化工进展
Chemical Industry and Engineering Progress
ISSN 1000-6613,CN 11-1954/TQ

《化工进展》网络首发论文

题目：　改性聚吡咯材料去除水中氟离子的性能
作者：　冯江涛，王晞，赵旭阳，龚向红，延卫
DOI：　10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1551
收稿日期：　2020-08-05
网络首发日期：　2020-10-12
引用格式：　冯江涛，王晞，赵旭阳，龚向红，延卫．改性聚吡咯材料去除水中氟离子的性能．化工进展. https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1551

网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

网络首发时间：2020-10-12 16:46:41
网络首发地址：https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1954.TQ.20201012.1530.005.html

研究开发

DOI：10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1551

改性聚吡咯材料去除水中氟离子的性能[1]

冯江涛[1]，王晞[1]，赵旭阳[1]，龚向红[2]，延卫[1]

（[1]西安交通大学能源与动力工程学院环境工程系，陕西 西安 710049；[2]义乌市水处理有限责任公司，浙江 义乌 322000）

摘要：通过控制合成条件和在聚合过程中分别引入酸性红 G (ARG)、甲基橙（MO）、α-环糊精（α-CD）和甲基橙等掺杂剂合成了表面带有毛刺的纤维、不同直径纳米纤维编织成的微米片状特殊微形貌的改性聚吡咯（PPy）材料。通过场发射扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）、傅里叶红外光谱分析（FT-IR）、氮气吸脱附分析（BET）、Zeta 电位分析等方法对其物理化学性能进行了表征，并将其应用于水体低浓度氟离子的吸附去除，比较了改性聚吡咯材料与传统方法合成的颗粒状聚吡咯对氟离子吸附的性能。结果表明：改性的特殊微形貌 PPy 的比表面积比传统颗粒状 PPy 提高了 7~10 倍；在常温和 pH=5 的条件下，F^-初始浓度在 3~5 mg/L，投加量为 2 g/L 时，改性的特殊微形貌 PPy 可在 10 min 之内达到吸附平衡，并将 F^-的浓度降低到国家《生活引用水卫生标准》（GB 5749-2006）规定的 1 mg/L 以下，说明特殊微形貌的控制对 PPy 吸附 F^-具有很大影响。另外，该吸附行为是自发的放热过程，Langmiur 模型可以很好地拟合该吸附过程，PPy 对 F^-的去除主要涉及离子交换作用。

关键词：聚吡咯（PPy）；氟离子；吸附；特殊微形貌；机理

中图分类号：X523　　**文献标志码：**A

Removal of fluoride from water by modified polypyrrole

FENG Jiangtao[1]，*WANG Xi*[1], *ZHAO Xuyang*[1], *GONG Xianghong*[2], *YAN Wei*[1]

([1] Department of Environmental Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; [2] Yiwu Water Treatment Co. Ltd., Yiwu 322000, Zhejiang, China)

Abstract: Modified polypyrrole (PPy) nanofibers with different diameters were synthesized by controlling the synthesis conditions and adding ARG, MO and α-CD+MO in the polymerization process, respectively. The physicochemical properties of the as-prepared PPy were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), nitrogen adsorption desorption analysis (BET) and zeta potential analysis. The results showed that the specific surface area of PPy with special morphology was 7-10 times higher than that of traditional granular PPy. Compared with traditional granular PPy, the modified PPy with special morphology can reach the adsorption equilibrium within 10 min at room temperature and pH=5 when the initial concentration of F^- was 3~5 mg/L and the dosage was 2 g/L. The concentration of F^- can be reduced to less than 1 mg/L in the Integrated Wastewater Discharge Standard (GB 5749-2006). The results indicated that the control of special morphology had a great influence on the adsorption

收稿日期：2020-08-05；**修改稿日期：**2020-10-05。

基金项目：国家自然科学基金面上项目（51978569）。

第一作者：冯江涛（1991—），男，博士，副教授，研究方向为新型吸附材料。E-mail：fjtes@xjtu.edu.cn。

通信作者：延卫，教授，博士生导师，研究方向为环境友好材料，工业水深度处理。E-mail：yanwei@xjtu.edu.cn。

of F^- by PPy. In addition, the adsorption behavior was a spontaneous exothermic process, which can be well fitted by Langmuir model. The removal of F^- by PPy was mainly the result of ion exchange.

Keywords： Polypyrrole(PPy); Fluorine ion; Adsorption; Special morphology; Mechanism

水体氟污染对环境和人体都会产生较大危害。长期饮用氟浓度超过 1.5 mg/L 的水会引起人体氟中毒，摄入过量的氟会引起氟斑牙症状，也会对人体的骨骼健康造成危害，导致氟骨症[1]。另外，过量的氟会损害人体的代谢功能，导致血栓的形成，更为严重的是，氟中毒对于儿童的肾脏危害极大，很容易导致肾脏疾病的发生[2]。我国国家标准规定饮用水中氟化物的含量应控制在 0.5~1.0 mg/L(《生活引用水卫生标准》GB 5749-2006) 。因此，水中氟离子浓度超过 1.0 mg/L 时，必须处理后才能使用。

目前，水中氟离子处理的方法有化学沉淀法[3]、膜分离法[4-5]、离子交换法[6]和吸附法[7-8]。其中，吸附法由于操作简单，效率较高，可对低浓度氟离子实现高效处理，被越来越多地应用于水中氟离子的去除。聚吡咯（PPy）是一种结构型导电聚合物，其环境友好稳定。特殊的分子结构使得聚吡咯能够可逆地与水中的离子结合和脱离，从而实现对水中离子的可逆吸脱附。特别是对氟离子、氯离子等结构尺寸较小的离子，具有优异的可逆吸附性能[9-10]，特别是对浓度在 1~10 mg/L 的低浓度 F^-废水具有较好的去除效果。

已有文献报道了聚吡咯对水中氟离子的吸附行为[11-12]。然而，由于纯的聚吡咯比表面积较小，这限制了其对氟离子的吸附容量。研究发现酸性红 G(ARG)、甲基橙(MO)、α-环糊精(α-CD)及它们的复合物可以通过自身的模板作用和结构导向作用调控聚吡咯的微观形貌，影响其比表面积和表面功能基团，并进而影响到其对水中氟离子的吸附性能。同时，只需要将这几种材料加入到聚吡咯的合成体系中，对合成条件进行适当控制，即可得到特殊微形貌的改性聚吡咯材料[13-15]。因此，本研究在合成过程中分别引入 ARG、MO、α-CD 和 MO 制备出具有特殊微形貌的聚吡咯材料，考察微观形貌变化对 PPy 材料比表面积和吸附去除水中氟离子行为的影响，对环境友好的聚吡咯材料应用于水中氟离子的去除具有重要意义。

1 实验材料和方法

1.1 材料

吡咯（Py）、酸性红 G（ARG）、甲基橙（MO）、环糊精（α-CD）、三氯化铁（$FeCl_3$）、氢氧化钠（NaOH）、盐酸（HCl）、氟化钠（NaF）等化学试剂购于国药集团化学试剂有限公司，均为分析纯；使用的去离子水采用南京易普易达公司生产的 EPED-40TF 型纯水机制备。

1.2 分析测试仪器

场发射扫描电子显微镜（SEM，附带 X 射线光谱元素分析（EDS）），JSM-7800F 型，日本 JEOL 公司；透射电子显微镜（TEM），G2F30 型，日本 JEOL 公司；傅里叶变换红外光谱仪，Bruker Tensor 3，德国布鲁克公司；氮气吸脱附分析仪（对氮气吸脱附结果进行 Brunauer-Emmett-Teller（BET）和 Barrett-Joyner-Halenda（BJH）分析），ASAP 2020 型，美国 Micromeritics 公司；电位测定仪，Malvern Zetasizer Nano ZS90 型，英国马尔文仪器有限公司。

氟离子浓度用上海雷磁生产的 PXS-270 型离子计配 PF-2-01 型氟离子选择电极测试。配置 3 mg/L，5 mg/L，10 mg/L，20 mg/L，50 mg/L 的 NaF 标准液，采用离子选择电极做出氟离子的标准曲线，然后依据标准曲线测试所测试水中的氟离子浓度。

1.3 吸附剂的制备

1）纯 PPy

将 0.031 mol 吡咯单体（Py）与 30 mL 去离子水混合，转移至三口烧瓶中并置于 5℃的恒温槽中，搅拌条件下缓慢滴加 1 mol/L 的 $FeCl_3$ 溶液 33.4 mL，滴加速度约为 0.3 mL/min，滴加完毕后搅拌反应 12 h；抽滤，以去离子水洗至滤液无色，所得固体在 50℃烘箱烘干，得黑色固体粉末，命名为纯 PPy。

2）ARG/PPy

将 0.031 mol 吡咯单体与 30 mL 去离子水混合，按照[ARG]/[Py]= 0.3 的比例加入 ARG 染料，磁力搅拌之后转移至三口烧瓶并置于 5℃的恒温槽中，搅拌条件下缓慢滴加 1 mol/L 的 $FeCl_3$ 溶液 33.4 mL，滴加速度约为 0.3 mL/min，滴加完毕后搅拌反应 12 h；过滤，所的固体用索氏提取至提取液（甲醇）无色，50℃烘箱烘干，得黑色固体粉末，命名为 ARG/PPy。

3）MO/PPy

合成方法如与 ARG/PPy 相同，只是在合成过程中将使用 MO 代替 ARG，最终得到黑色固体粉末，命名为 MO/PPy。

4）α-CD/MO/PPy

合成方法与 ARG/PPy 相同，只是在合成过程中按照[MO]/[Py]=0.3，[α-CD]/[MO]=0.5 的比例加入 MO 和 α-CD，最终得到黑色固体粉末，命名为 α-CD/MO/PPy。

1.4 吸附实验方法

所有的吸附实验都是在转速为 220 r/min 的恒温（25±1℃）摇床中进行的，吸附达到平衡后，将混合液离心，并以 0.45 μm 滤膜过滤，滤液加入总离子强度缓冲液，用电极法测量并计算氟离子浓度。然后通过公式(1)和(2)分别计算合成材料对氟离子的吸附容量 q_e (mg/g) 和吸附去除率 η（%）。

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \tag{1}$$

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

式中：q_e 为平衡吸附容量，mg/g；C_e 为溶液中氟离子在吸附平衡时的浓度，mg/L；C_0 为氟离子溶液的初始浓度，mg/L；V 为含有氟离子溶液的体积，L；m 为所用吸附材料的质量，g；η 为氟离子去除率(%)。

具体的吸附实验设计如下：

1）pH 的影响

用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 调节含氟溶液初始 pH 值，溶液分别稳定在 pH=1，3，5，7，9，11，氟离子初始浓度为 3 mg/L，吸附剂浓度为 2 g/L，吸附时间为 3 h，温度为 25±1℃。

2）吸附剂投加量的影响

调节 pH=5，氟离子初始浓度为 10 mg/L，称取一定量吸附剂加入到含氟溶液中，设定吸附剂浓度为 1 g/L，2 g/L，4 g/L，8 g/L，12 g/L，16 g/L，20 g/L，吸附时间为 3 h，温度为 25±1℃。

3）吸附动力学

选取 3 mg/L，5 mg/L，10 mg/L 三种不同氟离子初始浓度，调节 pH=5，吸附剂投加量为 2 g/L，将 0.2 g 吸附剂加入到 100 mL 氟离子溶液中，在(25±1)℃下设定 0~120 min 内特定的时间点快速取样 5 mL，经滤膜过滤测试氟离子浓度，使用准一级动力、准二级动力学模型进行模拟分析。

4）吸附等温线

调节 pH=5，吸附剂浓度为 2 g/L，选取 6 种初始氟离子浓度（3 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、30 mg/L），在 15℃，25℃，35℃下吸附 3 min 后取样并测定溶液中剩余氟离子的含量，对实验结果进行 Langmuir 和 Freundlich 模型模拟分析。

5）循环再生性能

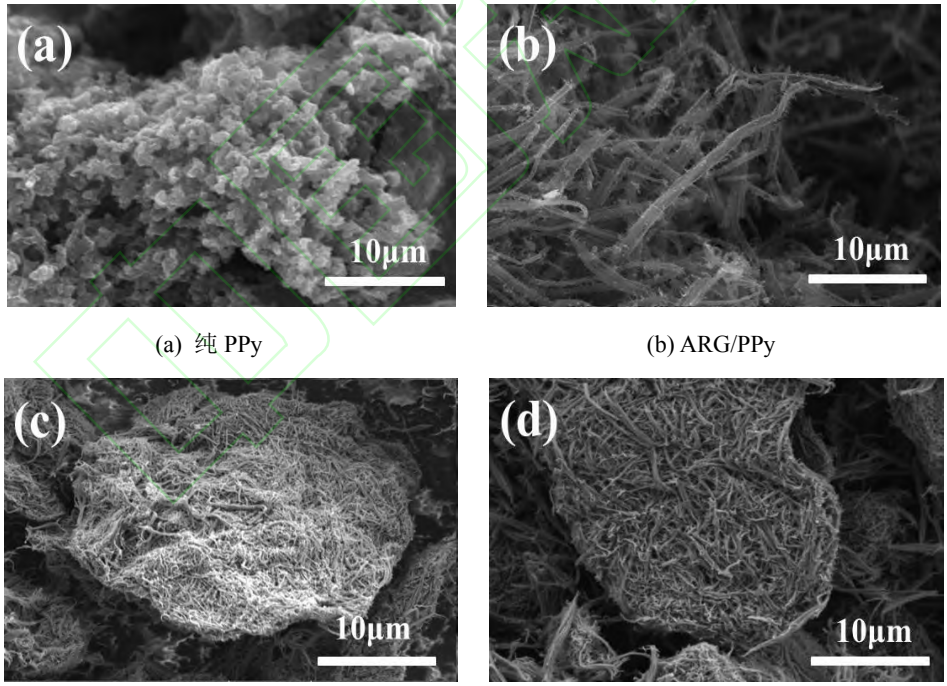
调节 pH=5，氟离子初始浓度为 10 mg/L，吸附剂投加量为 2 g/L，吸附时间为 3 h，温度为(25±1)℃。在吸附剂吸附氟离子后，用去离子水洗涤，再将吸附剂加入到 0.1mol/L 的 NaOH 溶液中，置于摇床解吸 3h，洗涤过滤后以 0.1 mol/L 的 HCl 溶液进行活化处理后再进行吸附实验，循环 5 次。

2 实验结果与讨论

2.1 PPy 的结构和物化性能表征

2.1.1 SEM 分析

合成的 PPy 材料的微观形貌如图 1 所示。由图可知，纯 PPy 为粒径较均匀的团聚在一起的颗粒状形貌，其颗粒大小不到 1 μm。与之不同的是，ARG/PPy 为表面带有毛刺的纤维结构；MO/PPy 和 α-CD/MO/PPy 的形貌相似，均为纳米纤维编织成的片状复合形貌。所不同的是，组成 MO/PPy 片状结构的纤维较细，而组成 α-CD/MO/PPy 片状结构的纤维较粗。



(a) 纯 PPy　　(b) ARG/PPy

(c) MO/PPy　　(d) α-CD/MO/PPy

图 1 合成的四种 PPy 材料的 SEM 图

能量色散 X 射线光谱元素分析（EDS）结果显示（结果见表 1），各样品中基本都含有 C、N、O 和 Cl 元素。其中氯元素源于氧化聚合过程中的氧化剂 $FeCl_3$，Cl^-作为补偿离子与 PPy 分子链上的 N^+结合，维持 PPy 材料的电荷中性。具有特殊形貌的 PPy 材料中 Cl 含量比纯 PPy 略高，这可能是因为特殊微形貌有利于 Cl^-对 PPy 的掺杂。而 ARG/PPy、MO/PPy 和 α-CD/MO/PPy 这三种材料结构中 C 和 N 含量的变化和 O

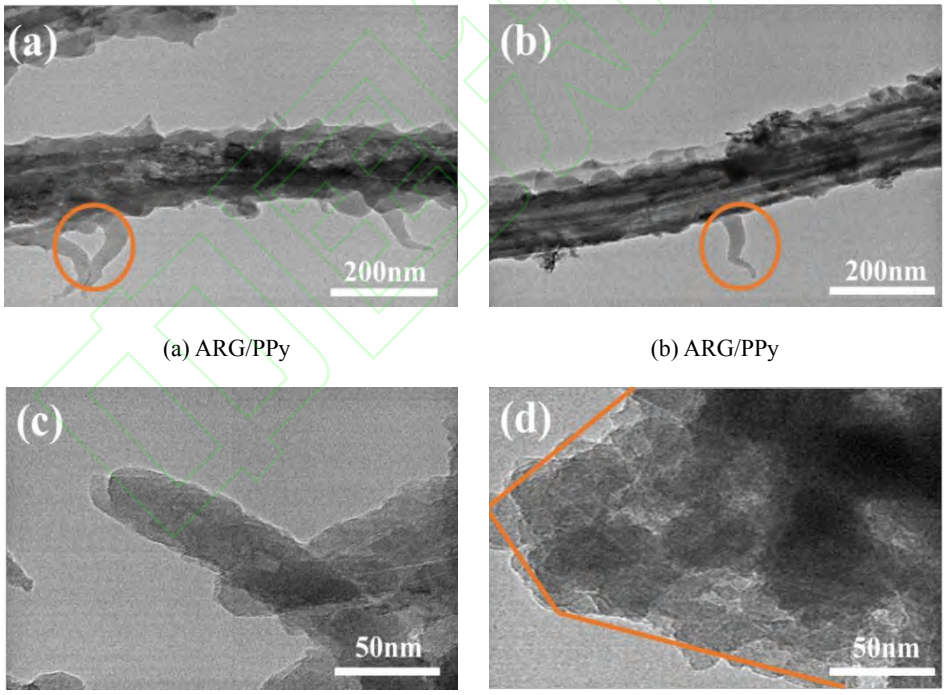
元素的出现，说明了 ARG、MO 和 α-CD/MO 等物质对 PPy 的掺杂。这些物质的掺杂一方面导致 PPy 微观形貌的变化，另一方面引入了更多的有机基团，有利于材料对 F^-的吸附。

表 1　不同形貌 PPy 材料的 EDS 分析

样品名称	碳原子质量分数/ %	氮原子质量分数/%	氧原子质量分数/%	氯原子质量分数/%
纯 PPy	50.55	46.44	-	3.01
ARG/PPy	57.50	28.40	10.79	3.31
MO/PPy	50.44	31.23	14.68	3.65
α-CD/MO/PPy	55.33	30.56	10.16	3.95

2.1.2 TEM 分析

合成材料的 TEM 结果如图 2 所示。由图可见，ARG/PPy 的微观形貌为表面带刺的纳米纤维状形貌，表面刺的长度为 150 nm 左右，直径 30~50 nm 之间，纳米纤维直径为 200 nm 左右。MO/PPy 微米片状结构中纤维直径在 45 nm 左右，与 ARG/PPy 相比，纤维更细。α-CD/MO/PPy 透射电镜图中可以看到明显的片状结构，并且可以观察到表面覆盖的纳米纤维。这也证实了掺杂剂诱导合成的 PPy 材料拥有特殊的微观形貌，说明不同掺杂剂的加入以及合成条件的调控可以控制合成具有特殊微形貌的 PPy 材料，这种形貌上的改变能够影响 PPy 的表面结构与性质。



(a) ARG/PPy　　(b) ARG/PPy

(c) MO/PPy　　(d) α-CD/MO/PPy

图 2 三种 PPy 样品的 TEM 图

2.1.3　FTIR 分析

合成的四种 PPy 样品的红外光谱如图 3 所示。如图所示，四种材料的红外谱图在 3410 cm^{-1} 附近都出现了聚吡咯分子结构中 N-H 键的伸缩振动峰；在 1561 cm^{-1} 附近都有吡咯环中 C=C 伸缩振动峰，1296 cm^{-1} 附近为 C-C 伸缩振动吸收峰，1178 cm^{-1} 附近处为 C-N 伸缩振动峰，1095 cm^{-1} 附近为 C-H 的弯曲变形振动吸收峰，这些吸收峰的存在说明了聚吡咯骨架结构的存在[16]。另外，在 ARG/PPy 和 MO/PPy 的红外光

谱中，在 3122 cm^{-1} 和 1648 cm^{-1} 附近处分别有较弱的苯环上的 C-H 振动峰和苯环上的 C=C 伸缩振动峰。而在 α-CD/MO/PPy 的红外光谱中，在 2870 cm^{-1} 附近出现了亚甲基基团中 C-H 的反对称伸缩振动峰，证明了 PPy 分子中环糊精的存在。结果表明，本研究成功合成了改性聚吡咯，并且没有改变聚吡咯的分子结构。

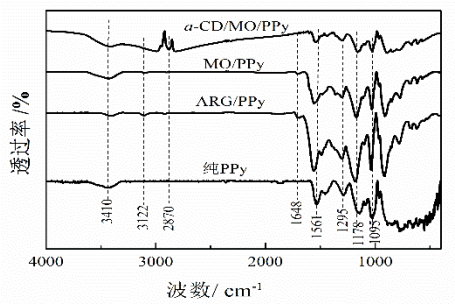


图 3 合成 PPy 样品的红外光谱图

2.1.4 氮气吸脱附等温线

合成的 PPy 材料的氮气吸脱附等温曲线分析结果见图 4 和表 2。图 4 为四种 PPy 对 N_2 的吸脱附等温线与孔径分布曲线，根据国际纯粹与应用化学会(IUPAC)所定义的 5 种气体吸附等温线[17]，纯 PPy 吸脱附曲线属于III型吸附等温线，吸附曲线与脱附曲线几乎完全重合，其与吸附质之间的作用较弱。三种特殊形貌 PPy 的 N_2 吸脱附曲线有较明显的 H3 型滞后环，这是由片状粒子堆积的狭缝孔导致的。这也证实了材料表面的孔径为介孔（2~50 nm），这与表 2 中测得的材料平均孔径属于介孔范围相符合。不同微形貌 PPy 的平均孔径和孔容不同，这也影响了材料的比表面积，较大的比表面积可以为吸附氟离子提供更多的活性位点，而 ARG/PPy，MO/PPy，α-CD/MO/PPy 分别比纯 PPy 比表面积分别提高了 7~10 倍，也为提高 PPy 的吸附容量提供了可能。

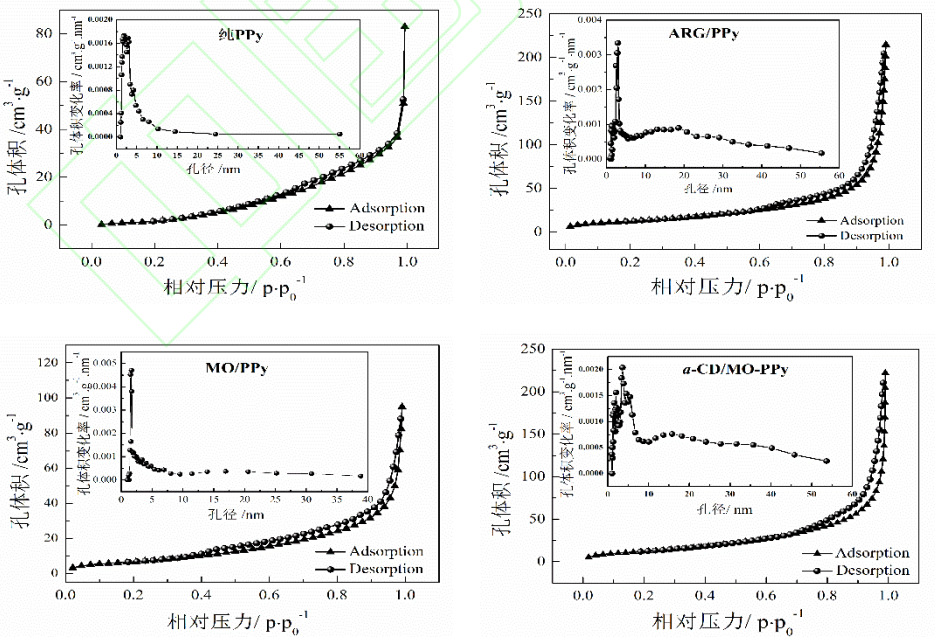


图 4 合成的四种 PPy 材料的 N_2 吸脱附曲线以及孔径分布

表 2 合成的 PPy 材料的比表面积、孔容和孔径值

样品名称	S_{BET}/$m^2 \cdot g^{-1}$	总孔容 V/$cm^3 \cdot g^{-1}$	平均孔径 R/nm

纯 PPy	6.35	0.140	9.49
ARG/PPy	45.36	0.333	11.87
MO/PPy	62.10	0.481	10.75
α-CD/MO/PPy	65.10	0.403	12.75

2.1.5 Zeta 电位分析

材料表面 Zeta 电位在吸附中起到非常关键的作用，反映了不同 pH 条件下材料的表面荷电性能，也反应了 PPy 的表面性质，同时，可用来确定样品的等电点 pH_{pzpc}，其结果如图 5 所示。由图可知，合成的四种 PPy 的 pH_{pzpc} 都在 4~6 之间，这与文献中所报道的 PPy 等电点 pH 一致[18]。当 pH 低于 pH_{pzpc} 时，材料表面带正电，pH 大于 pH_{pzpc} 时，材料表面带负电。值得注意的是，与纯的颗粒状 PPy 相比，特殊形貌的 PPy 表面电位发生了细微的改变，在相同的 pH 条件下，特殊形貌 PPy 具有较高的正电位。这主要是受到材料微观形貌和表面结构的影响，H^+能更大范围地对特殊微形貌 PPy 进行质子化导致的。

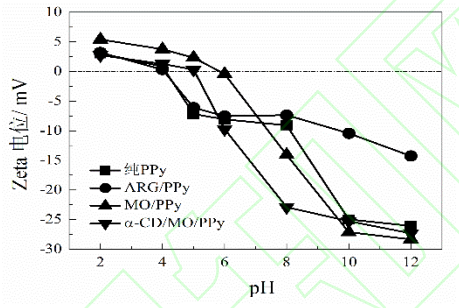


图 5 合成的 PPy 材料在不同 pH 值时的 Zeta 电势图

应当指出的是，当 pH 在 2~6 时，材料表面电位有不同幅度的下降，这是因为材料发生了去质子化过程[18]。当 pH 降低时，溶液中 H^+增多，材料表面质子化，提升了表面电位。而当 pH 上升时，溶液中 OH^-会使得 PPy 去质子化，或者吸附在材料表面，所以材料表面电位下降。这也解释了本研究中四种 PPy 材料表面正电荷在 pH 上升时下降的原因。当 pH 从 6 上升至 10 时，由于 OH^-不断吸附在材料表面使得电位急剧下降，变化过程见公式(3)至(5) [18]。Zeta 电位结果表明不同微形貌 PPy 的表面物理化学性能有一定的差异，这种差异最终有可能影响材料对氟离子的吸附性能。

$$PPyClH^+ + OH^- \rightarrow HPPyCl + H_2O \quad (3)$$

$$PPyCl + OH^- \rightarrow PPyClOH^- \quad (4)$$

$$PPyClOH^- + OH^- \rightarrow PPy^+(OH^-)_2 + Cl^- \quad (5)$$

2.2 吸附实验结果与分析

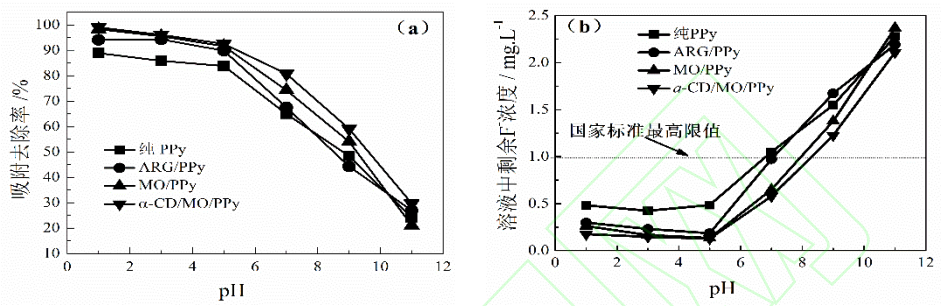
2..2.1 吸附性能影响因素

1）溶液初始 pH

氟离子的吸附很大程度上依赖于溶液的 pH 值，因为 pH 会影响吸附剂表面的物理化学特性，如引起材料表面电位的变化（见 Zeta 电位部分）。同时，吸附质的存在形态也会随着溶液的 pH 发生变化，尤其是氟离子。HF 的解离常数为 3.2，意味着当溶液中的 pH 大于 3.2 时，氟以 F^-的形态存在；当 pH 小于 3.2 时，氟以 HF 分子形态存在[12]。因此，考察溶液 pH 对材料吸附性能的影响是非常必要的。

不同 pH 条件下四种 PPy 材料除氟效果如图 6 所示。图 6 显示在 pH=1~3 区间内，随着 pH 的增大除氟率略有上升，这是因为溶液 pH 越来越接近于 HF 的 pK_a，溶液中越来越多的 F^-被释放出来，而此时吸附

剂表面带正电荷，有利于阴离子的去除，因此增加了除氟率。在 pH=3~5 区间内，F^-几乎被完全释放出来，与带正电的 PPy 之间的作用更加强烈，继续维持较高的除氟率。与特殊形貌的 PPy 相比，纯的颗粒状 PPy 在此时表面正电荷相对较少，除氟率较低。当 pH=5 时，纯 PPy，ARG/PPy、MO/PPy、α-CD/MO/PPy 的除氟率分别为 83.84%，93.74%，95.53%，95.78%，除氟率都较高。在 pH>5 之后，所有材料的除氟效果均急剧下降。这是因为在此 pH 区间内，所有 PPy 样品由于去质子化的原因，不能继续维持较高的除氟效率，这种变化与文献报道一致[11]。随着 pH 值的进一步升高，吸附剂的除氟率继续下降，处于很低的水平，溶液中的 OH^-的增加是影响吸附剂效果的主要原因，OH^-的存在会与 F^-产生竞争吸附，导致除氟率降低[19]。而在 pH=5 时，四种 PPy 对初始浓度为 3 mg/L 的 F^-溶液处理后浓度都降到了国家标准要求的 1 mg/L 以下。

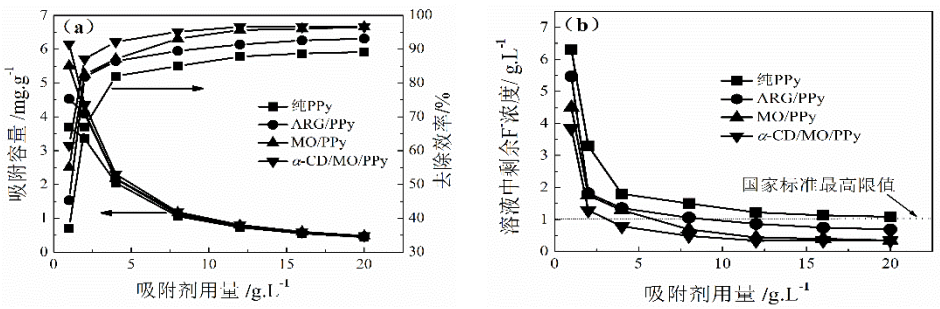


（a）去除效率　　（b）处理后溶液中氟离子浓度

图 6 含氟溶液初始 pH 对氟去除率的影响（温度：25±1℃；吸附时间：3 h；初始 F^-浓度：3 mg·L^{-1}；吸附剂投加量：2 g·L^{-1}）

2）吸附剂投加量

不同 PPy 样品投加量对氟离子去除效果的影响见图 7。结果显示吸附剂的投加量会影响 F^-去除效果。首先，除氟率随着吸附剂投加量的增加而上升，当吸附剂投加量为 1 g/L 时，吸附剂的活性位点相对于吸附质偏少，纯 PPy、ARG/PPy、MO/PPy 与 α-CD/MO/PPy 的对氟离子的去除率分别只有 36.21%，45.34%，55.05%和 61.57%。吸附剂的投加量逐渐增加时，可以提供更多的活性位点吸附更多的氟离子[20]，当吸附剂用量从 2 g/L 增加至 4 g/L 时，氟离子去除率曲线的增加趋势减缓，说明溶液中的氟离子已被大量去除，与此同时，吸附容量呈下降趋势，α-CD/MO/PPy 的吸附容量从 4.36 mg/g 下降到 2.3 mg/g，下降了 47%。当投加量大于 8 g/L 时，去除率趋于平衡，溶液中的氟离子几乎被完全去除；当增加至 20 g/L 时，纯 PPy、ARG/PPy、MO/PPy 与 α-CD/MO/PPy 对氟离子的去除率分别达到了 89.15%，93.12%，96.53%，96.60%，可使 F^-浓度降到国家标准的 1 mg/L 以下。但是吸附剂投加量的增加意味着吸附效率的降低，综合吸附容量以及氟离子去除率两方面因素，选择 2 g/L 作为最佳吸附剂投加量，此时既拥有良好的吸附容量，又具有较高的氟离子去除率，可使水中浓度为 10 mg/L 的氟离子被去除 80%以上，浓度降到 2 mg/L 以下。同时，结果显示在相同的投加量情况下，具有特殊微形貌的 PPy 对 F^-的去除率明显高于纯的颗粒状 PPy，再次证明了特殊形貌能够提高 PPy 对 F^-的去除效率。



(a) 吸附容量和去除率　　(b) 处理后溶液中 F-浓度

图 7 PPy 样品投加量对 F-吸附去除效果的影响（实验条件：pH=5；温度：(25±1)℃；吸附时间：3h；氟离子初始浓度：10 mg·L-1）

2.2.2 吸附动力学分析

采用准一级和准二级动力学模型对四种 PPy 去除氟离子的动力学数据进行模拟。其表达式分别为：

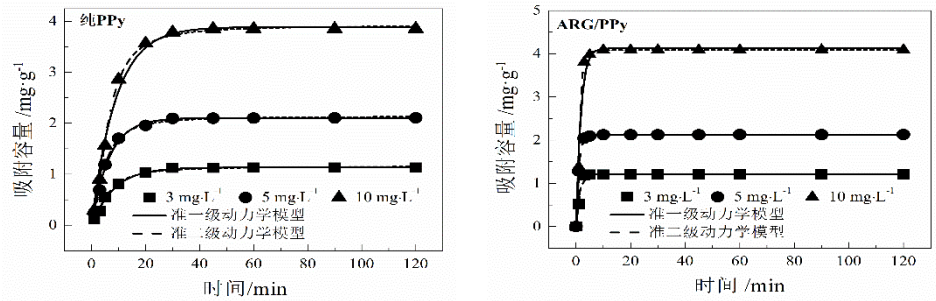
准一级动力学模型：
$$q_t = q_e(1-e^{-k_1 t}) \tag{6}$$

准二级动力学模型：
$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1+k_2 q_e t} \tag{7}$$

式中，q_t 和 q_e 分别为任意时间 t（min）和吸附平衡时吸附质在吸附剂上的吸附容量，mg/g；k_1 是准一级方程的动力学常数，1/min；k_2 是准二级方程的动力学常数，g/(mg·min)；

不同微观形貌 PPy 材料的对氟离子吸附容量随时间变化结果见图 8 和表 3 所示。由结果可知，纯 PPy、ARG/PPy、MO/PPy 与 α-CD/MO/PPy 对氟离子的吸附平衡时间分别为 30 min、10 min、8 min、7 min。说明特殊微形貌 PPy 材料对氟离子的吸附速率更快，吸附速率的提升归因于 PPy 表面性质与微观结构的改变导致的比表面积和孔径的增加，使得吸附质能更好地接触吸附活性位点，进而更快地达到吸附平衡。

从表 3 可以看出，准二级动力学模型更适合于该吸附过程。准二级动力学方程的相关系数 R^2 均高于准一级动力学方程，几乎都在 0.999 以上，同时对氟离子的模拟吸附容量 $q_{e,c}$ 相比于准一级动力学更接近实验数据 $q_{e,e}$，说明准二级动力学模型能更准确地描述吸附过程[21]。准二级动力学拟合参数中的速率常数 k_2 随着氟离子初始浓度的增加不断减小，反应速率逐渐降低，这是因为氟离子初始浓度的升高增加了氟离子之间的竞争作用，因此需要更长的时间与 PPy 材料的活性位点结合。而在相同的氟离子初始浓度下，k_2 的大小顺序都遵循：纯 α-CD/MO/PPy>MO/PPy>ARG/PPy>纯 PPy。



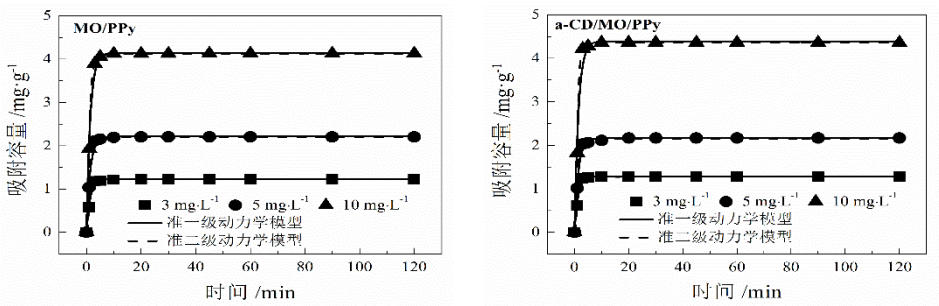


图 8 四种 PPy 材料对氟离子的吸附动力学数据拟合（实验条件：pH=5；温度：25±1℃；吸附剂投加量：2 g·L^{-1}）

表 3 四种 PPy 材料吸附 F$^-$的动力学拟合参数

样品	C_0	$q_{e,e}$	准一级动力学模型参数			准二级动力学模型参数		
			k_1	$q_{e,c}$	R^2	$q_{e,c}$	k_2	R^2
纯 PPy	3	1.125	0.121	1.126	0.9964	1.126	0.063	0.9993
	5	2.107	0.153	2.109	0.9946	2.109	0.056	0.9971
	10	3.852	0.113	3.865	0.9909	3.865	0.037	0.9978
ARG/PPy	3	1.205	0.769	1.205	0.9846	1.205	0.702	0.9999
	5	2.128	0.526	2.129	0.9994	2.129	0.646	0.9998
	10	4.089	0.514	4.092	0.9792	4.092	0.578	0.9996
MO/PPy	3	1.227	0.727	1.223	0.9918	1.223	0.891	0.9980
	5	2.205	0.726	2.206	0.9927	2.206	0.797	0.9991
	10	4.124	0.710	4.854	0.9941	4.854	0.675	0.9999
α-CD/MO/PPy	3	1.275	0.753	1.275	0.9922	1.275	0.941	0.9999
	5	2.268	0.704	2.258	0.9940	2.258	0.890	0.9984
	10	4.357	0.675	4.354	0.9948	4.354	0.722	0.9993

2.2.3 吸附等温线分析

吸附等温线采用 Langmiur 模型和 Freundlich 模型进行模拟。两种模型的表达式为：

Langmiur 模型：
$$q_e = \frac{Q_m^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{8}$$

Freundlich 模型：
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{9}$$

q_e 为吸附平衡时吸附剂对吸附质的吸附容量，mg/g；C_e 为吸附平衡时溶液中的吸附质浓度，mg/L；Q_m^0 为某吸附质在吸附剂表面的单层最大饱和吸附容量，mg/g；K_L 为 Langmuir 常数，L/mg；n 为 Freundlich 强度系数，无量纲；K_F 为 Fleundlich 常数，单位为(mg/g)/(mg/L)$^{1/n}$ 或 mg$^{(1-1/n)}$· L$^{1/n}$ · g^{-1}。

合成的四种 PPy 对水中氟离子吸附等温线实验模拟结果如图 9 所示。由图可知四种 PPy 材料的吸附容量随着氟离子初始浓度的增加而上升，随着溶液中剩余氟离子浓度的不断增加，吸附容量的上升趋势有所减缓。Langmuir 模型和 Freundlich 模型的数据拟合参数列于表 4 中，Freundlich 模型模拟结果中，$1/n$ 值在 0.1~0.5 范围内，说明氟离子易于被 PPy 吸附。Langmuir 模型的拟合系数 R^2 高于 Freundlich 模型，说明氟离子在 PPy 材料上的吸附更趋于单分子层均匀吸附。在 Langmuir 方程中，K_L 象征着吸附亲和力的大小，

K_L 越大，亲和力越强，无论在低温还是高温，四种材料对吸附质的亲和力均遵循 α-CD/MO/PPy>MO/PPy>ARG/PPy>纯 PPy 的规律，这也反映了特殊形貌 PPy 材料对氟离子具有更强的亲和力。根据 Langmuir 模型模拟结果，25℃时，纯 PPy、ARG/PPy、MO/PPy、α-CD/MO/PPy 对氟离子的最大吸附容量为分别为 6.554、10.906、10.940、11.594 mg/g，说明 PPy 微形貌的控制能够提高其对氟离子的吸附容量。同时，最大吸附容量随着温度的上升略有增加，这一特性一般发生于具有离子交换性能的吸附剂[22]，在一些 PPy 吸附的文献报道中，也有类似的结果，如 PPy/几丁质复合材料吸附 Pb^{2+}，PPy/木屑复合材料吸附 Zn^{2+}过程中都出现了最大吸附容量随温度的升高而增大的现象[23-24]。这也在一定程度上反映了 PPy 材料吸附氟离子的离子交换机理。

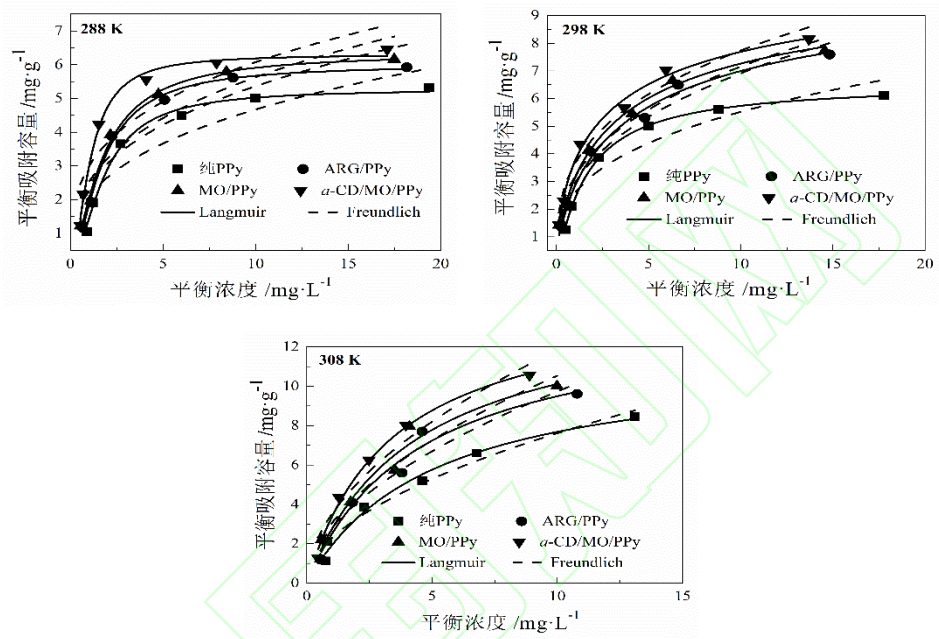


图 9 四种 PPy 材料对氟离子的吸附等温线模型拟合（实验条件：pH=5；吸附时间：3 h；吸附剂投加量：2 g·L^{-1}）

表 4 四种 PPy 材料吸附 F^- 的 Langmuir 和 Freundlich 等温线方程拟合参数

吸附剂	*T*/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$Q_{m,c}$	K_L	R^2	K_F	*1/n*	R^2
纯 PPy	288	5.282	0.041	0.9918	2.086	0.350	0.8131
	298	6.554	0.168	0.9946	2.575	0.330	0.8920
	308	11.536	0.200	0.9818	2.677	0.524	0.9648
ARG/PPy	288	6.010	0.044	0.9904	2.418	0.346	0.8167
	298	10.906	0.150	0.9883	2.931	0.373	0.9560
	308	13.983	0.221	0.9874	2.941	0.540	0.9298
MO/PPy	288	6.359	0.090	0.9915	2.523	0.348	0.8330
	298	10.940	0.198	0.9854	3.172	0.353	0.9587
	308	14.443	0.233	0.9814	3.241	0.540	0.9263
α-CD/MO/PPy	288	6.361	0.122	0.9922	2.823	0.308	0.8045
	298	11.594	0.175	0.9871	3.432	0.328	0.9660
	308	14.713	0.295	0.9922	3.497	0.530	0.9418

表 5 对合成的改性聚吡咯与已有报道的吸附材料吸附氟离子的容量和吸附平衡时间做了比较。与其他吸附材料比较发现，本研究中特殊微形貌 PPy 材料不仅保持了 PPy 对氟离子的快速吸附性能，而且使其吸附容量提高了约一倍，说明通过对聚吡咯的改性可以提高其对氟离子的吸附性能。

表 5 本研究所得改性聚吡咯与文献报道的材料对氟离子的吸附性能比较

吸附剂	吸附容量 / $mg \cdot g^{-1}$	吸附平衡时间/min	参考文献
聚苯胺（翠绿亚胺碱）	1.82	5	[25]
氯掺杂聚吡咯	6.37	10	[11]
聚吡咯接枝花生壳生物炭	17.15	360	[26]
PPy/Fe_3O_4	17.6~22.3	20	[27]
聚吡咯包覆水合氧化锡	26.16~28.99	30	[28]
PPy/TiO_2	33.18	30	[29]
聚吡咯接枝柚皮生物炭	18.52	360	[30]
镧改性介孔氧化铝	26.45	360	[31]
β-环糊精改性掺铈水合氧化铁	53.30	120	[32]
ARG/PPy	10.906	10	本研究
MO/PPy	10.940	10	本研究
α-CD/MO/PPy	11.594	10	本研究

2.2.4 吸附热力学分析

吸附热力学模型可以反应吸附过程的特点以及反应趋势，通过热力学数据可以进一步分析吸附过程中的吸附热特征，热力学计算相关公式如下：

$$K_d=q_e/C_e \tag{10}$$

式中：K_d 为分布系数，L/g；q_e 为平衡吸附容量，mg/g；C_e 为吸附平衡时溶液中 F^-浓度，mg/L。

通过求得不同温度下的吸附平衡常数，计算热力学参数，如下式：

$$\Delta G= -RTInK_d \tag{11}$$

$$\Delta G=\Delta H -T\Delta S \tag{12}$$

式中，ΔG 为吉布斯自由能，kJ/mol；R 为理想气体状态常数，8.314 J/(mol·K)；T 为绝对温度，K；ΔH 为焓变，kJ/mol；ΔS 为熵变，kJ/(mol·K)。

以 ΔG 对 T 做图，并做直线拟合，由拟合线的斜率与截距可分别得出 ΔS 和 ΔH，如图 10 和表 6 所示，在不同温度下，ΔG 均为负值，表明吸附在 288~308K 这一温度范围内是一个自发过程。ΔS 为正，说明吸附过程是熵增的过程，原因可能为水分子和其他阴离子与氟离子发生了交换导致固液面混乱度增加。ΔH 为正，表明吸附过程是一个吸热过程，温度的升高有利于氟离子的吸附。这一结果与 PPy/Fe_3O_4 吸附氟离子的报道一致[27]。

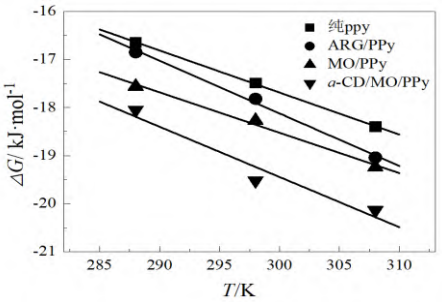


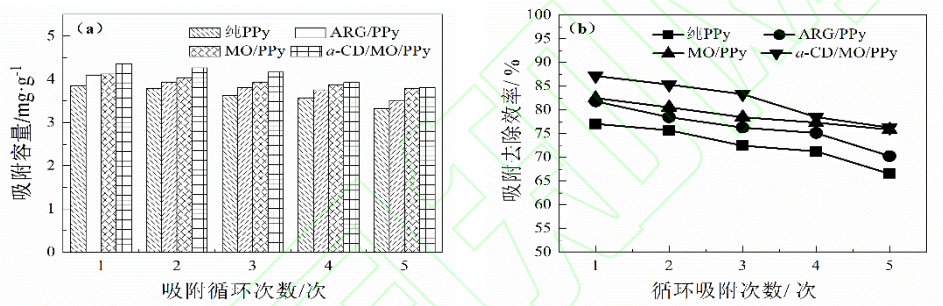
图 10 四种 PPy 材料 ΔG 对 T 的拟合线

表 6 四种 PPy 材料吸附 F^- 的热力学参数

吸附剂	ΔG/kJ·mol^{-1}			ΔH/kJ·mol^{-1}	ΔS/kJ·mol^{-1}·K^{-1}
	288 K	298 K	308 K		
纯 PPy	-14.38	-14.96	-16.57	8.561	0.087
ARG/PPy	-14.82	-15.97	-17.39	14.732	0.110
MO/PPy	-15.02	-16.06	-17.69	6.683	0.084
α-CD/MO/PPy	-15.19	-16.36	-18.13	11.902	0.105

2.2.5 循环再生性能

四种 PPy 材料吸附氟离子的循环再生性能研究结果如图 11 所示。随着循环再生次数的增加，四种 PPy 材料的吸附容量和去除率不断下降，可能是因为材料的不断使用，吸附剂活性位点不断被占据并且不能有效释放，导致除氟效果减弱。经过 5 次循环，纯 PPy，ARG/PPy，MO/PPy，α-CD/MO/PPy 的吸附容量分别降低了 13.64%，14.12%，8.05%，15.51%。经过 5 次循环后，具有特殊微形貌的 PPy 对氟离子的去除率仍然达到 70%以上，说明材料有较好的循环再生性能。



(a) 吸附容量　　(b) 去除率

图 11 四种 PPy 材料对氟离子的吸脱附循环再生性能（pH=5；温度 25±1℃；吸附时间 3 h；吸附剂投加量 2 g·L^{-1}；氟离子初始浓度 10 mg·L^{-1}）

3 结论

（1）通过在合成过程中添加 ARG、MO 和 α-CD/MO 等掺杂材料，并控制反应条件，得到了表面带有毛刺的纳米纤维状聚吡咯 ARG/PPy、由细纤维编织成的微米片状 MO/PPy 和由较粗纤维编织成的微米片状 α-CD/MO/PPy。与纯的颗粒状 PPy 相比，具有特殊微形貌的 PPy 具有更大的比表面积和总孔容。

（2） 具有特殊微形貌的 PPy 对水中氟离子具有更快的吸附速率，吸附速率顺序为纯 α-CD/MO/PPy> MO/PPy>ARG/PPy>PPy，具有特殊微形貌的 PPy 可以在 10 min 内达到吸附平衡，远快于纯的颗粒状 PPy 的 30 min。

（3） Langmuir 模型能更好地拟合四种 PPy 对氟离子的吸附等温线数据，说明吸附是均匀的单层吸附过程；在 25℃时，纯 PPy、ARG/PPy、MO/PPy、α-CD/MO/PPy 对氟离子的最大吸附容量分别为 6.554、10.906、10.940、11.594 mg/g，说明 PPy 微形貌不仅增大了材料的比表面积，提高了吸附氟离子的速率，而且提高了其对氟离子的吸附容量。热力学分析结果显示合成的 PPy 材料对氟离子的吸附是一个自发吸热的熵增过程，其吸附过程主要涉及离子交换作用。

参考文献

[1] 雷绍民，郭振华. 氟污染的危害及含氟废水处理技术研究进展[J]. 金属矿山，2012, 430(4): 152-155.
LEI Shaomin, GUO Zhenhua. Hazards of fluoride pollution and technical research progress of treating fluoride-containing wastewater[J]. Metal Mine, 2012, 430(4): 152-155.

[2] DHARMARATNE R W. Fluoride in drinking water and diet: the causative factor of chronic kidney diseases in the North Central Province of Sri Lanka[J]. Environmental Health and Preventive Medicine, 2015, 20(4): 237-242.

[3] HUANG HM, LIU JH, ZHANG P, et al. Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 696-706.

[4] 李兴扬, 王茹, 张旭,等. 乳状液膜分离富集氟离子的应用研究[J].化工进展, 2014, 33(09): 2304-2308+2320.
LI Xingyang, WANG Ru, ZHANG Xu, et al. Separation and preconcentration of fluoride by emulsion liquid membrane system[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(09): 2304-2308+2320.

[5] ZHANG QR, VOLISETTY S, CAO YP, et al. Selective and efficient removal of fluoride from water: In situ engineered amyloid fibril/ZrO2 hybrid membranes[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2019, 58(18): 6012-6016.

[6] GRZEGORZEK M, MAJEWSKA-NOWAK K, AHMED AE. Removal of fluoride from multicomponent water solutions with the use of monovalent selective ion-exchange membranes[J]. Science of The Total Environment, 2020, 722: 137681.

[7] BHATNAGAR A, KUMAR E, SILLANPAA M. Fluoride removal from water by adsorption-a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 811-840.

[8] TANG DD, ZHANG GK. Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce-Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 721-729.

[9] CASCALES JJL, OTERO TF. Molecular dynamic simulation of the hydration and diffusion of chloride ions from bulk water to polypyrrole matrix[J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 120(4): 1951-1957.

[10] VERNITSKAYA TV, EFIMOV ON. Polypyrrole: A conducting polymer; its synthesis, properties and applications[J]. Russian Chemical Reviews, 1997, 66(5): 489-505.

[11] KARTHIKEYAN M, SATHEESHKUMAR KK, ELANGO KP. Removal of fluoride ions from aqueous solution by conducting polypyrrole[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167(1-3): 300-305.

[12] LI CL, CHEN N, ZHAO YA, et al. Polypyrrole-grafted peanut shell biological carbon as a potential sorbent for fluoride removal: sorption capability and mechanism[J]. Chemosphere, 2016, 163: 81-89.

[13] FENG JT, YAN W, ZHU JW. Synthesis of novel hexagonal micro-sheet polypyrrole and micro-sheet polypyrrole with grooves in the presence of alpha-cyclodextrin/Acid Red G inclusion compounds[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(9-10): 939-945.

[14] FENG JT, LI JJ, YAN W, et al. Synthesis of polypyrrole nano-fibers with hierarchical structure and its adsorption property of Acid Red G from aqueous solution[J]. Synthetic Metals, 2014, 191: 66-73.

[15] DAI TY, LU Y. Water-soluble methyl orange fibrils as versatile templates for the fabrication of conducting polymer microtubules[J]. .Macromolecular Rapid Communications, 2007, 28(5): 629-633.

[16] OMASTOVA M, TRCHOVA M, KOVAROVA J, et al. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants[J]. Synthetic Metals, 2003, 138(3): 447-455.

[17] LEOFANTI G, PADOVAN M, TOZZOLA G, et al. Surface area and pore texture of catalysts[J]. Catalysis Today, 1998, 41(1-3): 207-219.

[18] ZHANG X, BAI RB, TONG YW. Selective adsorption behaviors of proteins on polypyrrole-based adsorbents [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 52(1): 161-169.

[19] YU Y, YU L, Chen JP. Adsorption of fluoride by Fe-Mg-La triple-metal composite: adsorbent preparation, illustration of performance and study of mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 839-846.

[20] ESKANDARPOUR A, ONYANGO MS, OCHIENG A, et al. Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2):571-579.

[21] SIMONIN JP. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics[J].

Chemical Engineering Journal, 2016, 300: 254-263.

[22] HAMED MM, RIZK SE, NAYL AA. Adsorption kinetics and modeling of gadolinium and cobalt ions sorption by an ion-exchange resin[J]. Particulate Science & Technology, 2016, 30(6): 716-724.

[23] OMRAEI M, ESFANDIAN H, KATAL R, et al. Study of the removal of Zn(II) from aqueous solution using polypyrrole nanocomposite[J]. Desalination, 2011, 271(1-3): 248-256.

[24] KARTHIK R, MEENAKSHI S. Chemical modification of chitin with polypyrrole for the uptake of Pb(II) and Cd(II) ions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 78:157-164.

[25] KARTHIKEYAN M, SATHEESHKUMAR KK, ELANGO KP. Defluoridation of water via doping of polyanilines[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2-3): 1026-1032.

[26] LI CL, CHEN N, ZHAO YN, et al. Polypyrrole-grafted peanut shell biological carbon as a potential sorbent for fluoride removal: Sorption capability and mechanism[J]. Chemosphere, 2016, 163: 81-89.

[27] BHAUMIK M, LESWIFI TY, MAITY A, et al. Removal of fluoride from aqueous solution by polypyrrole-Fe_3O_4 magnetic nanocomposite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 150-159.

[28] PARASHAR K, BALLAV N, BEBNATH S, et al. Rapid and efficient removal of fluoride ions from aqueous solution using a polypyrrole coated hydrous tin oxide nanocomposite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 476: 103-118.

[29] CHEN J, SHU CJ, WANG N, et al. Adsorbent synthesis of polypyrrole/TiO2 for effective fluoride removal from aqueous solution for drinking water purification: Adsorbent characterization and adsorption mechanism [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 495: 44-52.

[30] WANG JG, CHEN N, LI M, et al. Efficient removal of fluoride using polypyrrole-modified biochar derived from slow pyrolysis of pomelo peel: sorption capacity and mechanism[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26: 1559-1572.

[31] HE YX, ZHANG LM, AN X, et al. Enhanced fluoride removal from water by rare earth(La and Ce) modified alumina: adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism[J]. Science of The Total Environment, 2019, 688: 184-198.

[32] MIKHOPADHYAY M, NASKAR A, GHOSH UC, et al. One-pot synthesis of β-cyclodextrin amended mesoporous cerium(IV) incorporated ferric oxide surface towards the evaluation of fluoride removal efficiency from contaminated water for point of use[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 384: 121235.