率控制步骤,吸附速率同时还受液膜扩散过程的影响。纳米 TiO₂对 F⁻ 的吸附符合 Langmuir和 D-R 吸附等温模型,常温下纳米 TiO₂对 F⁻ 的平均吸附能(*E*)为 4.26 kJ/mol。吸附热力学参数分别为:Δ*H*⁰ > 0,Δ*S*⁰ > 0,Δ*G*⁰ < 0,说明该吸附是自发吸热过程。共存阴离子 HCO₃⁻ 和 PO₄³⁻ 对 F⁻ 的吸附有影响;共存的阳离子 Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 等对 F⁻ 的吸附几乎没影响。纳米 TiO₂在动态吸附实验中除氟效果和静态除氟效果相近。

参 考 文 献

[1] Reardon E J, Wang Y X. A Limestone Reactor for Fluoride Removal from Waste Waters[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34** (15):3247-3253.

[2] JIANG Liquan, JI Min, GU Ping. Experimental Study on Removing Fluoride from Wastewater with High Fluoride Concentration by Coagulation Method[J]. *Urban Environ Urban Ecol*, 1998, **11**(4):7-9 (in Chinese).
姜利群,季民,顾平. 化学混凝法处理高浓度含氟废水试验研究[J]. 城市环境与城市生态, 1998, **11**(4):7-9.

[3] Khatibikamal V, Torabian A, Janpoor F, *et al.* Fluoride Removal from Industrial Waste Water Using Electrocoagulation and Its Adsorption Kinetics[J]. *J Hazard Mater*, 2010, **179**(1/3):276-280.

[4] Röllä G, Bowen W H. Surface Adsorption of Fluoride and Ionic Exchange Reactions on Hydroxyapatite[J]. *Acta Odontol Scand*, 1978, **36**(4):219-224.

[5] Amor Z, Bariou B, Mameri N, *et al.* Fluorine Removal from Brackish Water by Electrodialysis[J]. *Desalination*, 2001, **133** (3):215-223.

[6] Arora M, Maheshwari R C, Jain S K, *et al.* Use of Membrane Technology for Potable Water Production[J]. *Desalination*, 2004, **170**(2):105-112.

[7] Biswas K, Gupta K, Ghosh U C. Adsorption of Fluoride by Hydrous Iron (Ⅲ)-Tin (Ⅳ) Bimetal Mixed Oxide from the Aqueous Solutions[J]. *Chem Eng J*, 2009, **149**(1/3):196-206.

[8] Ghorai S, Pant K K. Investigations on the Column Performance of Fluoride Adsorption by Activated Alumina in a Fixed-bed [J]. *Chem Eng J*, 2004, **98**:165-173.

[9] Daifullah A A M, Yakout S M, Elreefy S A. Adsorption of Fluoride in Aqueous Solutions Using KMnO₄-modified Activated Carbon Derived from Steam Pyrolysis of Rice Straw[J]. *J Hazard Mater*, 2007, (147):633-643.

[10] Bahena J L R, Cabrera A R, Valdivieso A L, *et al.* Fluoride Adsorption onto α-Al₂O₃ and Its Effect on the Zeta Potential at the Alumina-aqueous Electrolyte Interface[J]. *Sep Sci Technol*, 2002, **37**(8):1973-1987.

[11] Valdivieso A L, Bahena J L R, Song S, *et al.* Temperature Effect on the Zeta Potential and Fluoride Adsorption at the α-Al₂O₃/Aqueous Solution Interface[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, **298**(1):1-5.

[12] Shimelis B, Zewge F, Chandravanshi B S. Removal of Excess Fluoride from Water by Aluminum Hydroxide[J]. *Bull Chem Soc Ethiop*, 2006, **20**(1):17-34.

[13] JI Guijuan, ZHAO Yongsheng. Study on the Preparation of Active TiO₂ and Its Performance for Remediation of Fluoride Ion Contaminated Groundwater[J]. *J Jilin Univ (Earth Sci Ed)*, 2006, **36**(1):148-152 (in Chinese).
季桂娟,赵勇胜. 活性 TiO₂的制备与去除地下水中氟离子(F⁻)性能的研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, **36**(1):148-152.

- [14] YU Guisheng, BAO Dapeng, KANG Min. Study on Titanic Oxide as a New Fluoride Adsorbent[J]. *J Tianjin Normal Univ* (Nat Sci Ed), 2001, **21**(4):41-43 (in Chinese).
于桂生, 暴大鹏, 康敏. 新型氟离子吸附剂活性二氧化钛除氟的研究[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2001, **21**(4):41-43.
- [15] ZHOU Xinge, ZHAO Siqin, CHANG Shan. Synthesis of Mesoporous TiO_2 and Its Adsorption Ability for Fluoride Ion[J]. *J Funct Mater*, 2010, **41**:76 (in Chinese)
周新革, 赵斯琴, 长山. 介孔 TiO_2 的合成及其对氟离子的吸附性能研究[J]. 功能材料, 2010, **41**:476.
- [16] Tang Y L, Guan X H, Su T Z, et al. Fluoride Adsorption onto Activated Alumina: Modeling the Effects of pH and Some Competing Ions[J]. *Colloid Surf A*, 2009, **337**(1/3):33-38.
- [17] ZHANG Lei, LI Hongmei, HAN Guangxi, et al. Adsorption Behavior and Mechanism of Nano- Al_2O_3 for Ge(IV) [J]. *Chem J Res Chinese Univ*, 2010, **31**(1):135-140 (in Chinese).
张蕾, 李红梅, 韩光喜, 等. 纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 Ge(IV) 的机理及性能[J]. 高等学校化学学报, 2010, **31**(1):135-140.
- [18] Özer A, Akkaya G, Turabik M. The Biosorption of Acid Red 337 and Acid Blue 324 on *Enteromorpha Prolifera*: The Application of Nonlinear Regression Analysis to Dye Biosorption[J]. *Chem Eng J*, 2005, **112**(1/3):181-190.
- [19] Mall I D, Srivastava V C, Agarwal N K, et al. Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses[J]. *Chemosphere*, 2005, **61**(4):492-501.
- [20] Özer A, Akkaya G, Turabik M. Biosorption of Acid Blue 290 (AB 290) and Acid Blue 324 (AB 324) Dyes on *Spirogyra Rhizopus* [J]. *J Hazard Mater*, 2006, **135**(1/3):355-364.
- [21] Shauha M S, Sarwar M I, Qadeer R. Adsorption of Strontium Ions from Aqueous Solution on Pakistani Coal [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2005, **265**(1):73-79.
- [22] Kilislioglu A, Bilgin B. Thermodynamic and Kinetic Investigations of Uranium Adsorption on Amberlite IR-118H Resin [J]. *Appl Radiat Iso*, 2003, **58**(2):155-160.
- [23] Rengaraj S, Kim Y, Joo C K, et al. Removal of Copper from Aqueous Solution by Aminated and Protonated Mesoporous Aluminas: Kinetics and Equilibrium [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, **273**(1):14-21.
- [24] WU Zhijian, LIU Haining, ZHANG Huifang. Research Progress on Mechanisma about the Effect of Ionic Strength on Adsorption [J]. *Environ Chem*, 2010, **29**(6):997-1003 (in Chinese)
吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010, **29**(6):997-1003.
- [25] Zhao X L, Wang J M, Wu F C, et al. Removal of Fluoride from Aqueous Media by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Al}(\text{OH})_3$ Magnetic Nanoparticles [J]. *J Hazard Mater*, 2010, **173**(1/3):102-109.

Properties of Nano- TiO_2 for Removal of Fluoride Ions

YANG Lijun, LIU Xueyan, JIANG Xin, LI Ying, CHANG Huaichun, ZHANG Lei*
(College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract Anatase titanium dioxide nanoparticles were employed for the adsorption of fluoride ions from aqueous solution. The process was studied in details by varying the pH value, adsorption time and temperature. The results showed that equilibrium was reached within 2.0 min at room temperature. The adsorption efficiency was over 97% at pH 2.0 ~ 10.0. Adsorbed fluoride ions were desorbed with 0.1 mol/L NaOH within 3.0 min, while the desorption efficiency could be up to 96%. The kinetic experimental data properly correlate with the second-order kinetic model. The apparent activation energy was calculated to be 6.85 kJ/mol. The overall rate process is mainly controlled by the intraparticle diffusion, while the boundary layer resistance cannot be ignored. The adsorption data could be well interpreted by the Langmuir and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherms. The mean energy of adsorption was 4.26 kJ/mol at room temperature. The results show that $\Delta H^0 > 0$ and $\Delta G^0 < 0$ for the adsorption reaction, indicating that the adsorption process is a spontaneous and endothermic reaction. The co-existed ions such as HCO_3^- and PO_4^{3-} , had greater effects on adsorption of fluoride ions. Removal efficiency of nano- TiO_2 for fluoride ions obtained by dynamic adsorption is close to that obtained by the static adsorption.

Keywords fluorine ions, nano- TiO_2 , adsorption, dynamics, thermodynamics