

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.05.2015112602

王家宏, 毛敏, 尹小龙. 锆改性凹凸棒土对水中氟的吸附热力学与动力学研究[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 1067-1075

WANG Jiahong, MAO Min, YIN Xiaolong. Thermodynamic and kinetic of fluoride adsorption onto zirconium modified attapulgite[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 1067-1075

## 锆改性凹凸棒土对水中氟的吸附热力学与动力学研究\*

王家宏<sup>1,2\*\*</sup> 毛敏<sup>1</sup> 尹小龙<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安, 710021;

2. 陕西科技大学轻工助剂化学与技术省部共建教育部重点实验室, 西安, 710021)

**摘 要** 以锆改性凹凸棒土(Zr-ATP)为吸附剂,研究了其对水中F<sup>-</sup>的吸附、脱附性能,探讨了Zr-ATP对F<sup>-</sup>的吸附热力学和动力学规律.结果表明,随着温度的升高,Zr-ATP对F<sup>-</sup>的吸附量逐渐增加;F<sup>-</sup>在Zr-ATP上的吸附等温线可用Freundlich等温线方程拟合,吸附过程为熵驱动的吸热、熵增的自发过程;Zr-ATP对F<sup>-</sup>的吸附量随着吸附剂中锆含量的升高而增加;F<sup>-</sup>在Zr-ATP吸附剂上的吸附动力学符合拟二级动力学方程,且其吸附过程中受边界层扩散的影响.当pH=5时,Zr-ATP对F<sup>-</sup>的吸附量最大(30.37 mg·g<sup>-1</sup>);阴离子的存在抑制F<sup>-</sup>在Zr-ATP上的吸附效果,不同阴离子影响的大小顺序为:HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>.吸附饱和的Zr-ATP可在NaOH溶液中脱附再生,经4次脱附后,F<sup>-</sup>的吸附量为22.78 mg·g<sup>-1</sup>,有良好的再生性,可循环使用.

**关键词** 锆改性凹凸棒土, 吸附, 氟离子, 热力学, 动力学.

## Thermodynamic and kinetic of fluoride adsorption onto zirconium modified attapulgite

WANG Jiahong<sup>1,2\*\*</sup> MAO Min<sup>1</sup> YIN Xiaolong<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, 710021, China;

2. Key Laboratory of Chemistry and Technology for Light Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, 710021, China)

**Abstract:** Zirconium modified attapulgite (Zr-ATP) was prepared, and its adsorption and desorption behavior for aqueous fluoride was conducted. The thermodynamics and dynamics for fluoride adsorption onto Zr-ATP were also studied. Adsorption experiments showed that the saturation adsorption of fluoride increased with temperature, and adsorption isotherm of fluoride onto Zr-ATP could be fitted by Freundlich model. The adsorption was an endothermic and increasing entropy process. The adsorption capacity of fluoride onto Zr-ATP increased with zirconium content. The pseudo-second-order kinetics could fit the adsorption data very well in different initial concentrations, and the adsorption process was affected by boundary diffusion. The maximum adsorption amount of fluoride onto Zr-ATP was found to be 30.37 mg·g<sup>-1</sup> at pH=5. The presence of anions in solution resulted in the suppressed fluoride and the effect of different anions was in the order of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>. The loaded fluoride could be desorbed in NaOH solution, and the

2015年11月26日收稿(Received: November 26, 2015).

\* 国家自然科学基金(21107065), 陕西省教育厅专项(15JK1095)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China(21107065), the Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department (15JK1095)

\*\* 通讯联系人, Tel: 029-86168291; E-mail: wangjiahong@sust.edu.cn

**Corresponding author**, Tel: 029-86168291, E-mail: wangjiahong@sust.edu.cn

adsorption amount of fluoride was about  $22.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  after fourth desorption-regeneration cycles, which indicates that the adsorbent can be used repeatedly.

**Keywords:** Zirconium modified attapulgite, Adsorption, Fluoride, Thermodynamics, Kinetics.

氟是人体所必需的微量元素,少量摄入氟对维持骨骼和龋齿的产生是有利的,尤其是儿童<sup>[1]</sup>.饮用水中氟的适宜浓度在  $0.5\text{—}1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间,过量摄入氟会导致骨质疏松症,关节炎,骨脆,老年痴呆综合征,甲状腺疾病,大剂量氯化物的摄入将引起急性中毒,出现腹痛、腹泻、呕吐等症状,重者可发生严重抽搐、休克及急性心率衰竭;有研究表明,氟化物的浓度过高会干扰 DNA 的合成以及碳水化合物,脂类,蛋白质,维生素和矿物质代谢<sup>[2]</sup>.含氟废水对人们生活和生态环境都造成严重的影响,因此寻求成本较低、处理效果好的除氟方法是十分必要的.

目前,处理含氟废水的方法主要有:化学沉淀法<sup>[3]</sup>、混凝沉淀法<sup>[4]</sup>、电渗析法<sup>[5]</sup>、电凝聚法<sup>[6]</sup>、离子交换法<sup>[7]</sup>及吸附法<sup>[8]</sup>等,但是化学沉淀法产生的泥渣沉降比较缓慢,容易造成二次污染;混凝沉淀法在处理过程中,需要加入大量的混凝剂,产生很多不易处理的废渣;离子交换法投资成本大,交换剂再生能力较差;电渗析法处理成本高,运行管理比较复杂,膜的寿命较短,而且在处理含氟废水的同时会带走水中有益于人体健康的矿物质;电絮凝法耗电量较大,电极容易钝化<sup>[9]</sup>,只适合处理低浓度含氟废水.而吸附法作为一种操作简单,运行可靠,污染小且吸附效果稳定的处理方法具有很好的应用前景,也越来越受到人们的关注.

近几年,吸附法已经广泛用于含氟废水的处理,而寻找廉价、处理效率高、再生能力强的优质吸附剂是吸附法去除水中氟的关键.目前,国内外常用的吸附剂很多,如铝盐吸附剂<sup>[10]</sup>、螯合树脂<sup>[11]</sup>、天然矿物沸石<sup>[12]</sup>、泥土类吸附剂<sup>[13]</sup>、稀土类吸附剂<sup>[14]</sup>以及生物质类吸附剂<sup>[15]</sup>等.凹凸棒土(ATP)是一种矿物纳米材料,由于其较大的比表面积(内表面积高达  $300\text{—}400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )和特殊的孔道结构,其在含氟废水的处理方面具有潜在价值.但是天然凹凸棒土表面带负电,不利于其对氟离子的吸附,故需要对其进行无机或有机的改性以提高其吸附性能.

大量的研究表明,锆基吸附剂对水中氟的有较好的效果,如氧化锆改性碳纳米管<sup>[16]</sup>,锆改性沸石<sup>[17]</sup>,锆改性含铬废革屑<sup>[18]</sup>,锆改性树脂<sup>[19]</sup>,氧化锆改性硅胶<sup>[20]</sup>等均提高了原吸附剂对水中氟的吸附去除效果.因此,将锆均匀负载于凹凸棒土表面,将会提高其对水中氟的吸附效果.

本研究以凹凸棒土为载体,将锆负载于凹凸棒土表面,制备复合材料锆改性凹凸棒土(Zr-ATP),并以此为吸附剂,系统研究了水中氟在 Zr-ATP 复合材料上的吸附和脱附性能,探讨了 Zr-ATP 对的吸附热力学和动力学规律,考察了温度、锆含量、吸附时间、初始 pH 值及共存阴离子等对吸附效果的影响.

## 1 实验方法(Experimental section)

### 1.1 试剂与仪器

凹凸棒土购自江苏惠达矿业科技有限公司;氧氯化锆为分析纯,购自天津市福晨化学试剂厂;其它药品均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司. TE124S 电子天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司)、振荡培养箱(常州国华电器有限公司)、PHS-3C 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)、TDL-40C 低速台式离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司)、PF-1 Q9 氟离子选择电极(上海精密科学仪器有限公司)、X 射线荧光光谱仪 S4 PIONEER/4KW(XRF,布鲁克公司).

### 1.2 Zr-ATP 吸附剂的制备

称取 10 g 凹凸棒土(100 目)倒入 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 水,超声 20 min,静置一段时间,然后倒掉上清液,底部沉淀,在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下过滤烘干.取纯化后的凹凸棒土与  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 以质量体积比 1:10 的比例混合,搅拌反应 2 h,然后过滤,用水洗至中性,烘干,磨碎,备用.称取 5 g 酸化后的凹凸棒土,加入 50 mL  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaCl 溶液,在  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌反应 24 h,然后过滤,并用水洗至无  $\text{Cl}^-$ ,烘干,备用.称取 2 g NaCl 处理过的凹凸棒土加入到 200 mL 的水中,制成 1wt% 的粘土浆,在室温下机械搅拌 2 h,然后加一定量的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  溶液(其中 Zr 与 Na-ATP 的质量比分别为 5、10、

15 mmol·g<sup>-1</sup>), 室温下机械搅拌反应 24 h, 过滤, 并用水洗至无 Cl<sup>-</sup>, 烘干, 磨碎, 备用. 根据预实验结果, 吸附实验除吸附剂中铅含量的影响实验外均采用 Zr-ATP (15 mmol·g<sup>-1</sup>) 为吸附剂.

### 1.3 Zr-ATP 材料表征实验

采用 X 射线荧光光谱仪对 ATP 和 Zr-ATP 的化学组成进行分析.

### 1.4 等温吸附实验

取 NaF 初始浓度为 5—60 mg·L<sup>-1</sup> 溶液 40 mL, 加入 20 mg Zr-ATP 吸附剂, 分别于 25 °C、35 °C 和 45 °C 恒温条件下震荡反应 4 h. 吸附平衡后, 使用 0.45 μm 的滤膜过滤, 使用电极测定滤液中的氟含量. F<sup>-</sup> 的吸附量采用下式计算

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (1)$$

式中,  $q_e$  为平衡吸附量 (mg·g<sup>-1</sup>);  $C_0$  与  $C_e$  分别为 NaF 的初始浓度与吸附平衡浓度 (mg·L<sup>-1</sup>);  $V$  为溶液体积 (L);  $M$  为所用吸附剂的质量 (g).

为了进一步探讨 Zr-ATP 对 F<sup>-</sup> 的吸附机理, 利用 Langmuir 和 Freundlich 方程对 F<sup>-</sup> 在 Zr-ATP 吸附剂上的吸附等温线进行模拟. Langmuir 和 Freundlich 方程表述如下:

Langmuir 方程:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Freundlich 方程:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

式中,  $q_e$  为平衡吸附量 (mg·g<sup>-1</sup>),  $q_m$  为理论最大平衡吸附量 (mg·g<sup>-1</sup>),  $C_e$  为溶液的平衡浓度 (mg·L<sup>-1</sup>),  $b$  为亲和系数 (L·mg<sup>-1</sup>),  $K_f$  为 Freundlich 吸附常数 (L·mg<sup>-1</sup>),  $n$  为与温度相关的特征常数.

针对不同浓度的吸附平衡, 利用 Van't Hoff 方程和相应热力学关系式<sup>[21]</sup>, 分析吸附过程中的热力学行为:

$$d \ln K_0 = - \frac{\Delta H}{R} d \left( \frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

吸附焓变跟吸附量密切相关, 当吸附量固定为一个定值时, 所推导出来的吸附焓为等量吸附焓变, 可通过下式计算:

$$(\ln C_e)_q = - \ln K_0 + \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

式中,  $C_e$  是在绝对温度  $T$ 、吸附量为  $q$  时的平衡溶液浓度,  $\Delta H$  是等量吸附焓; 通过  $\ln C_e$  与  $1/T$  作图即可求得;  $K_0$  为常数;  $R$  是气体常数 [8.314 kJ·(g·mol)<sup>-1</sup>];  $T$  为绝对温度.

自由能变  $\Delta G$  的值可以通过 Gibbs 自由能方程从等温线衍生推导得到如下方程:

$$\Delta G = - RT \int_0^X q \frac{dX}{X} \quad (6)$$

式中,  $X$  表示平衡溶液中吸附质的摩尔分数,  $q$  为吸附量. 如果吸附等温线符合 Freundlich 方程, 当吸附质质量浓度较低时, 得到的吸附自由能变与  $q$  无关.

$$\Delta G = - nRT \quad (7)$$

式中,  $n$  为 Freundlich 方程常数. 吸附熵变  $\Delta S$  可以根据 Gibbs-Helmholtz 方程计算如下:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (8)$$

### 1.5 吸附动力学

称取 200 mg Zr-ATP 吸附剂加入到装有 400 mL NaF 溶液的广口烧瓶中, 调节体系的 pH 值为 6, 在 25 °C 下机械搅拌, 从加入吸附剂开始计时, 于一定的时间间隔取样用 0.45 μm 的滤膜过滤, 测定过滤液的吸光度, 根据公式(1)计算出瞬时吸附量.

为进一步探究 Zr-ATP 吸附 F<sup>-</sup> 的动力学过程, 分别利用拟一级动力学方程, 拟二级动力学方程以及

内扩散方程对实验结果进行拟合.

拟一级动力学方程:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

拟二级动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

内扩散方程:

$$q_t = Kt^{1/2} \quad (11)$$

式中,  $q_e$  为平衡吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $t$  为吸附时间 ( $\text{min}$ );  $k_1$  为拟一级动力学系数 ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2$  拟二级动力学 [ $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ];  $K$  为内扩散的速率常数.

### 1.6 pH 值和阴离子影响吸附实验

为研究 pH 对吸附剂吸附  $\text{F}^-$  的影响, 分别称取 20 mg 的 Zr-ATP 吸附剂投加到 40 mL 初始浓度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaF 溶液中, 调节体系的初始 pH 值在 2—10 之间. 为研究共存阴离子对  $\text{F}^-$  吸附效果影响, 向吸附体系中分别加入  $5\text{—}30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  阴离子  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$ .

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 Zr-ATP 材料表征

ATP 和 Zr-ATP 的化学组成如表 1 所示. 由表 1 可知, 锆改性凹凸棒土中出现  $\text{ZrO}_2$ , Zr-ATP ( $5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )、Zr-ATP ( $10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 Zr-ATP ( $15 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 中  $\text{ZrO}_2$  的含量分别为 5.55%、5.97% 和 6.14%, 表明锆成功负载在凹凸棒土表面上, 且随着锆投加量的增加, 吸附剂中  $\text{ZrO}_2$  的含量也逐渐增加. 改性后的凹凸棒土中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量都有所降低, 这可能是由于 Zr 容易与凹凸棒土中的 Mg、Al 和 Fe 发生离子交换作用而引起的.

表 1 ATP 和 Zr-ATP 的化学组成

Table 1 The chemical composition of ATP and Zr-ATP

Sample	wt%											
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{CO}_2$
ATP	64.50	13.90	7.54	8.44	0.19	1.65	0.11	2.39	0.13	—	0.020	1.06
Zr-ATP ( $5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	59.90	13.20	6.96	7.70	0.10	1.52	0.090	2.11	0.16	5.55	0.020	2.72
Zr-ATP ( $10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	60.60	12.80	6.63	7.73	0.080	1.53	0.070	2.06	0.16	5.97	0.030	2.39
Zr-ATP ( $15 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	60.98	12.70	6.56	7.43	0.080	1.51	0.080	2.04	0.17	6.14	0.010	2.22

### 2.2 吸附等温线

图 1 为 ATP 在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  和 Zr-ATP 在  $25$ 、 $35$ 、 $45 \text{ }^\circ\text{C}$  下对氟离子的吸附等温线. 由图 1 可知, 原土 ATP 对氟的吸附量是非常低的 (小于  $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 而经过锆改性后的 Zr-ATP 对氟离子吸附量有明显提高, 说明锆在 Zr-ATP 对  $\text{F}^-$  的吸附中起主要作用. 此外, Zr-ATP 对  $\text{F}^-$  的吸附量随着平衡浓度的增加而增加的. 随着温度的提高, Zr-ATP 对氟的吸附量逐渐增加, 说明该吸附过程为吸热反应. 在  $25$ 、 $35$ 、 $45 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 氟的最大吸附量分别为  $27.97$ 、 $33.27$  和  $39.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

为了进一步探讨 Zr-ATP 对  $\text{F}^-$  的吸附机理, 利用 Langmuir 和 Freundlich 方程对  $\text{F}^-$  在 Zr-ATP 吸附剂上的吸附等温线进行模拟. 拟合参数见表 1, 由表可以看出, 在  $25$ 、 $35$ 、 $45 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 对应 Freundlich 方程拟合相关系数  $R^2$  明显高于 Langmuir 方程的拟合相关系数, 因此在实验研究范围内,  $\text{F}^-$  在 Zr-ATP 上的吸附等温线可用 Freundlich 等温线方程进行模拟, 说明其吸附过程呈现非均质吸附特性. 另外,  $n$  为表征吸附作用力性质的特征常数, 一般而言,  $n > 1$  时为有利吸附. 在  $25$ 、 $35$ 、 $45 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下,  $\text{F}^-$  在 Zr-ATP 吸附剂上的模拟参数  $n$  均大于 1, 说明 Zr-ATP 对  $\text{F}^-$  的吸附为有利吸附.

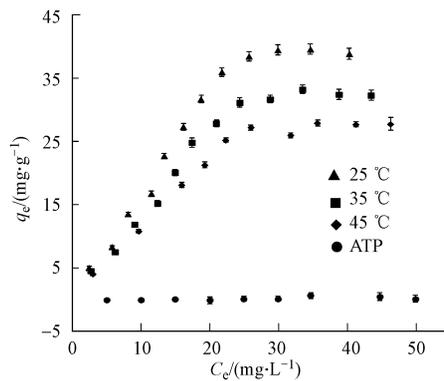


图 1 Zr-ATP 和 ATP 在不同温度下对 F<sup>-</sup> 的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of fluoride onto ATP at 25 °C, and Zr-ATP at 25, 35, and 45 °C

表 2 在不同温度下 Zr-ATP 对 F<sup>-</sup> 吸附的 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数

Table 2 Fitting parameters based on Langmuir and Freundlich model for fluoride adsorption on Zr-ATP at 25, 35 and 45 °C

温度/°C	Langmuir model			Freundlich model		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
25	61.73	0.024	0.99	1.13	1.56	0.99
35	62.11	0.029	0.97	1.15	1.90	0.99
45	76.92	0.029	0.96	1.13	2.31	0.99

不同吸附量下等量吸附焓变、吸附自由能变以及吸附熵变的结果如表 3 所示.由表 3 可以看出, Zr-ATP 对 F<sup>-</sup> 的等温吸附焓变  $\Delta H$  均为正值,表明吸附过程是一个吸热过程;吸附自由能变  $\Delta G$  是驱动力的体现,而表中的  $\Delta G$  均为负值,表明 Zr-ATP 对 F<sup>-</sup> 的吸附可自发进行.同时,随着吸附温度的升高,  $\Delta G$  值逐渐减小,说明随着温度的升高,吸附反应越容易进行.Zr-ATP 对 F<sup>-</sup> 的吸附熵变  $\Delta S$  均大于零,表明吸附是熵驱动过程,在吸附过程中增加了固液界面的混乱度<sup>[22]</sup>.同时,吸附焓变  $\Delta H$  随着吸附量的增加逐渐降低,这主要是由于吸附量与 Zr-ATP 吸附位点的遮盖率成正比,遮盖率越大,吸附量也越大.在吸附开始时, F<sup>-</sup> 与 Zr-ATP 中发生化学反应,吸收的热量最大,随着覆盖率的增加,高能量的吸附位点逐渐被占据,即 F<sup>-</sup> 与 Zr-ATP 发生化学反应的数量越来越少,后来吸附的 F<sup>-</sup> 只能吸附在那些能量较低的吸附位点上,此时吸附的热量减少.

表 3 Zr-ATP 吸附 F<sup>-</sup> 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of fluoride adsorption onto Zr-ATP

$q / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$\Delta S / ((\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}))$		
		298 K	308 K	318 K	298 K	308 K	318 K
5	1.53	-2.80	-2.94	-2.99	0.015	0.015	0.014
10	0.84	-2.80	-2.94	-2.99	0.012	0.012	0.012
15	0.62	-2.80	-2.94	-2.99	0.012	0.011	0.011
20	0.49	-2.80	-2.94	-2.99	0.011	0.011	0.011
25	0.43	-2.80	-2.94	-2.99	0.011	0.011	0.011

### 2.3 吸附动力学

图 2 为不同初始浓度 (20、30、50 mg·L<sup>-1</sup>) 下, Zr-ATP 对 F<sup>-</sup> 的吸附动力学曲线.由图 2 可知,在 3 种不同浓度下, Zr-ATP 对 F<sup>-</sup> 的吸附速率均较快,在 20—60 min 内,吸附基本达到平衡.

为进一步探究 Zr-ATP 吸附 F<sup>-</sup> 的动力学过程,分别利用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程对实验结果进行吸附动力学拟合.拟合参数见表 4,由表 4 可知,拟二级动力学方程拟合得到的相关系数  $R^2$  明显高于拟一级动力学方程拟合得到的相关系数,拟二级动力学方程拟合计算的理论吸附容量比拟一级动力学方程的计算值更接近于实验实测值,说明拟二级动力学方程可以更好的拟合 Zr-ATP 对 F<sup>-</sup>

的吸附动力学.另外,  $F^-$  初始浓度为 20、30、50  $mg \cdot L^{-1}$  时, Zr-ATP 吸附  $F^-$  的拟二级动力学常数  $k_2$  分别为 0.043、0.016、0.090  $g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$ , 说明随着初始浓度的增加, Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附速率逐渐降低, 可能是因为在低浓度时, 吸附剂表面活性位点相对较多,  $F^-$  更容易找到吸附位点而被吸附, 而随着浓度升高, Zr-ATP 表面的可利用吸附位点大大减少, 从而导致 Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附速率降低<sup>[23]</sup>.

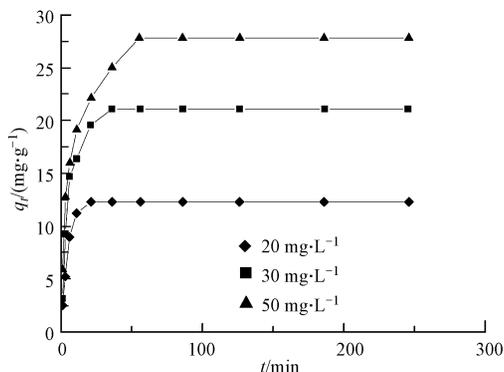


图2 不同  $F^-$  初始浓度下, Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附动力学

Fig.2 Adsorption kinetics of fluoride onto Zr-ATP at initial concentration of 20, 30, and 50  $mg \cdot L^{-1}$

表4 Zr-ATP 吸附  $F^-$  的拟一级、拟二级动力学拟合参数

Table 4 Fitting results of fluoride onto Zr-ATP using pseudo-first-order kinetics and pseudo-second-order kinetics

$F^- /$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$q_{exp} /$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	拟一级动力学 pseudo-first-order kinetics			拟二级动力学 pseudo-second-order kinetics		
		$k_1 /$ $min^{-1}$	$q_{e1} /$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$	$k_2 /$ [ $g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$ ]	$q_{e2} /$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$
20	12.33	0.23	13.24	0.99	0.043	12.47	0.99
30	21.10	0.12	17.03	0.97	0.016	21.46	0.99
50	27.82	0.053	18.04	0.98	0.090	28.49	0.99

注:  $q_{exp}$  为实验测定的平衡吸附量;  $q_{e1}$ ,  $q_{e2}$  为计算得到的平衡吸附量;  $R^2$  为相关系数.

内扩散拟合结果如图3所示.由图3可知每个动力学拟合曲线均出现2条以上不同斜率的直线, 说明在 Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附过程中, 经过了2—3个不同的步骤, 影响 Zr-ATP 对  $F^-$  吸附的因素较多.在吸附初期的20 min内, 内扩散拟合的直线斜率比较大, 表明在吸附初期,  $F^-$  快速向 Zr-ATP 吸附剂表面扩散, 使其被吸附在 Zr-ATP 吸附剂表面.随着扩散的继续进行, 部分  $F^-$  被吸附在 Zr-ATP 表面, 并占据一定的活性位点, 并与溶液中的  $F^-$  存在静电斥力作用, 使得吸附速率变缓.这时  $F^-$  在 Zr-ATP 上的吸附也从受扩散控制改变为受接触吸附控制.内扩散拟合线没有通过原点, 说明 Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附在一定程度上受到边界层扩散的影响.

#### 2.4 吸附剂中锆含量对 Zr-ATP 吸附氟离子的影响

改性吸附剂中锆含量对 Zr-ATP 吸附  $F^-$  的影响如图4所示.

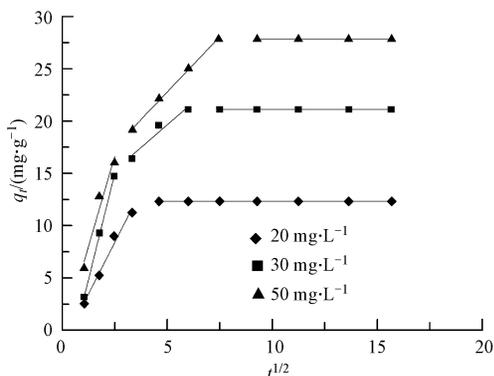


图3 Zr-ATP 对不同初始浓度  $F^-$  吸附的内扩散模型

Fig.3 Intraparticle diffusion model for adsorption of  $F^-$  at initial concentration of 20, 30 and 50  $mg \cdot L^{-1}$  over Zr-ATP

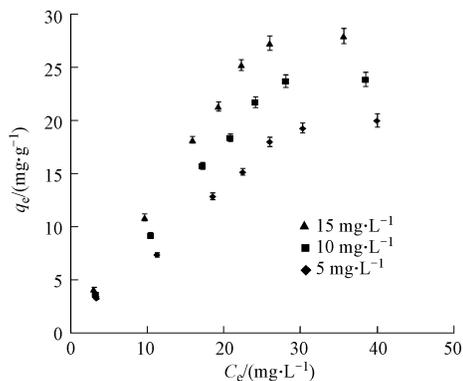


图4 不同锆浓度对  $F^-$  吸附的影响

Fig.4 Effect of zirconium content on  $F^-$  adsorption on Zr-ATP

由图 4 可知, 在 25 °C 时, 3 种不同锆含量的吸附剂对  $F^-$  的最大吸附量分别为 20.01、24.29、27.97  $mg \cdot g^{-1}$ , 表明 Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附量随着吸附剂中锆含量的升高而增加, 吸附剂中锆的存在有效提高凹凸棒土对水中氟的去除。

## 2.5 溶液 pH 和共存阴离子对 Zr-ATP 吸附氟离子的影响

pH 的改变对吸附剂吸附  $F^-$  浓度产生一定的影响, 图 5 为 pH 对  $F^-$  在 Zr-ATP 上的吸附的影响。由图 5 可知, 溶液 pH 值对  $F^-$  在 Zr-ATP 上的吸附效果有较大影响。当 pH=5 时,  $F^-$  的吸附量达到最大, 为 30.37  $mg \cdot g^{-1}$ ; 在 pH 值大于或小于 5 时,  $F^-$  的吸附量均有所降低。从整体上来看, 在酸性条件下, Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附效果比碱性条件下的相对较好, 这是由于在酸性条件下, 由于质子化作用, 使 Zr-ATP 吸附剂表面带正电, 与  $F^-$  发生静电作用, 从而吸附到 Zr-ATP 表面, 但过低 pH 时, 溶液中  $F^-$  主要是未离解的 HF 或  $HF_2^-$  的形式存在, 使得  $F^-$  的有效浓度降低, Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附量也相应减小。当溶液 pH 值升高时, 吸附剂表面质子化作用减弱, 正电荷减少, 降低了吸附剂与  $F^-$  之间的静电作用, 从而导致  $F^-$  吸附量逐渐降低。同时在碱性条件下, 溶液中  $OH^-$  浓度增加, 会与  $F^-$  竞争吸附位点, 不利于  $F^-$  的吸附, 从而导致吸附量降低<sup>[24]</sup>。

水中常存在一些阴离子, 会与  $F^-$  发生竞争吸附, 从而影响  $F^-$  在 Zr-ATP 上的吸附量。本实验研究了  $NO_3^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$  和  $HCO_3^-$  对  $F^-$  吸附的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 水中共存阴离子的存在会降低  $F^-$  在 Zr-ATP 上的吸附量, 同时随着离子浓度的升高, 吸附量逐渐降低。这主要是因为水体中的阴离子会与  $F^-$  竞争 Zr-ATP 上的活性吸附位点, 导致其吸附量降低。不同阴离子影响  $F^-$  在 Zr-ATP 吸附剂上吸附效果的大小顺序为:  $HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ 。其中,  $HCO_3^-$  对  $F^-$  在 Zr-ATP 上的吸附的影响最大, 当  $HCO_3^-$  浓度为 25  $mmol \cdot L^{-1}$  时,  $F^-$  的吸附量由原来的 27.03  $mg \cdot g^{-1}$  降低至 15.79  $mg \cdot g^{-1}$ , 降低幅度最大, 可能因为在加入  $HCO_3^-$  后, 溶液 pH 值升高(由 6.3 升至 8.0), 从而降低了  $F^-$  在 Zr-ATP 上的吸附量<sup>[25]</sup>。

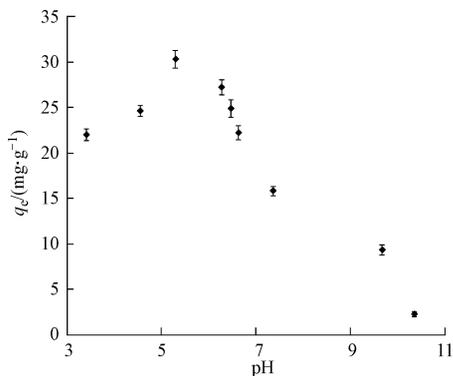


图 5 pH 对 Zr-ATP 吸附  $F^-$  的影响

Fig.5 Effect of solution pH on  $F^-$  adsorption on Zr-ATP

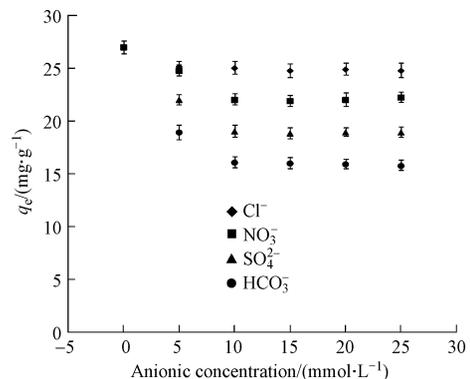


图 6 离子强度对 Zr-ATP 吸附  $F^-$  的影响

Fig.6 Effect of competitive ions on fluoride adsorption onto Zr-ATP

## 2.6 脱附再生

pH 影响实验结果表明, Zr-ATP 在碱性条件下对  $F^-$  具有较低吸附量, 因此吸附饱和的吸附剂可在碱性溶液中脱附。本实验采用 0.1  $mol \cdot L^{-1}$  的 NaOH 溶液作为脱附剂, 对吸附饱和的 Zr-ATP 吸附剂进行脱附再生, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 经一次脱附再生后, Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附量由 28.67  $mg \cdot g^{-1}$  降低至 26.02  $mg \cdot g^{-1}$ , 经两次脱附再生后,  $F^-$  的吸附量为 23.24  $mg \cdot g^{-1}$ , 再生吸附剂吸附量的降低可能由于吸附的  $F^-$  未完全脱附所致。而在后续的脱附再生过程中, Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附量没有明显的变化, 吸附量保持 22.78  $mg \cdot g^{-1}$  左右。由此可见, Zr-ATP 吸附剂经过脱附再生后对  $F^-$  仍然具有较高的吸附能力, 而 Zr-ATP 具有很好的循环再生性。

## 3 结论 (Conclusion)

(1) 锆改性凹凸棒土对水中氟具有较好的吸附去除效果, 随着温度的升高, Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附量

逐渐增加,吸附过程为熵推动自发的吸热过程; $F^-$ 在 Zr-ATP 上的吸附等温线可以用 Freundlich 等温线方程拟合,吸附过程为非均质吸附.拟二级动力学方程可以很好的拟合  $F^-$ 在 Zr-ATP 吸附剂上的吸附动力学,Zr-ATP 对  $F^-$ 的吸附有 2—3 个不同的步骤,其吸附过程中会受到边界层扩散的影响.

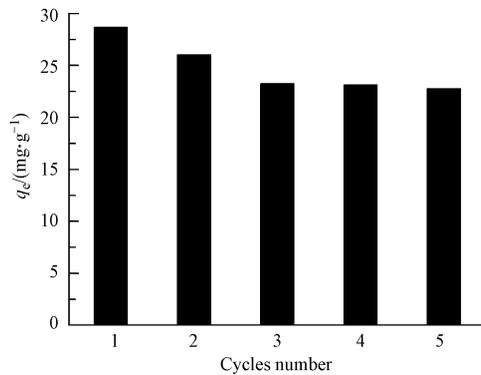


图 7 Zr-ATP 对  $F^-$  的再生吸附

Fig.7 Desorption and regeneration histogram of fluoride onto Zr-ATP

(2) Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附量随着吸附剂中锆含量的增加而增加.溶液 pH 值对  $F^-$  在 Zr-ATP 上的吸附有很大影响,25 °C 下,当 pH=5 时,Zr-ATP 对  $F^-$  的吸附量最大,约为  $30.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .水体中阴离子的存在会抑制  $F^-$  在 Zr-ATP 上的吸附效果,不同阴离子影响的大小顺序为: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ .

(3) 吸附饱和的 Zr-ATP 在 NaOH 溶液中具有很好脱附再生性,脱附后的吸附剂仍具有较好的吸附容量.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] MAHRAMANLIOGLU M, KIZILCIKLI I, BICER I O. Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth [J]. Journal of Fluorine Chemistry. 2002, 115(1): 41-47.
- [ 2 ] ZHOU Y, YU C, SHAN Y. Adsorption of fluoride from aqueous solution on  $\text{La}^{3+}$  impregnated crosslinked gelatin [J]. Separation and Purification Technology. 2004, 36(2): 89-94.
- [ 3 ] ISLAM M, PATEL R K. Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime [J]. Journal of Hazardous Materials. 2007, 143(1/2): 303-310.
- [ 4 ] NIGUSSIE W, ZEWGE F, Chandravanshi B S. Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process [J]. Journal of Hazardous Materials. 2007, 147(3): 954-963.
- [ 5 ] ERGUN E, TOR A, CENGELOGLU Y. Electrodialytic removal of fluoride from water: effects of process parameters and accompanying anions [J]. Separation and Purification Technology. 2008, 64(2): 147-153.
- [ 6 ] EMAMJOMEH M M, SIVAKUMAR M. Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor [J]. Journal of Environmental Management. 2009, 90(2): 1204-1212.
- [ 7 ] SOLANGI I B, MEMON S, BHANGER M I. Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlite resin [J]. Journal of Hazardous Materials. 2009, 171(1/2/3): 815-819.
- [ 8 ] 段颖, 杨琰琰, 张小凤, 等. 两种盐复合改性活性氧化铝对水中氟的吸附特性 [J]. 环境化学. 2014, 33 (11): 1950-1956. DUAN Y, YANG Y Y, ZHANG X F, et al. Adsorption characteristics of fluoride on activated alumina modified with ferric and aluminum salt [J]. Environmental Chemistry. 2014, 33 (11): 1950-1956 (in Chinese).
- [ 9 ] ZUO Q, CHEN X, LI W. Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water [J]. Journal of Hazardous Materials. 2008, 159(2/3): 452-457.
- [ 10 ] TRIPATHY S S, RAICHUR A M. Abatement of fluoride from water using manganese dioxide coated activated alumina [J]. Journal of Hazardous Materials. 2008, 153(3): 1043-1051.
- [ 11 ] 张政朴, 钱庭宝, 徐国勋, 等. 氨基膦酸树脂的合成及其对氟离子的吸附 [J]. 离子交换与吸附. 1988, 4(1): 42-48. ZHANG Z P, QIAN T B, XU G X, et al. The synthesis of amino methylene phosphonic acid resin and the removal of fluorine from drinking water [J]. Ion Exchange & Adsorption. 1988, 4(1): 42-48 (in Chinese).
- [ 12 ] 黄丽玫, 陈红红, 毋福海, 等. 沸石的载钨改性及对含氟水的除氟效果研究 [J]. 环境与健康杂志. 2011, 28(5): 429-432. HUANG L M, CHEN H H, WU F H, et al. Fluoride removal efficiency of water using zirconium-modified permutite [J]. Journal of Environment & Health, 2011, 28(5): 429-432 (in Chinese).
- [ 13 ] MEENAKSHI S, SUNDARAM C S, Sukumar R. Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites [J]. Journal of

- Hazardous Materials . 2008, 153(1/2) : 164-172.
- [14] 李克斌,唐兴礼,国丽,等. 载壳聚糖去除水中氟离子的吸附特征研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版). 2009,24(3): 113-117.  
LI K B, TANG X L, GUO L, et al. Adsorptive features of La-chelex chitosan for removal of fluoride from aqueous solution[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology. 2009, 24(3) : 113-117 (in Chinese).
- [15] ALAQUMUTHU G, RAJAN M. Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon[J]. Chemical Engineering Journal. 2010, 158: 451-457.
- [16] 王家宏,常娥,丁绍兰,等.  $ZrO_2$ 负载碳纳米管吸附去除水中氟的研究[J]. 离子交换与吸附. 2012, 28(1) : 62-69.  
WANG J H, CHANG E, DING S L, et al. Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using  $ZrO_2$  supported on multiwall carbon nanotube[J]. Ion Exchange and Adsorption. 2012, 28(1) : 62-69 (in Chinese).
- [17] 黄丽玫,陈红红,毋福海,等. 沸石的载锆改性及对含氟水的除氟效果研究[J]. 环境与健康. 2011, 28(5) : 429-432.  
HUANG L M, CHEN H H, WU F H, et al. Fluoride removal efficiency of water using zirconium-modified permutite [J]. Journal of Environment & Health, 2011, 28(5) : 429-432 (in Chinese).
- [18] 任涛,廖学品,石碧,等. 含铬废革屑负载锆对水中氟的吸附[J]. 皮革科学与工程. 2009, 19(3) : 5-9.  
REN T, LIAO X P, SHI B, et al. Adsorption of fluoride from aqueous solution by Zr(IV) loaded chromic leather waste[J]. Leather Science and Engineering. 2009, 19(3) : 5-9 (in Chinese).
- [19] TANAKS D A P, KERKETTA S, TANCO M A L, et al. Adsorption of fluoride ion on the zirconium(IV) complexes of the chelating resins functionalized with amine-N-acetate ligands[J]. Separation Science and Technology. 2002, 37(4) : 877-894.
- [20] 詹予忠,朱小丽,李玲玲,等. 硅胶负载氧化锆的吸附除氟研究[J]. 郑州大学学报(工学版). 2007, 28(4) : 20-23.  
ZHAN Y Z, ZHU X L, LI L L, et al. Adsorption removal of fluoride from aqueous solution by using silica gel loaded with zirconium oxide [J]. Journal of Zhengzhou University. 2007, 28(4) : 20-23 (in Chinese).
- [21] JUANG R S, CHOU T C. Sorption of citric acid from aqueous solutions by macroporous resins containing a tertiary amine equilibrium[J]. Separation Science and Technology. 1996, 31(10) : 1409-1425.
- [22] 戚建华,梁宗锁,邓西平,等. 板栗壳吸附  $Cu^{2+}$  的平衡与动力学研究及工艺设计[J]. 环境科学学报. 2009, 29(10) : 2141-2147.  
JIANHUA Q I, LIANG Z, DENG X, et al. Adsorption of  $Cu^{2+}$  onto chestnut (*Castanea mollissima*) shells; Equilibrium, kinetics and process design [J]. Acta Scientiae Circumstantiae. 2009, 29(10) : 2141-2147 (in Chinese).
- [23] ALAQUMUTHU G, RAJAN M. Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(3) : 451-457.
- [24] 王曙光,赵华章,栾兆坤,等.  $ZrO_2$ 负载碳纳米管吸附去除水中氟的研究[J]. 高等学校化学学报. 2003, 24(1) : 95-99.  
WANG S G, ZHAO H D, LUAN Z K, et al. Studies on the preparation of alumina supported on carbon nanotubes and defluorination from absorbed water[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2003, 24(1) : 95-99 (in Chinese).
- [25] JACTAP S, YENKIE M K, DAS S, et al. Synthesis and characterization of lanthanum impregnated chitosan flakes for fluoride removal in water[J]. Desalination. 2011, 273(2/3) : 267-275.