锐钛矿型二氧化钛的低温合成及其吸附除氟性能的研究

付 娆 张文龙 冯江涛* 延 卫

(西安交通大学 能源与动力工程学院,西安 710049)

摘要: 通过水解法在 50 ℃低温条件下合成了锐钛矿型 TiO_2,使用 XRD、FT-IR、BET 等方法对 TiO_2 进行了表征,并研究其对水中氟离子的吸附行为。结果表明:所合成锐钛矿型 TiO_2 比表面积达到 278.93 m^2/g,常温下对氟离子的最大吸附量为 30.02 mg/g。吸附过程符合 Langmuir 等温线模型和准一级动力学模型,是自发性的吸热过程,吸附机理为静电吸引。

关键词: 氟离子; 吸附; 二氧化钛; 饮用水

DOI: 10.13205/j.hjgc.202002009

SYNTHESIZATION OF ANATASE TiO_2 SYNTHESIZED AT LOW TEMPERATURE, AND ITS ADSORPTION PERFORMANCE ON FLUORIDE ION

FU Rao, ZHANG Wen-long, FENG Jiang-tao*, YAN Wei

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In this study, the anatase TiO_2 samples were obtained by hydrolysis at 50℃. The as-prepared TiO_2 samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and Brunner Emmet Teller. Then the adsorption behavior of fluoride ion onto the as-prepared TiO_2 from water was studied. The results showed that the as-prepared TiO_2 samples had a specific surface area of 278.93 m^2/g. The maximum adsorption capacity of the TiO_2 adsorbents could reach 30.02 mg/g according to Langmuir model. The adsorption process could be well descripted by the Langmuir isothermal equation and the pseudo first-order equation. The adsorption process was confirmed to be a spontaneous and exothermic process, which was prominently conducted through electrostatic attraction.

Keywords: fluoride ion; adsorption; titanium dioxide; drinking water

0 引 言

高剂量摄取氟化物会对人体健康产生非常不利的影响,目前我国饮用水氟污染十分严重[1,2],因此开展饮用水除氟研究,开发高效经济的除氟技术势在必行。

饮用水除氟应用最广泛的是吸附法,目前常见的吸附剂有活性氧化铝、稀土金属类氧化物、活性炭、二氧化钛等。其中,铝氧化物对氟离子的吸附容量较低,仅为 5.96 mg/g,且过量摄入铝离子会导致人神经元退化[3,4];稀土金属类氧化物的氟离子吸附容量为 7 mg/g,但该材料成本较高,不适合大规模工业生产和应用[5]。相比之下,二氧化钛具有安全无毒、化学性质稳定、成本低廉等优点,具有良好的除氟应用前景[6]。Babaeivelni 等[7]用 Degussa P25 对氟离子进行吸附,最大吸附量为 0.27 mg/g; Liang 等[8]采用溶胶-凝胶法在 500 ℃下煅烧合成了 SiO_2-TiO_2,该吸附剂拟合最大吸附量为 152.2 mg/g; Zeng 等[9]通过水热法在 500 ℃下煅烧后合成了 TiO_2,最大吸附氟容量

收稿日期: 2019-03-01

基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2017SF-386);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(1191329818)。

第一作者: 付娆(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为环境吸附材料。furaograce@163.com

* 通信作者: 冯江涛(1981-),男,博士,副教授,主要研究方向为新型吸附材料和工业废水处理。fjtes@mail.xjtu.edu.cn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为 94.3 mg/g; Yan 等[10] 通过水解法在 400 ℃下煅烧后合成了 TiO_2-La,最大吸附氟容量为 78.4 mg/g。改变 TiO_2 内部孔隙结构从而增大比表面积,促进晶型的产生与转变,而 TiO_2 的制备过程通常需要高温煅烧[11-12]。然而高温煅烧不仅耗能,同时会造成表面羟基基团的损失,目前缺少便于生产实践的 TiO_2 低温合成方法。本研究使用水解法在 50 ℃下通过酸改性得到锐钛矿型的 TiO_2,研究了所合成 TiO_2 材料的除氟性能,以及吸附剂投加量、溶液 pH、共存阴离子、温度等因素对氟离子吸附性能的影响,分析了吸附动力学与热力学,为 TiO_2 吸附剂材料的低能耗、大规模生产和应用提供理论支撑。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

PF-1-01 型氟离子电极(雷磁上海仪电科学仪器股份有限公司),232-01 型参比电极(雷磁上海仪电科学仪器股份有限公司),ZEY-200D 型恒温圆周形振荡摇床(上海智诚分析仪器制造有限公司),ZNCL-B 型磁力搅拌器(西安予辉仪器有限公司)。

主要试剂: 钛酸四异丙酯、异丙醇、NaF、HNO_3、NaOH 均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司),实验用水为去离子水。Degussa P25(无锡拓博达钛白制品有限公司)。

1.2　TiO_2 吸附剂材料的制备

TiO_2 的合成过程如下: A 溶液为浓度 0.1 mol/L 的硝酸溶液; B 溶液为 4 mL 异丙醇中加入 10 mL 钛酸四异丙酯,搅拌 10 min。将 200 mL 的 A 溶液加热至 50 ℃,搅拌状态下将 B 溶液逐滴缓慢加入 A 溶液中,得到白色的混合溶液。于 50 ℃下持续搅拌 2 h 后关闭加热,搅拌至室温。将所得沉淀物抽滤、水洗,50 ℃烘干 24 h,研磨后得到的产物即为 TiO_2 样品。

1.3　材料表征

产物的晶型结构通过 X'Pert PRO MRD 型衍射仪(荷兰帕拉克公司)测定,采用 Cu-Kα 激发辐射法,电压为 40 kV,电流为 40 mA。产物的红外分析采用 KBr 压片法,通过 BRUKER TENSOR 37 傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司)测定。产物的比表面积通过彼奥德 SSA-4200 孔径比表面积分析仪(北京彼奥德电子技术有限公司)测定,由液氮条件下 N_2 吸脱附法计算得出。

1.4　吸附实验

用无水 NaF 和去离子水制备研究中使用的氟离子标准溶液。吸附剂样品在 20 mL 氟离子溶液中以 200 r/min 的速度振荡吸附。在吸附等温线实验中,将 TiO_2 吸附剂加入至初始浓度为 3,5,10,20,50,100 mg/L的氟离子溶液中,在 25 ℃下振荡 3 h。在吸附动力学实验中,在 pH 值为 4 的条件下,将 TiO_2 吸附剂加入至初始浓度为 6,10,20 mg/L 的氟离子溶液中,在不同吸附时间(0~180 min)下测定溶液中吸附质的浓度,并应用不同动力学模型对实验结果进行分析。以上实验中,设置 Degussa P25 为对照组。在 pH 值为 4 的条件下,氟离子浓度为 10 mg/L,考察浓度范围为 10~100 mg/L 的不同种类阴离子 HCO_3^-,NO_3^-,Cl^-,PO_4^{3-},CO_3^{2-},SO_4^{2-} 对吸附效率的影响。

在吸附剂投加量对吸附性能的影响实验中,在 pH 值为 4 的条件下,投加量为 0.5,1,1.5,2,2.5,3 g/L的吸附剂分别与浓度为 5 mg/L 的氟离子溶液反应,振荡 3h。溶液 pH 对吸附性能的影响实验中,使 TiO_2 吸附剂在 5 mg/L 的氟离子溶液中,于 pH 值为 2,3,4,…,10 下振荡 3h,溶液 pH 值用 0.1 mol/L 的 HNO_3 和 NaOH 溶液调节。在热力学实验中,在 pH 值为 4 的条件下,使 TiO_2 吸附剂分别在 5,10,20 mg/L 的氟离子溶液中,于 15,25,35,45 ℃下摇动 3 h。通过氟离子选择性电极测定残留的氟离子浓度。根据式(1)—(2)计算吸附容量和除氟效率:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中: Q_e 为平衡吸附量,mg/g; C_0 和 C_e 分别为初始和吸附平衡状态下的氟离子浓度,mg/L; η 为除氟效率,%; m 为所用吸附剂的质量,g; V 为溶液体积,L。

2　结果与讨论

2.1　TiO_2 吸附剂的表征

图 1 为 TiO_2 和 Degussa P25 的 XRD 图。合成锐钛矿型 TiO_2 的 XRD 图中出现了对应锐钛矿相的(101)、(004)、(200)、(211)、(204)晶面峰[13],说明其为较纯的锐钛矿型 TiO_2; Degussa P25 则为锐钛矿与金红石两种晶相的混合。在钛酸异丙酯的水解过程中,硝酸的加入可反应生成 $Ti(NO_3)_4$,而 $Ti(NO_3)_4$ 极不稳定,在水中迅速水解生成 TiO_2。当 $Ti(NO_3)_4$ 浓度较低时,反应生成的是钛水合物 $Ti(OH)_4$,在 XRD 图谱中表现为无定形状态,且在强酸中易溶解[14]。因此,当加入

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

酸量较大时，水解产物多为 TiO_2，即使不经过煅烧，其依然存在 TiO_2 晶型，该研究实现了在低温 50 ℃下通过酸改性合成锐钛矿型 TiO_2。

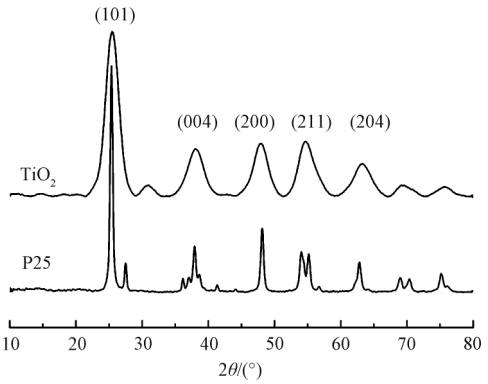


图1 TiO_2 与 Degussa P25 的 XRD 结果图

Figure 1 XRD patterns of the as-prepared TiO_2 and Degussa P25

TiO_2 良好的吸附能力主要归因于其表面丰富的羟基基团[15]。本研究合成的 TiO_2 材料与 Degussa P25 的 FT-IR 光谱如图2所示。可知：Degussa P25 除了 Ti—O 键的特征吸收峰（400～800 cm^{-1}）[16]外，无其他基团的吸收峰，TiO_2 较 Degussa P25 而言含有更丰富的有机基团。3377 cm^{-1} 左右的较强吸收峰为 Ti—OH 伸缩振动峰，1620 cm^{-1} 处为—OH 特征振动峰[17]，表明该样品表面因未煅烧保留了大量—OH，有利于吸附的进行。TiO_2 中 1389 cm^{-1} 处对应于 NO_3^- 的 N—O 伸缩振动，来源于合成中的硝酸[18]。

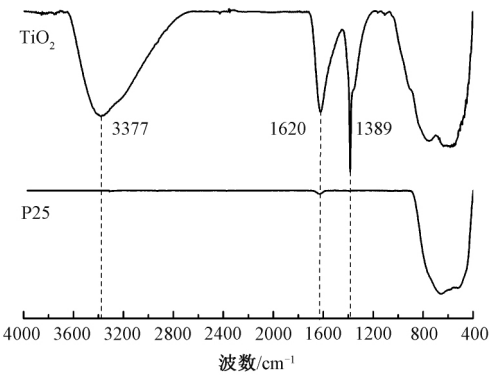


图2 TiO_2 与 Degussa P25 的红外谱图

Figure 2 FT-IR spectra of the as-prepared TiO_2 and Degussa P25

本研究利用在 77 K 温度下对 N_2 的吸脱附曲线，研究了 TiO_2 及 Degussa P25 的比表面积（S_{BET}）、孔容积（V）以及平均孔径（R）等参数，见表1。结果表明，所制备的 TiO_2 的比表面积达到 278.93 m^2/g，远高于 Degussa P25 的 55.32 m^2/g，表明其具有更多的活性位点。

表1 TiO_2 与 Degussa P25 的 BET 参数

Table 1 The textural properties of the as-prepared TiO_2 and Degussa P25

吸附剂	S_{BET}/(m^2/g)	V/(cm^3/g)	R/nm
TiO_2	278.93	0.21	15.4
P25	55.32	0.26	95.2

2.2 吸附性能分析

2.2.1 吸附剂投加量的影响

吸附剂的投加量对于工程应用中的成本而言至关重要。吸附剂的投加量对水体中除氟效果的影响如图3所示。可知：当吸附剂投加量>1.0 g/L 时，已具有较高的氟离子吸附率，去除率超过 95%，随着吸附剂用量的进一步增加，去除率几乎不再增加。这是由于当溶液中氟离子含量一定时，TiO_2 投加量的增加会导致吸附活性位点的增加，而随着投加量的继续增加，单位吸附剂吸附氟离子的量显著下降。因此从节约成本方面考虑，本研究选取 1.0 g/L 作为后续实验中的吸附剂投加量。

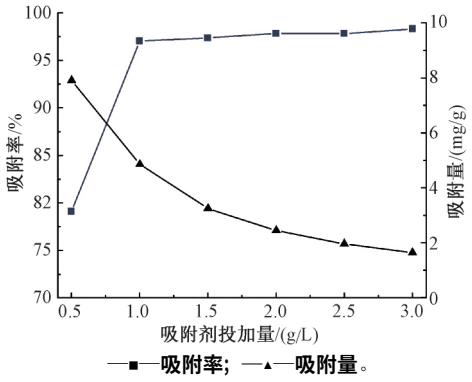


图3 TiO_2 投加量对吸附氟离子的影响（C_0=5 mg/L，pH=4）

Figure 3 Effect of adsorbent dosage on the adsorption capacity and removal efficiency of F^- onto TiO_2

2.2.2 pH 的影响

图4为吸附剂投加量为 1.0 g/L，初始氟浓度为 5 mg/L，溶液不同 pH 值下 TiO_2 的除氟率。可知：随溶液 pH 值上升，TiO_2 吸附效率逐渐降低。对于初始氟浓度为 5 mg/L 的氟溶液来说，投加 1.0 g/L 的 TiO_2 后，当溶液 pH 为 2～5 时，除氟率都能达到 85% 以上，余氟浓度都能达到国家 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》对氟浓度的限值 1.0 mg/L。这是因为 TiO_2 对污染物的去除是利用其表面大量的羟基基团，羟基基团可以与氟离子发生静电吸附作用。当溶液呈碱性，OH^- 会与氟离子发生竞争作用，从而降低除氟效率；若溶液呈酸性，带正电荷的表面位点会

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

增加氟离子的吸附量[9]。

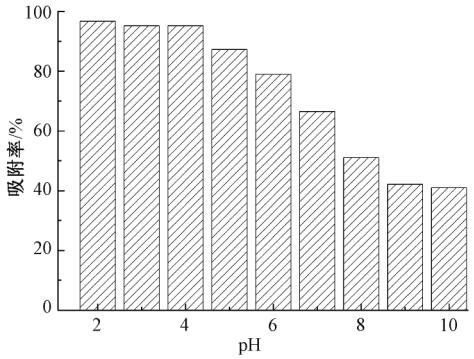


图 4　溶液 pH 对 TiO_2 除氟率的影响

Figure 4　Effect of solution pH on the adsorption efficiency of TiO_2 for F^-

2.2.3　吸附等温线实验

TiO_2 与 Degussa P25 在 pH 为 4,投加量为 1.0 g/L,不同氟离子初始浓度下的平衡吸附量如图 5 所示,本研究使用 Langmuir 模型与 Freundlich 模型对数据进行拟合[19]。其中,Langmuir 模型的吸附等温线见式(3):

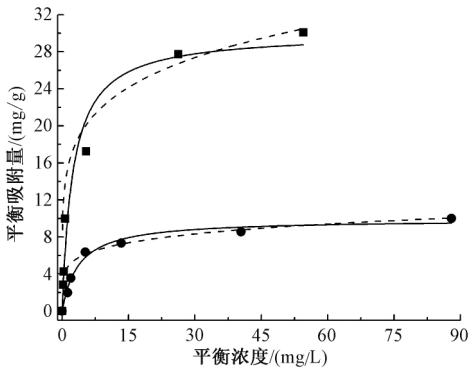
$$Q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{3}$$

式中: Q_{max} 为吸附剂的最大吸附量,mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数,L/mg。

Freundlich 模型的吸附等温线表达式见式(4):

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

式中: K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数,$mg^{1-n} \cdot L^n/g$; $1/n$ 为与吸附亲和力相关的常数。



■ TiO_2; ● P25; ——Langmuir 模型; ----Freundlich 模型。

图 5　TiO_2 和 Degussa P25 的吸附等温线

Figure 5　Adsorption isotherms for F^- onto TiO_2 and Degussa P25

表 2 中列出了氟离子吸附等温线模型的相关参数,拟合 Langmuir 模型的相关系数(R^2)大于 Freundlich 模型。表明 Langmuir 模型更适合于描述 TiO_2 对氟离子的吸附行为,即 TiO_2 的有效吸附位点是有限的,并且更趋向于单分子层吸附,当有效吸附位点被氟离子完全占据后,吸附过程出现了动态平衡[19]。通过比较发现,TiO_2 对氟离子的拟合最大吸附量可达 30.02 mg/g,高于 Degussa P25 的 9.89 mg/g,可以看出,TiO_2 的对氟离子吸附性能好于 Degussa P25。另外,由表 2 可看出: Freundlich 常数 $1/n$ 为 0.1~0.5,说明 TiO_2 对氟离子的吸附过程较容易进行。

表 2　Langmuir 和 Freundlich 等温线模型拟合参数

Table 2　Adsorption equilibrium parameters acquired from the Langmuir and Freundlich models in the adsorption of F^- onto the TiO_2 and Degussa P25

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_{max}/(mg/g)	K_L/(L/mg)	R^2	K_F/($mg^{1-n} \cdot L^n$/g)	$1/n$	R^2
TiO_2	30.02	0.41	0.9659	14.83	0.18	0.8629
P25	9.89	0.27	0.9815	4.59	0.17	0.8575

2.2.4　吸附动力学实验

吸附动力学主要研究吸附剂的吸附过程与吸附时间之间的关系,反映吸附速度与吸附动态平衡关系。本研究用准一级和准二级动力学模型对数据进行拟合[20]。其中,准一级动力学模型的表达式为式(5):

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{5}$$

式中: Q_e 为平衡吸附量,mg/g; Q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g; k_1 为准一级动力学模型的吸附速率常数,min^{-1}。

准二级动力学模型的表达式为式(6):

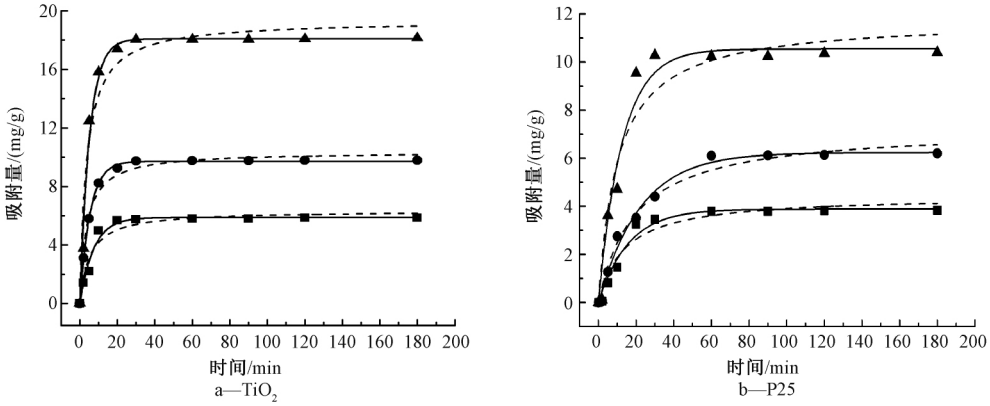
$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \tag{6}$$

式中: k_2 为准二级动力学模型的吸附速率常数,g/(mg·min)。

图 6 为 pH 为 4,投加量为 1.0 g/L,不同初始浓度下 TiO_2 吸附氟离子的准一级和准二级动力学模型的拟合曲线,表 3 列出了动力学拟合参数。由图 6 可看出: 在吸附的前 20 min,氟离子的去除速率非常快,随后去除速率开始减缓,该吸附过程在 30 min 内即可达到吸附平衡。结合图 6 和表 3 可以看出,准一级动力学模型的拟合相关系数(R^2)要高于准二级动力学模型,且准一级动力学拟合得到的 $Q_{e,1,拟合}$ 更接近实验值 $Q_{e,1,实验}$,说明 TiO_2 对氟离子的吸附行为用准一级动力学模型描述更合适,反应速率与氟离子浓度呈线性相关。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

研究离子的扩散机理有助于理解扩散过程对吸



■ 6 mg/L; ● 10 mg/L; ▲ 20 mg/L; ——准一级动力学; ----准二级动力学。

图6 不同初始浓度下 TiO_2 和 Degussa P25 的吸附动力学曲线(pH=4,投加量为 1.0 g/L)

Figure 6 Contact time versus adsorption capacity of F^- onto TiO_2 and Degussa P25 at various initial concentrations

表3 不同初始浓度下 TiO_2 和 Degussa P25 的吸附动力学参数

Table 3 Kinetic parameters obtained from the pseudo-first-order and pseudo-second-order models of F^- adsorption onto TiO_2 and Degussa P25 at various initial concentrations

吸附剂	C_0/(mg/L)	准一级动力学				准二级动力学		
		k_1/min^{-1}	$Q_{e,1,拟合}$/(mg/g)	$Q_{e,1,实验}$/(mg/g)	R^2	k_2/[g/(mg·min)]	$Q_{e,2}$/(mg/g)	R^2
TiO_2	6	0.14	5.88	5.87	0.9774	0.19	6.35	0.9430
	10	0.18	9.73	9.79	0.9992	0.28	10.37	0.9847
	20	0.19	18.09	18.14	0.9832	0.28	19.33	0.9522
P25	6	0.06	3.89	3.83	0.9727	0.07	4.44	0.9424
	10	0.05	6.24	6.20	0.9878	0.05	7.27	0.9794
	20	0.08	10.55	10.41	0.9784	0.10	11.78	0.9516

附速度的影响。氟离子在吸附剂内部的扩散过程可用 Weber-Morris 模型来描述,方程式如下:

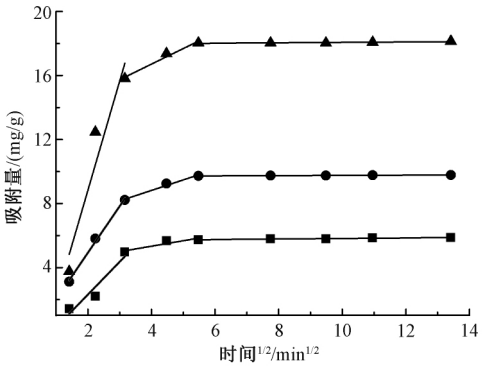
$$q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + C_i \tag{7}$$

式中: K_i 为粒内扩散速率常数,mg/(g·$min^{1/2}$); C_i 为与厚度有关的边界层常数,C_i 值越大,边界层对吸附的影响越大。

将吸附数据进行分段线性拟合,拟合曲线如图7所示。可以看出,该吸附过程为多阶段过程。第1阶段约为前3 min,包含吸附质通过边界层到达吸附剂表面的外扩散;第2阶段为3~6 min,发生在吸附剂孔隙内部,速率较低,起主要作用的是颗粒内扩散过程;第3阶段为6~14 min,是最后的平衡阶段。并且,图中直线都不经过原点,说明 TiO_2 吸附氟离子的机理较为复杂,颗粒内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对其也存在影响。

2.2.5 溶液中共存阴离子的影响

考虑到地下水中的其他阴离子会在同一活性位点与氟离子发生竞争,因此需要评估溶液中其他干扰



—■—6 mg/L; —●—10 mg/L; —▲—20 mg/L。

图7 TiO_2 吸附数据的 Weber-Morris 模型拟合

Figure 7 Weber-Morris model fitting results of TiO_2

离子对吸附剂除氟性能的影响。图8给出了地下水中常见的几种阴离子在不同浓度下对 TiO_2 除氟吸附性能的影响。

由图8可知:当溶液中存在 SO_4^{2-}、CO_3^-、NO_3^-、Cl^- 时,随着浓度的升高,TiO_2 对氟离子的吸附量有所降低,但降低趋势平缓,说明离子强度对吸附过程的影响是有限的。Hu 等[21]经研究认为,离子强度对吸附

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

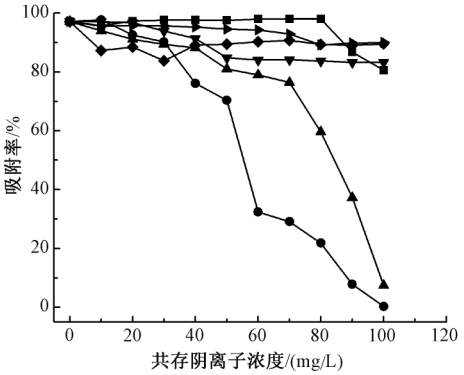


图 8　不同浓度的溶液共存阴离子对 TiO_2 除氟的影响

(C_0 = 10 mg/L，pH = 4，投加量为 1.0 g/L)

Figure 8　Effect of different concentrations of co-exist ions on the adsorption of F^- onto TiO_2

的影响验证了静电作用的影响。当溶液中存在的 $\rho(PO_4^{3-})$、$\rho(CO_3^{2-})$ 超过 50 mg/L 时，除氟率随着阴离子浓度增加而显著降低。这是因为 CO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 会发生水解产生 OH^-，从而使得溶液 pH 升高，氟离子吸附效率降低，该实验结果也证实了 pH 对除氟的影响(第 2.2.2 节)，与韩晓峰等[22]的实验结果相一致。

2.2.6　温度的影响

通过吸附热力学实验，可以研究不同温度下吸附剂吸附过程的机理。焓变(ΔH，kJ/mol)、吉布斯自由能变化(ΔG，kJ/mol)和熵变(ΔS，kJ/(mol·K))等热力学参数可以通过热力学方程式(8)和式(9)来计算：

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln K_T \quad (8)$$

$$\ln K_T = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

式中：R 为通用气体常数，8.314 J/(mol·K)；T 为温度，K；K_T 为分配系数。

将 288，298，308，318 K 温度下，初始浓度为 5，10，20 mg/L 的吸附数据进行热力学拟合，相关热力学参数见表 4。结果表明：不同温度下的 ΔG 值皆为负值，且温度越高，ΔG 越小，表明该吸附过程是可行且自发的，温度越高，自发程度越大。ΔH 值为正值，表明该吸附过程是吸热过程；ΔS 值为正值，表明吸附过程为熵增的过程，即升高温度会加快氟离子的扩散速率，使得氟离子与表面吸附活性位点结合作用力增大，进而增加氟离子的吸附量。

表 4　TiO_2 的吸附热力学参数

Table 4　Thermodynamic parameters of F^- adsorption onto TiO_2

C_0/(mg/L)	ΔH/(kJ/mol)	ΔS/[kJ/(mol·K)]	ΔG/(kJ/mol)			
			288 K	298 K	308 K	318 K
5	17.54	0.07	−1.91	−2.59	−3.26	−3.94
10	14.36	0.05	−0.88	−1.41	−1.94	−2.47
20	14.23	0.06	−3.00	−3.60	−4.20	−4.80

3　结　论

1) 在 50 ℃低温条件下，通过水解法得到锐钛矿型 TiO_2，表面有丰富的有机基团，比表面积为 278.93 m^2/g。

2) TiO_2 对氟离子具有较好的吸附性能，在 pH 值为 2~5 时，除氟率>85%。TiO_2 对氟离子的吸附过程在常温条件下符合 Langmuir 等温线模型，拟合出的最大吸附量为 30.02 mg/g，高于 Degussa P25 的 9.89 mg/g。动力学拟合结果表明，吸附过程符合准一级动力学模型。颗粒内扩散过程是氟离子吸附速率的控制步骤，但不是唯一的速率控制步骤。溶液中较高浓度的共存阴离子 PO_4^{3-}、CO_3^{2-} 对 F^- 吸附效率影响较大。

3) TiO_2 主要通过静电作用吸附氟离子，酸性条件更利于水中氟离子的去除。TiO_2 对氟离子的吸附过程是一个自发且吸热的过程。

参考文献

[1]　朱其顺，许光泉. 中国地下水氟污染的现状及研究进展[J]. 环境科学与管理，2009，34(1)：42-44，51.

[2]　全国生活饮用水水质与水性疾病调查协作组. 中国生活饮用水地图集[M]. 北京：中国地图出版社，1990.

[3]　许乃才，洪天增，刘忠，等. 介孔氧化铝的可控制备及优异除氟性能[J]. 材料导报，2017，31(6)：45-49.

[4]　杜鹏. 铝的过量摄入对人体影响分析研究[J]. 中国卫生产业，2018，15(13)：150-151.

[5]　胡东，李坤，孙富兴，等. 负载氧化镧泡沫玻璃脱除水中氟离子[J]. 无机盐工业，2016，48(11)：52-56.

[6]　ZHOU X T，JI H B，HUANG X J. Photocatalytic degradation of methyl orange over metalloporphyrins supported on TiO_2 degussa P25[J]. Molecules，2012，17(12)：1149-1158.

[7]　BABAEIVELNI K，KHODADOUST A P. Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: effect of pH，ionic strength，and co-existing ions[J]. Journal of Colloid & Interface Science，2013，394(1)：419-427.

[8]　LIANG S H，XUE Y W，GAO B，et al. Removal of fluoride from aqueous solution by TiO_2-based composites[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers，2017，74：205-210.

[9]　ZENG Y F，XUE Y W，LIANG S H，et al. Removal of fluoride from aqueous solution by TiO_2 and TiO_2-SiO_2 nanocomposite[J].

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Chemical Speciation & Bioavailability, 2017, 29(1): 25-32.

[10] YAN L, TU H W, CHAN T S, et al. Mechanistic study of simultaneous arsenic and fluoride removal using granular TiO_2-La adsorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 983-992.

[11] 宗志芳，杨麟，张浩，等. 环境协调型 Ce-La/TiO_2 复合材料的制备及光-湿-热性能 [J]. 材料工程，2018，46(5): 145-150.

[12] 王江炎，刘保顺，中田一弥. 结晶度，{001}/{101}晶面比和 Au 负载对热处理 $TiOF_2$ 制备的锐钛矿 TiO_2 光催化活性的影响 [J]. 催化学报，2019，40(3): 403-412.

[13] CHEN X, TANG L J, YANG S, et al. A low-temperature processed flower-like TiO_2 array as an electron transport layer for high-performance perovskite solar cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(17): 6521-6526.

[14] SUGIMOTO T, ZHOU X P. Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by the gel-sol method: 2. adsorption of OH-ions to $Ti(OH)_4$ gel and TiO_2 particles [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2002, 252(2): 347-353.

[15] LV L, LI K, XIE Y T, et al. Enhanced osteogenic activity of anatase TiO_2 film: surface hydroxyl groups induce conformational changes in fibronectin [J]. Materials Science & Engineering C, 2017, 78: 96-104.

[16] LI X Y, WANG D, CHENG G X, et al. Preparation of polyaniline-modified TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 81(3/4): 267-273.

[17] KUMAR P M, BADRINARAYANAN S, Sastry M. Nanocrystalline TiO_2 studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states [J]. Thin Solid Films, 2000, 358(1/2): 122-130.

[18] GóMEZ P C, GáLVEZ O, MOSTEO R G, et al. Clusters of atmospheric relevance: $H_2O/HCl/HNO_3$. Prediction of IR & MW spectra [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(18): 4617-4624.

[19] FOO K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 2-10.

[20] KARUNANITHI R, YONG S O, DHARMARAJAN R, et al. Sorption, kinetics and thermodynamics of phosphate sorption onto soybean stover derived biochar [J]. Environmental Technology & Innovation, 2017, 8: 113-125.

[21] HU Y Q, GUO T, YE X S, et al. Dye adsorption by resins: effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 392-397.

[22] 韩晓峰，李红艳，孟庆兰，等. 负载镧镁活性氧化铝的制备及除氟性能研究 [J]. 环境工程，2015，33(7): 56-60，71.

(上接第90页)

燃用 B10 生物柴油排放核态颗粒和聚集态颗粒与纯柴油相比均有所下降，进港工况下核态颗粒数量下降幅度最大，达到 55.6%，出港工况下聚集态颗粒数量下降最明显，达到 12.8%。

4) 内河船舶燃用 B10 生物柴油后能有效降低气态物和颗粒物排放。可见，推广使用生物柴油有利于节省化石能源并治理大气环境污染，为打赢蓝天保卫战提供新思路。

参考文献

[1] 梁明，陈柔笛. 中国海上贸易通道现状及经略研究 [J]. 国际经济合作，2014(11): 79-84.

[2] 史吉平，杜风光，张龙，等. 生物柴油: 绿色能源 [J]. 上海节能，2006(6): 75-77.

[3] 王雷，王建，袁韦韦，等. 地沟油酯交换法制取生物柴油的研究进展 [J]. 环境工程，2015，33(增刊1): 520-525，537.

[4] 张允华，楼狄明，谭丕强，等. 公交车燃用生物柴油的排放性、经济性与可靠性 [J]. 中国环境科学，2017，37(7): 2773-2778.

[5] 吴刚，江国和，杨智远，等. 船用柴油机燃用生物柴油排放与消烟机理 [J]. 哈尔滨工程大学学报，2019，40(3): 468-476.

[6] 许广举，李铭迪，李学智，等. 不同掺混比例生物柴油的非常规污染物排放特性 [J]. 农业工程学报，2015，31(21): 227-232.

[7] 侯军兴，文振华，刘元朋，等. 二甲醚与生物柴油喷射过程试验研究 [J]. 车用发动机，2014(1): 66-69.

[8] 尹航，丁焰，葛蕴珊，等. 内河船舶柴油机的实际排放特征 [J]. 环境科学研究，2014，27(5): 470-476.

[9] 付明亮，刘欢，贺克斌. 实际工况下内河航行船舶 NO_x 排放测试与分析 [J]. 环境工程学报，2018，12(4): 1065-1070.

[10] 郑轶，陈文，魏小栋，等. 餐饮废油基生物柴油对柴油机有害排放特性的影响 [J]. 柴油机，2018，46(5): 7-12.

[11] GIAKOUMIS E G, RAKOPOULOS C D, DIMARATOS A M, et al. Exhaust emissions of diesel engines operating under transient conditions with biodiesel fuel blends [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(5): 691-715.

[12] 李瑞娜，王忠，刘帅. 十六烷值改进剂对甲醇/生物柴油柴油机排放的影响 [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(20): 67-72.

[13] RAKOPOULOS D C, RAKOPOULOS C D, HOUNTALAS D T, et al. Investigation of the performance and emissions of bus engine operating on butanol/diesel fuel blends [J]. Fuel, 2010, 89(10): 2781-2790.

[14] LI R N, WANG Z. Study on status characteristics and oxidation reactivity of biodiesel particulate matter [J]. Fuel, 2018, 218: 218-226.

[15] XIAO M Y, LIU H F, BI X J, et al. Experimental and numerical investigation on soot behavior of soybean biodiesel under ambient oxygen dilution in conventional and low-temperature flames [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(4): 2663-2676.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net