

宋 振,罗艳丽,王美娟,等. 锆铝等双金属改性生物炭同步去除水中 As(V)和 F [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1308-1320.

Song Z, Luo Y L, Wang M J, et al. Zirconium-aluminum dual-metal modified biochar for simultaneous removal of As(V) and F from water [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1308-1320.

锆铝等双金属改性生物炭同步去除水中 As(V)和 F

宋 振,罗艳丽*,王美娟,何佳乐,张 千,解新哲 (新疆农业大学资源与环境学院,新疆 乌鲁木齐 830052)

摘要: 针对水体中砷(As)、氟(F)浓度超标,复合污染难处理,造成水污染和难以灌溉利用等问题,本文制备了锆铝等双金属改性生物炭,研究其对水中 As 和 F 的吸附效果和吸附机制.研究探索了初始浓度、吸附时间、pH 值、共存离子等因素对吸附的影响,并结合扫描电镜、比表面积仪、红外光谱、X 射线等技术对材料进行表征和分析.结果表明:锆铝双金属改性生物炭(ZA-BC)是孔隙结构优良的介孔型生物炭,能在 6h 内快速吸附水中 As、F 离子.当初始 As、F 浓度为 1 和 5mg/L,炭投加量为 1g/L 时,对 As、F 的去除率可达 98.7%和 95.2%. ZA-BC 对 As、F 的最优吸附 pH 值为 4~5,零电荷点 pH=9.1,具有较宽的 pH 值使用范围 4.0~9.1,其等温吸附符合 Langmuir 模型,动力学吸附符合拟二级动力学模型,对 As、F 的最大吸附容量为 19.62 和 28.70mg/g,CO₃²⁻是对吸附效果影响最大的共存离子.ZA-BC 对 As 的吸附机制主要为静电引力和表面络合,对 F 的吸附机制主要为静电引力和离子交换.羟基(-OH)是吸附过程中起关键作用的物质,金属改性可为炭表面新增大量金属羟基(M-OH),M-OH 可通过络合作用和离子交换作用对 As、F 进行化学固定.各种综合性测试表明,ZA-BC 是一种很有前途的去除水中 As、F 的吸附材料.

关键词: 双金属改性; 生物炭; 砷; 氟; 吸附机制

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)03-1308-13

Zirconium-aluminum dual-metal modified biochar for simultaneous removal of As(V) and F from water. SONG Zhen, LUO Yan-li*, WANG Mei-juan, HE Jia-le, ZHANG Qian, XIE Xin-zhe (College of Resources and Environment, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China). *China Environmental Science*, 2025,45(3): 1308~1320

Abstract: To deal with problems such as high concentration of arsenic (As) and fluorine (F) in water, along with difficulty in dealing with complex pollution and irrigation utilization, zirconium-aluminum modified biochars were synthesized to study their adsorption efficiency and mechanism of As and F. The study was conducted to explore the impact of initial concentration, adsorption time, pH, and co-existing ions on their adsorption. The combination of SEM, BET, FTIR, and X-ray techniques were applied to characterize and analyze the materials. The results showed that zirconium-aluminum bimetallic modified biochar (ZA-BC) was an excellent mesoporous biochar with a good pore structure, which can rapidly adsorb As and F ions within 6 hours. With initial concentrations of 1mg/L for As and 5mg/L for F, and a biochar dosage of 1g/L, As and F removal rates can reach 98.7% and 95.2%. The optimal adsorption pH of As and F by ZA-BC was 4~5, the zero charge point of the material was 9.1. Its adsorption fits the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic models within a pH range of 4.0~9.1. ZA-BC adsorbed As and F at 19.62 and 28.70mg/g, respectively, with CO₃²⁻ most affecting its efficiency. ZA-BC's adsorption of As involved electrostatic attraction and surface complexation, whereas for F, it's primarily electrostatic and ion exchange. The hydroxyl group was vital for adsorption, with metal modifications enhancing the immobilization of As and F via M-OH groups. Comprehensive tests had shown that ZA-BC was a promising adsorbent for removing arsenic and fluoride from water.

Key words: bimetallic-modified; biochar; arsenic; fluorine; adsorption mechanism

砷(As)、氟(F)污染水体及其共存的问题是环境领域研究的热点问题,长期暴露于高砷、高氟的环境中,会对人体健康造成直接或间接的巨大威胁^[1].有报道称^[2-3],人体摄入过量砷氟物质,会引发一系列疾病,如皮肤癌、心血管疾病、氟斑牙等.若使用高砷高氟水灌溉庄稼作物,会抑制农作物生长,导致减产,作物被食用后超标元素也会逐渐在人体内富集并危害人身健康^[4].从全国来看,高砷[C_(As)≥0.01mg/L]和高氟[C_(F)≥1.5mg/L]的状态在中国北方干旱和半

干旱区的地下水中较为常见,如新疆、内蒙古、山西等地,且砷氟共存的现象普遍存在,其中,新疆地区砷、氟污染共存的问题更为突出^[5].据报道^[6],新疆奎屯河流域的地下水中,高砷水约占 61.3%,高氟水约占 28.4%,砷氟共富集的约占 22.7%.有研究表明^[7],与单独暴露于砷或氟相比,同时暴露于砷和氟可能

收稿日期: 2024-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42067053)

* 责任作者, 副教授, luoyanlimail@sina.com

会对人体造成更严重的健康影响和组织损伤。

为解决地下水中砷、氟浓度超标的问题,研究人员开发了多种水体除砷除氟技术,包括电化学法、混凝沉淀法、膜分离法、生物炭吸附法等^[8]。其中,生物炭吸附法因成本低廉、操作简单、选择性强等优点,被认为是去除水体中有毒有害离子性价比最高的方法之一。然而,原始生物炭因吸附位点少、表面电荷强度弱等原因导致吸附能力有限,可采用金属负载和酸碱改性的方法,增加炭表面的吸附位点、改变炭表面的电荷强度,以达到吸附量提高的目的^[9]。如陈文敏等^[10]用铁和碱改性玉米芯生物炭吸附水中的砷,最大吸附容量为 18.02mg/g,与未改性生物炭相比吸附量提高了 4 倍,Wang 等^[11]用镧改性柚皮生物炭吸附水中的氟,最大吸附容量为 19.86mg/g,与未改性生物炭相比其吸附量提高了 12 倍。可见,对生物炭进行金属负载改性可显著提高其吸附能力。

在砷、氟复合共存污染日趋严重的背景下,若环境治理技术仅去除单一污染元素,已难以满足日渐提高的环境治理标准。生物炭材料可通过负载双金属实现同步去除砷、氟两种污染物的潜力,其中,铁(Fe)和锆(Zr)对砷具有特异性吸附能力^[11],铝(Al)和镧(La)对氟具有特异性吸附能力^[12],可对生物炭负载铁锆或铝镧,以提高材料对砷和氟的吸附能力,目前该方向的研究较为薄弱,有必要进行深入探索和实践研究。

本文以玉米芯生物炭为骨架,负载针对砷和氟各有特异性吸附能力的金属,制备 4 种双金属改性的生物炭复合材料(Fe-Al 复合、Fe-La 复合、Zr-Al 复合、Zr-La 复合),通过吸附实验和孔隙表征,筛选出吸附效果最好、孔隙结构最发达的一类,探究其吸附特征和内在吸附机理,以期对砷和氟复合污染水体的高效同步治理,以及净化污染水体应用于灌溉利用等方面提供新思路和新方法。

1 材料和方法

1.1 实验材料

制备生物炭的原料为玉米芯,购买自新疆乌鲁木齐市农贸市。所用药剂 FeCl₃、ZrOCl₂、AlCl₃、LaCl₃、NaOH、HCl、NaH₂AsO₄ 和 NaF,均为分析纯。实验用水均为去离子水。

1.2 生物炭的制备

原始生物炭的制备:将玉米芯洗净、烘干、粉碎、过 100 目筛,置于坩埚中,在箱式马弗炉氮气氛围下以 500℃热解并保温 2h,自然冷却后取出,再次研磨并过 100 目筛,记为 BC。

改性生物炭的制备:采用浸渍搅拌法改性,以 1g/30mL 比例投加改性剂(浓度为 0.5mol/L)。取 4 份生物炭于烧杯中,每份 1.0g,每个烧杯中分别加入改性剂 1 和 2,充分摇匀,将其置于磁力搅拌器上以 180r/min 搅拌 4h,后逐滴加入 0.1mol/L NaOH 调节溶液 pH 值至 12,再以相同转速搅拌 4h,该步骤起轻微活化、增大孔隙度、固定金属元素的作用。搅拌结束后密封并陈化 24h,陈化后洗涤溶液至中性,洗去多余盐分,最后烘干、磨碎、储存备用。具体见表 1。

表 1 双金属改性生物炭
Table 1 Bimetallic modified biochars

编号	改性剂 1	改性剂 2	代表含义
FA-BC	FeCl ₃ 15mL	AlCl ₃ 15mL	Fe-Al-BC
FL-BC	FeCl ₃ 15mL	LaCl ₃ 15mL	Fe-La-BC
ZA-BC	ZrOCl ₂ 15mL	AlCl ₃ 15mL	Zr-Al-BC
ZL-BC	ZrOCl ₂ 15mL	LaCl ₃ 15mL	Zr-La-BC

1.3 As/F 目标溶液的配制

用 NaH₂AsO₄ 配制 As 浓度分别为 2~80mg/L, NaF 配制 F 浓度分别为 10~1000mg/L 的储备溶液。储备溶液中 As 元素的形态,均为阴离子形式存在的砷酸氢根离子状态(H₂AsO₄⁻),其中的砷为正五价。取不同浓度 As、F 溶液混合,制成 6 个不同梯度的混合溶液。生物炭投加量以 1g/L 比例投加。具体浓度见表 2。

表 2 混合溶液梯度(mg/L)
Table 2 the gradient of mixed solution (mg/L)

溶液梯度	混合后 As 浓度	混合后 F 浓度
梯度 1	1	5
梯度 2	5	25
梯度 3	10	50
梯度 4	20	100
梯度 5	30	150
梯度 6	40	200

1.4 吸附实验

1.4.1 等温吸附实验 分别称取 0.1g BC 于 6 个实验瓶中,依次加入表 2 中 6 个梯度的混合溶液 100mL。在 pH=7, T=25℃, 转速=180r/min 条件下恒温振荡

12h,过滤、稀释并测定滤液中 As、F 离子浓度.其他类型生物炭的吸附测定同上操作.

1.4.2 pH 值影响实验 分别称取 0.1g ZA-BC 于 9 个实验瓶中,每个瓶中均加入 100mL As、F 混合溶液($\rho_{(As)}=10\text{mg/L},\rho_{(F)}=50\text{mg/L}$).设置 9 个初始 pH:3、4、5、6、7、8、9、10、11,在 $T=25^\circ\text{C}$,转速=180r/min 条件下恒温振荡 12h,过滤、稀释并测定滤液中 As、F 离子浓度.

1.4.3 动力学吸附实验 分别称取 0.1g ZA-BC 于 10 个实验瓶中,每个瓶中均加入 100mL As、F 混合溶液($\rho_{(As)}=10\text{mg/L},\rho_{(F)}=50\text{mg/L}$).在 $\text{pH}=7,T=25^\circ\text{C}$,转速=180r/min 条件下恒温振荡至 2.5,15,30,60,120,240,360,480,960min,过滤、稀释并测定滤液中 As、F 离子浓度.

1.4.4 单吸附和复合吸附实验 分别称取 0.1g ZA-BC 于 3 个实验瓶中,每个瓶中依次加入 100mL 处理溶液,设置 3 个处理:单砷溶液($\rho_{(As)}=10\text{mg/L}$)、单氟溶液($\rho_{(F)}=50\text{mg/L}$)、砷氟混合溶液($\rho_{(As)}=10\text{mg/L},\rho_{(F)}=50\text{mg/L}$).在 $\text{pH}=7,T=25^\circ\text{C}$,转速=180r/min 条件下恒温振荡 12h,过滤、稀释并测定滤液中 As、F 离子浓度.

1.4.5 共存离子影响实验 分别称取 0.1g ZA-BC 于数个实验瓶中,每个瓶中均加入 100mL As、F 混合溶液($\rho_{(As)}=10\text{mg/L},\rho_{(F)}=50\text{mg/L}$).再依次添加 NaCl、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 Na_3PO_4 溶液,每种离子(Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-})设置 3 个浓度:0,10,50mg/L.在 $\text{pH}=7,T=25^\circ\text{C}$,转速=180r/min 条件下恒温振荡 12h,过滤、稀释并测定滤液中 As、F 离子浓度.

1.4.6 循环再生实验 称取 0.1g 吸附饱和的 ZA-BC,置于 30mL 浓度为 1mol/L NaOH 解吸溶液中,在转速=180r/min 条件下恒温振荡 4h,进行脱附处理,脱附后的 ZA-BC 为强碱性,使用 100mL 去离子水将其洗涤至中性,再投加到 100mL As、F 混合溶液中($\rho_{(As)}=1\text{mg/L},\rho_{(F)}=5\text{mg/L}$),进行循环吸附实验,二次吸附的外加条件同 1.4.1 操作,可得到第二次吸附的去除率,共循环测试 5 次.

1.4.7 实际水体去除效果试验 试验所用高砷高氟水采自新疆奎屯垦区 123 团地下水井,取其中具有代表性的 3 个样点进行处理,具体浓度见表 3.

表 3 地下水井中水质指标

Table 3 Water quality indicators in groundwater wells

水质指标/编号	G1	G2	G3
As(mg/L)	0.10	0.55	0.96
F(mg/L)	2.34	4.87	7.50
pH 值	7.81	8.46	9.37
DOC(mg/L)	1.91	1.49	1.26

1.5 计算方法

1.5.1 去除率、吸附量 As 的测定采用原子荧光分光光度计;F 的测定采用氟离子浓度计.

$$\text{去除率 } R: R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (1)$$

$$\text{吸附量 } Q_e: Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: C_0 为初始吸附质的浓度,mg/L; C_e 为平衡时吸附质的浓度,mg/L; Q_e 为生物炭单位吸附量,mg/g; V 为吸附溶液体积,L; m 为吸附剂的质量,g.

1.5.2 等温吸附和动力学吸附 ①等温吸附采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对数据进行拟合[见公式(3)(4)].②动力学吸附采用拟一级动力学和拟二级动力学模型对数据进行拟合[见公式(5)(6)].

$$\text{Langmuir 模型: } Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich 模型: } Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\text{拟一级动力学模型: } Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$\text{拟二级动力学模型: } Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (6)$$

式中: Q_e 为生物炭单位吸附量,mg/g; Q_m 为生物炭拟合的最大单位吸附量,mg/g; C_e 为平衡时吸附质的浓度,mg/L; K_L 为 Langmuir 模型常数; K_F 为 Freundlich 模型常数; n 为与吸附强度有关的常数; Q_t 为 t 时刻的单位吸附量,mg/g; k_1 为拟一级动力学模型的速率常数; t 为吸附时间,min; k_2 为拟二级动力学模型的速率常数.

1.6 样品表征

通过比表面分析仪(BET)测定比表面积和孔隙大小;通过扫描电镜-能谱分析(SEM-Mapping)测定生物炭的外观形貌及元素组成;通过 X 射线粉末衍射仪(XRD)测定生物炭晶体结构;通过红外吸收光谱(FTIR)测定生物炭官能团类型;通过 X 射线光电子能谱(XPS)测定生物炭的化学成分和价态.

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 BET 分析(孔隙结构分析) 对生物炭进行 N_2 吸附-脱附孔隙结构测定,结果如表 4 所示。

表 4 改性前、后生物炭孔隙结构参数

Table 4 Pore structure parameters of BC and ZA-BC

编号	总比表面积 (m^2/g)	总孔体积 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)	改性方式
BC	12.15	0.032	10.76	原始生物炭
FA-BC	55.38	0.067	7.10	铁铝改性生物炭
FL-BC	43.11	0.052	8.28	铁镧改性生物炭
ZA-BC	79.58	0.081	3.10	锆铝改性生物炭
ZL-BC	71.50	0.075	3.62	锆镧改性生物炭

由表 4 可知,经双金属改性后,4 种生物炭的总比表面积比原始生物炭(BC)提高了 3.5~6.5 倍,总孔体积提高了 1.6~2.5 倍,平均孔径减小到 BC 的 0.3~0.7 倍,其中经 Zr 和 Al 改性的生物炭(ZA-BC)参数变化最大.双金属搭配对生物炭孔隙结构的改性效果排名为 ZA-BC>ZL-BC>FA-BC>FL-BC. 有研究表明^[13-14],生物炭经强碱和金属活化后会增大比表面积和体积,同时新增大量微孔和介孔,使炭的平均孔径减小,这与表中呈现的结果一致.金属和碱的改性大幅提高了炭的比表面积和总孔体积,使其具有发达的孔隙结构,为炭表面创造了大量吸附位点。

2.1.2 SEM-Mapping 分析(表面形貌分析) 对原始生物炭 BC 和改性效果最佳的 ZA-BC 进行 SEM-Mapping 测定,结果见图 1 和图 2。

由图 1(a)(b)可知,改性前生物炭表面较为平坦,孔隙较少;改性后炭表面粗糙程度显著增加,孔隙量增多,孔隙排列更为均匀致密.由图 1(c)(d)可知,改性后单位面积上孔洞的数量由 1 个增加为 7 个,且排列有序.改性后炭表面整体呈现出优良的孔道结构,有利于后续吸附质快速进入孔洞内,与相应的吸附位点有序结合。

由图 2(a)可知,吸附前生物炭表面检测出 Zr 和 Al 元素,说明经改性后,Zr、Al 两种金属成功负载在炭上.从图 2(b)可知,吸附后生物炭表面检测出 As、F 元素,说明吸附后 As、F 元素被成功固定在炭表面上。

2.1.3 XRD 分析(晶体结构分析) 图 3 为生物炭改性前、后的 XRD 分析图。

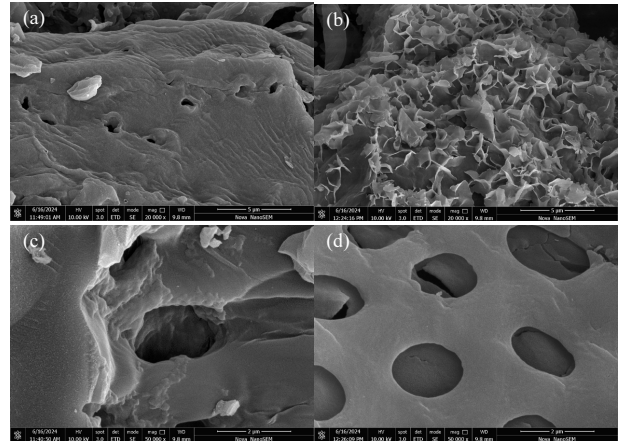


图 1 改性前、后生物炭表面形貌(SEM)

Fig.1 Surface morphologies of BC and ZA-BC (SEM)

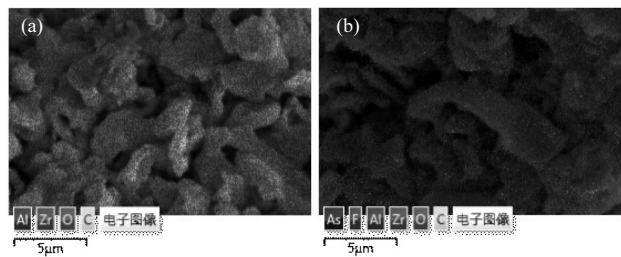


图 2 吸附前、后 ZA-BC 表面所含元素

Fig.2 The surface element mapping of ZA-BC before and after adsorption

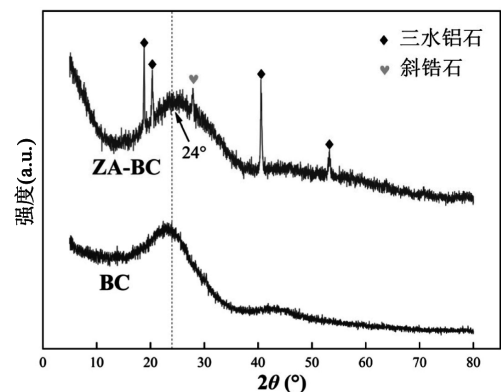


图 3 改性前、后生物炭 XRD 表征结果

Fig.3 XRD characterization of BC and ZA-BC

由图 3 可知,改性前 BC 未出现明显的衍射峰,不含高强度的晶体结构;改性后 ZA-BC 在 18.6° 、 22.3° 、 27.5° 、 41.8° 、 53.6° 处出现明显的衍射峰,经 Jade 软件中元素标准卡片对比,识别这些衍射峰所对应的物质为三水铝石 ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) 和斜锆石 (ZrO_2),即铝和锆以 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 和 ZrO_2 的形式负载在 ZA-BC 上.有研究表明^[15-16], $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 和 ZrO_2 可通过表面所含羟基与 F 和 $H_2AsO_4^-$ 进行离子(配体)

交换,形成稳定的氟化物和含砷络合物.在 $2\theta=24^\circ$ 左右检测到有序且较宽的峰信号,结合相关文献分析^[17],部分 Zr 能以低结晶度的无定形—水合氧化物形式负载在生物炭上,无定形—水合氧化锆可通过表面络合或离子交换作用捕获 As、F 离子,使生物炭具备吸附 As、F 的能力.

2.1.4 FTIR 分析(官能团分析) 图 4 为生物炭改性前、后的 FTIR 分析图.

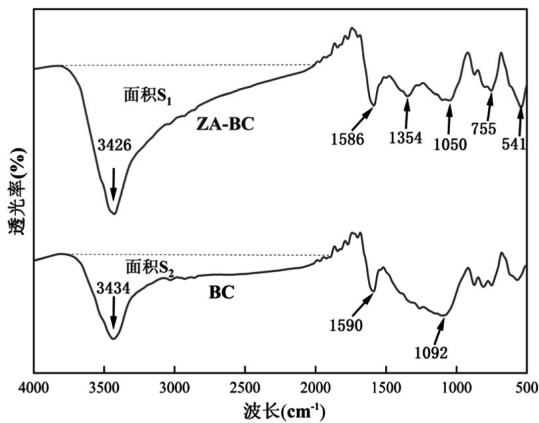


图 4 改性前、后生物炭 FTIR 表征结果

Fig.4 FTIR characterization results of BC and ZA-BC

由图 4 可知,BC 的吸收峰主要体现在 3434,1590 和 1092cm^{-1} 处,分别对应—OH、C=C 和 C—O 三类基团^[18],说明 BC 具有稳定的碳结构和丰富的含氧官能团.经 Zr、Al 改性后,在 3427cm^{-1} 处出现峰,该峰较 3434cm^{-1} 处峰位置变化不大,但吸收程度(吸收面积)明显变强,说明改性后炭表面—OH 含量增多,可能是无定形氧化锆和三水铝石形成 Zr—OH 和 Al—OH 所致^[19-20]; 1586cm^{-1} 处出现峰,是 C=O 的反对称拉伸现象^[20]; 1354cm^{-1} 处出现峰,是羧基(—COOH)的伸缩振动现象^[20]; 1050 和 541cm^{-1} 处峰值对应

Zr—O 基团的生成^[21]; 755cm^{-1} 处峰值对应 Al—O 基团的生成^[22].FT-IR 测定结果说明,改性后炭表面—OH 含量大幅增加,C=O 和 —COOH 强度提高,Zr 和 Al 以金属羟基和金属氧化物的形式负载在炭表面.

2.1.5 XPS 分析(化学成分分析) 图 5 为 ZA-BC 吸附砷氟前、后的 XPS 分析图.

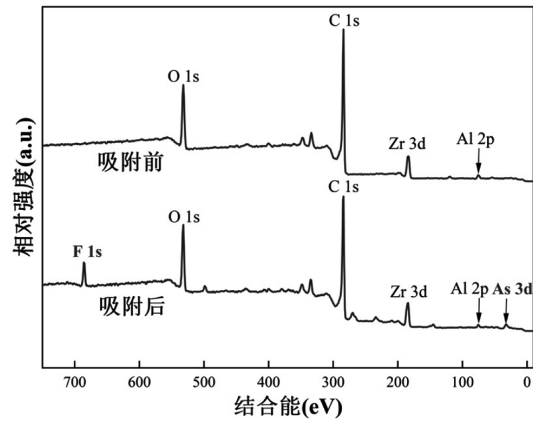


图 5 吸附前、后 ZA-BC 的 XPS 表征结果

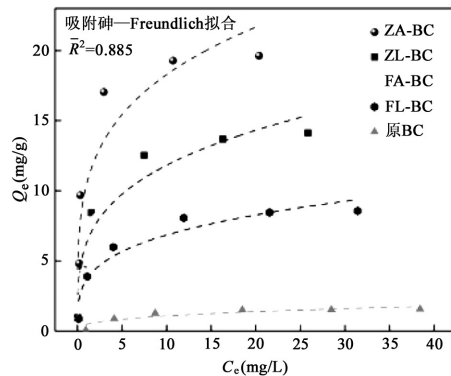
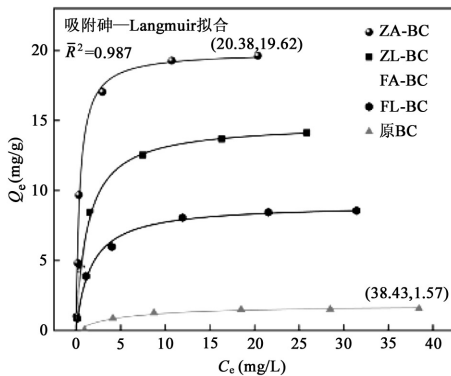
Fig.5 XPS characterization of ZA-BC before and after adsorption

由图可知,吸附前 ZA-BC 检测出 O、C、Zr、Al 峰,吸附后检测出 F、O、C、Zr、Al、As 峰,说明吸附后,As、F 元素被成功固定在生物炭上.

2.2 吸附实验结果分析

2.2.1 等温吸附结果 图 6 是 4 种改性生物炭对 As、F 的等温吸附结果.

由图 6 可知,经双金属改性后的 4 种生物炭,对 As、F 的吸附用 Langmuir 模型($R^2=0.987$ 和 0.974)比 Freundlich 模型($\bar{R}^2=0.885$ 和 0.891)更适合于描述其吸附过程.Langmuir 模型假设的吸附过程为单层吸附,反映的是均匀吸附表面的吸附过程^[23].



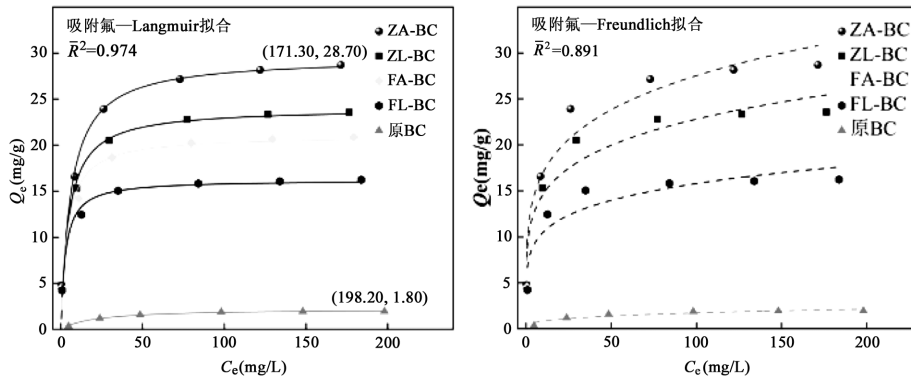


图 6 各类生物炭对砷、氟的等温吸附拟合

Fig.6 Isothermal adsorption modeling of As(V) and F on diverse biochar types

表 5 不同吸附材料对砷和氟的吸附容量对比

Table 5 Comparations of adsorption capacities of various adsorbent materials for As(V) and F

吸附剂种类	原料	负载物质	Qmax(mg/g)		来源
			As(V)	F ⁻	
La-CB	牛粪	La(NO ₃) ₃	4.51	—	[24]
SCSB	椰子壳	FeSO ₄	14.65	—	[25]
NFM-H	铁锰矿石	无	24.82	—	[26]
ZrO ₂ /BC	茶树籽壳	ZrO ₂	—	9.63	[27]
Al-PKS	棕榈壳	AlCl ₃	—	14.10	[28]
Al/CeCSBC	市政污泥	AlCl ₃ 和 CeCl ₃	—	41.74	[29]
PG-BC	多年生禾草	无	8.67	1.25	[30]
Mg-mBC	稻壳	MgCl ₂	16.66	14.38	[31]
ZA-BC	玉米芯	ZrOCl ₂ 和 AlCl ₃	19.62	28.70	本研究

由图 6(a)(c)可知,4 种改性生物炭对 As、F 的吸附量均表现为:ZA-BC>ZL-BC>FA-BC>FL-BC(铅

铝>铅镧>铁铝>铁镧).这与 BET 孔隙表征参数所呈现的趋势一致,ZA-BC 比表面积和总孔体积最大,平均孔径最小,表面有更多吸附位点,因此吸附量最高.ZA-BC 对 As、F 的最大单位吸附量为 19.62mg/g 和 28.70mg/g,与未改性的生物炭相比,其吸附量分别提高了 12.5 倍和 16 倍.

表 5 对比了 ZA-BC 和已报道的除 As 除 F 吸附剂.由表可知,从单独的吸附量来看,ZA-BC 对 As 和 F 的吸附量均排在第 2.从复合吸附来看,ZA-BC 的吸附量最高,展现出较好的同时去除 As 和 F 两种污染物的综合性能.

2.2.2 pH 值对吸附的影响 图 7 是溶液初始 pH 值对 4 种改性生物炭吸附的影响.图 8 是 ZA-BC 零电荷点 pH 值的测量结果.

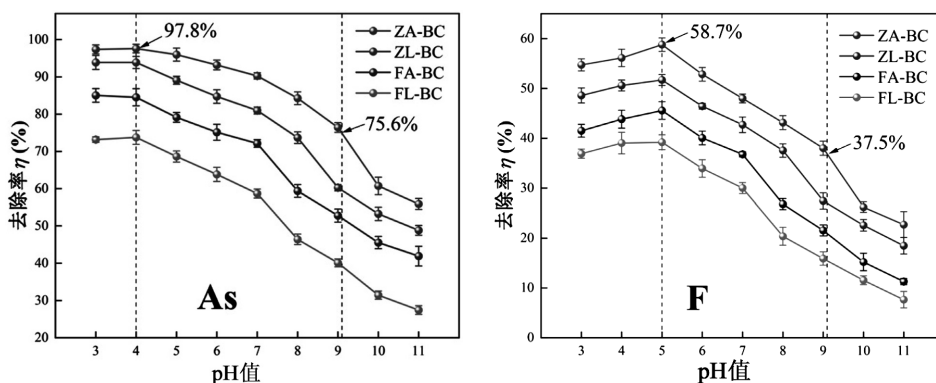


图 7 pH 值对生物炭吸附砷、氟的影响

Fig.7 Influence of pH on As(V) and F adsorption by biochar

由图 7 可知,总体趋势上,4 种改性生物炭对 As、F 的去除率随 pH 值的增大而减小,这是由于炭在不同 pH 值下表面电荷不同造成的.酸性环境下,炭表面易发生质子化现象,获得质子(H⁺),使其表面带正

电,有利于吸附水体中以阴离子形式存在的 H₂AsO₄⁻和 F⁻,体现了异性相吸的静电吸附作用;碱性环境下,炭表面易发生去质子化现象,脱去质子(H⁺),使其表面带负电,与阴离子产生静电排斥,不利于吸附水体

中阴离子.同时,有研究表明^[32],碱性环境下 As、F 离子更容易发生电离、迁移和释放,分散作用较强,这也是在碱性环境下生物炭吸附效果差的原因.

由图 7(a)可知,4 种改性生物炭在 pH=4 时对 As 的去除率最高,pH<4 时去除率变化不大,可能是该 pH 值下炭的质子化强度已达到最大,吸附能力已饱和.由图 7(b)可知,4 种改性生物炭在 pH=5 时对 F 的去除率最高,pH<5 时,去除率变差,可能是因为酸性过强,部分 F 会发生水解形成氢氟酸^[33],氢氟酸很难解离,炭就难以对其进行吸附,导致去除率下降.综合来看,pH=4~5 时,改性生物炭对 As、F 的整体吸附效果最好.

由图 8 可知,使用 pH 值漂移法^[34]对 ZA-BC 进行零电荷点 pH 值测量,测得其 $pH_{pzc}=9.1$.当 $pH<9.1$ 时,炭表面带正电,静电吸附力强,去除效果理想; $pH>9.1$ 时,炭表面带负电,静电吸附力弱,去除效果较差.因此,使用 ZA-BC 吸附水体中 As、F 时,推荐 pH 值

的应用范围为 4.0~9.1,这在图 7 中也有体现,该 pH 值范围内,ZA-BC 对 As、F 的去除率均为中上等.

2.2.3 动力学吸附结果 采用拟一级动力学和拟二级动力学模型对 ZA-BC 的吸附过程进行拟合,结果如图 9 所示.

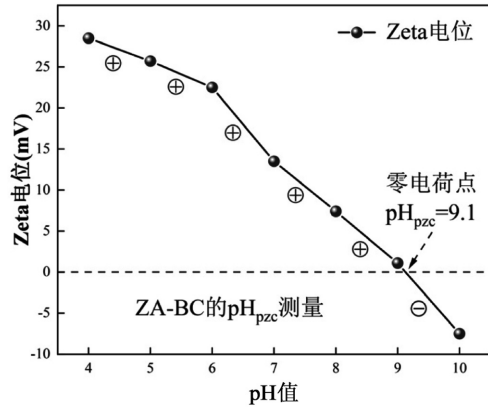


图 8 ZA-BC 的零电荷点 pH 值
Fig.8 The pH at the zero charge point of ZA-BC

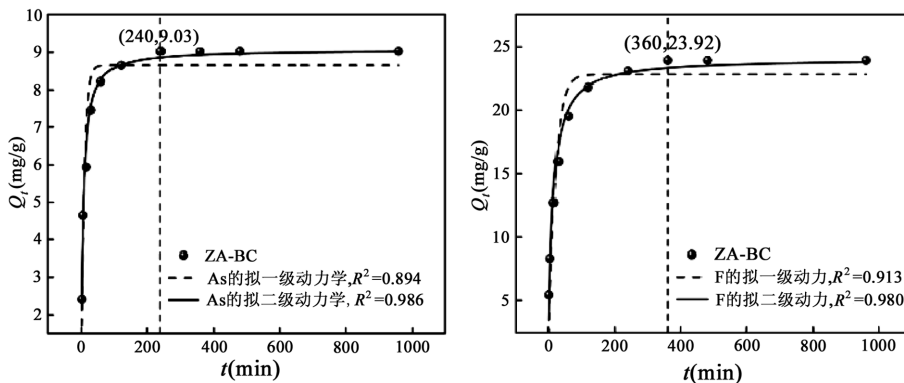


图 9 ZA-BC 对砷、氟的动力学吸附拟合
Fig.9 Kinetic modeling of As(V) and F adsorption by ZA-BC

拟一级动力学是基于吸附速率受扩散步骤控制的假设,拟二级动力学是基于吸附速率受化学吸附控制的假设^[35].由图 9 可知,用拟二级动力学模型 ($R^2=0.986$ 和 0.980)比拟一级动力学模型 ($R^2=0.894$ 和 0.913)能更好地描述炭的吸附过程,说明 ZA-BC 对 As、F 的吸附主要受化学吸附影响.

ZA-BC 对 As、F 的吸附分别在 240min 和 360min 达到平衡.反应初期(120min 前),生物炭对 As、F 吸附呈现迅速上升趋势,这是因为此时炭的表面孔隙和初始溶液在固液两相之间浓度差很大,炭表面吸附位点充足,传质力强所致.随着时间的增长,反应中后期(120min 后),吸附速率变化缓慢并逐渐

达到平衡状态,这是因为此时溶液中 As、F 离子浓度降低,吸附位点逐渐被填满,传质力下降所致.

2.2.4 单吸附和复合吸附对比 对 ZA-BC 进行不同体系吸附,结果如表 6 所示.

表 6 单吸附体系和复合吸附体系下 ZA-BC 的去除效果
Table 6 The removal efficiency of ZA-BC in both single and composite adsorption systems

处理组	吸附前浓度(mg/L)	吸附后浓度(mg/L)	去除率(%)
As 的单吸附	$\rho_{(As)}=10$	$\rho_{(As)}=0.14$	98.6
F 的单吸附	$\rho_{(F)}=50$	$\rho_{(F)}=18.60$	62.8
As、F 复合吸附	$\rho_{(As)}=10,$ $\rho_{(F)}=50$	$\rho_{(As)}=0.97,$ $\rho_{(F)}=26.10$	90.3 和 47.8

由表可知,ZA-BC 单独吸附 As 和 F 时去除率为 98.6%和 62.8%,同时吸附 As、F 时,去除率下降为 90.3%和 47.8%,说明生物炭吸附 As、F 的过程中存在竞争吸附位点的现象,F 的存在会抑制生物炭对 As 的吸附,As 的存在会减少生物炭对 F 的吸附,两者存在拮抗现象和竞争吸附。

经金属改性后,炭表面会新增共吸附位点和特异性吸附位点.复合吸附后,As 的去除率降低程度(0.083/0.986=8.42%)小于 F 的去除率降低程度(0.15/0.628=23.9%),说明复合吸附体系中 As 的吸附受影响更小,共吸附位点更容易被 As 占据,As 对共吸附位点的竞争力比 F 强.结合动力学平衡时间分析,As 的吸附平衡时间小于 F,也说明相比于 F,As 更容易

被优先吸附。

2.2.5 共存离子对吸附的影响 为了解生物炭在自然水体中的吸附效果,模拟了多种可共存离子的吸附环境,吸附结果如图 10 所示。

由图可知, CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的存在对吸附 As、F 的影响最显著,其中 CO_3^{2-} 的影响程度最大,当 CO_3^{2-} 浓度为 50mg/L 时,ZA-BC 对水体中 As、F 的去除率分别降至 25.7%和 17.4%.去除率下降的原因可能是 CO_3^{2-} 消耗掉了一部分炭表面起去除作用的官能团,抢夺了 As、F 离子的吸附位点;同时 CO_3^{2-} 在水体中会发生水解反应生成 OH^- ,提高了水体的 pH 值,高 pH 值环境下会抑制生物炭对 As、F 的吸附.各离子对吸附的影响程度排序为: $\text{CO}_3^{2-}>\text{PO}_4^{3-}>\text{SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^->\text{Cl}^-$ 。

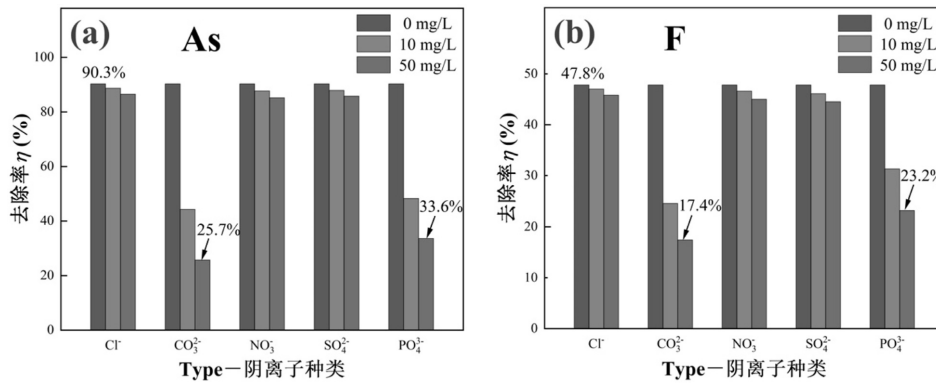


图 10 共存离子对 ZA-BC 吸附砷、氟的影响

Fig.10 Influence of co-existing ions on As(V) and F adsorption by ZA-BC

2.2.6 循环再生实验结果 用 30mL 浓度为 1mol/L NaOH 溶液作为解吸液,解吸 0.1g 已吸附饱和的

ZA-BC,解吸和洗涤后 ZA-BC 再重新投入 As、F 混合溶液进行多次吸附-脱附处理,结果如图 11 所示。

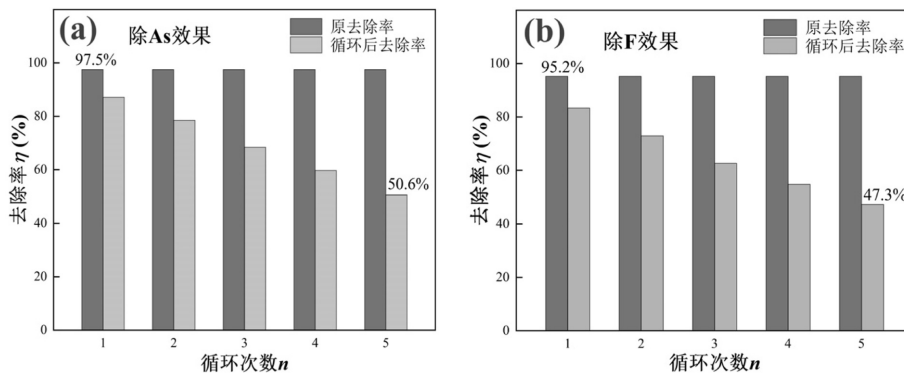


图 11 循环再生实验结果

Fig.11 Experimental results of recycling and regeneration

由图 11 可知,每循环 1 次,ZA-BC 对 As 和 F 的去除率会下降一些,循环 5 次后,ZA-BC 对 As 的去

除率从 97.5%下降至 50.6%,对 F 的去除率从 95.2%下降至 47.3%,下降的原因可能是炭表面起吸附作

用的官能团(M-OH)的损失^[36].经过 5 次循环再生后,ZA-BC 去除能力下降,但依然保持着 50%左右对 As 和 F 的去除率.

2.2.7 实际水体吸附 对新疆奎屯的实际地下水进行吸附处理,结果如表 7 所示.

表 7 实际水体吸附

Table 7 Adsorption in natural aquatic systems

水质指标	G1 (浓度均值点)		G2		G3 (浓度最大值点)	
	处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后
As(mg/L)	0.10	0.01	0.55	0.04	0.96	0.08
F (mg/L)	2.34	0.37	4.87	0.82	7.50	1.44
pH 值	7.81	7.96	8.46	8.53	9.37	9.32
DOC(mg/L)	1.91	2.14	1.49	1.68	1.26	1.37

吸附剂采用 ZA-BC,考虑到当地地下水整体偏碱性,岩石风化较强,共存离子较多,为保证去除率达标,调整吸附剂投加量为 5g/L.经过 6h 的吸附,G3 点 As 和 F 的浓度减小为 0.08mg/L 和 1.44mg/L,对 As 和 F 去除率达到了 91.7%和 80.8%,处理后的浓度满足《农田灌溉水质标准》(GB5084-2021)^[37]中对于旱地作物(小麦、玉米、棉花等)灌溉水的要求: $C_{(As)} < 0.1\text{mg/L}$, $C_{(F)} < 3.0\text{mg/L}$.试验证实了 ZA-BC 用于实际水体吸附的可行性.

2.3 吸附机理探讨

为进一步探究 ZA-BC 除 As 除 F 机理,对其进行了深度 FTIR 和 XPS 表征,结果如图 12、13 所示.

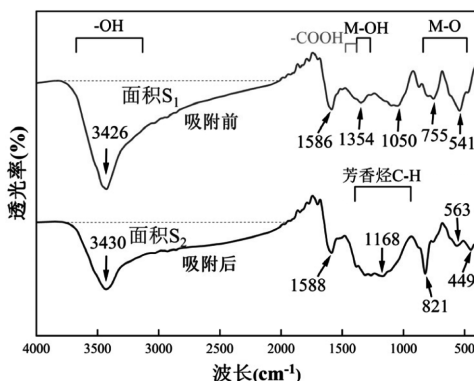


图 12 吸附砷氟前、后 ZA-BC 的 FTIR 表征结果

Fig.12 FTIR characterization results of ZA-BC before and after adsorption

由图 12 可知,吸附前 3426cm^{-1} 处代表 -OH,吸附后该峰面积减小,说明吸附过程中 -OH 为主要参

与反应的基团.有研究表明^[38],氟离子(F^-)和羟基离子(OH^-)电价相同,拥有相近的离子半径(0.13 和 0.14nm),且 F^- 与 Al^{3+} 的配位能力,比 $(\text{OH})^-$ 与 Al^{3+} 的配位能力更强,故 F^- 可与 -OH 进行离子交换生成铝氟化合物,实现自身的吸附.

吸附前 1354 和 1050cm^{-1} 处峰值代表金属羟基 (Zr-OH 和 Al-OH) 的伸缩振动,吸附后两峰消失,金属羟基与 As、F 离子发生化学反应所致.由于金属羟基(M-OH)和羧基(-COOH)的红外吸收峰位置有重合,所以 1354cm^{-1} 处峰还可能发生了 -COOH 的伸缩振动现象,吸附后该峰消失,可能是 -COOH 与 As、F 离子发生了配体交换反应,生成 R-F 和 $\text{R-H}_2\text{AsO}_4$ (R 代表烃基)^[38-39].ZA-BC 吸附后在 1168 和 821cm^{-1} 处出现新峰, 1168cm^{-1} 处峰代表 '-COOH、-OH' 与 As、F 发生离子交换新生成的化学键^[38-39], 821cm^{-1} 处的峰值与 As-O 键的生成有关^[38].吸附前 755 和 541cm^{-1} 处代表金属氧化物的伸缩振动^[40],吸附后两峰位置偏移至 563 和 449cm^{-1} 处,可能是 ZA-BC 吸附 As 后形成了 M-O-As 络合物^[40].

由图 13(a)(b)可知,吸附 As、F 前,C 1s 轨道上检测出 C-C、C-O、C=O;吸附后,C=O 消失,且 C-O 的含量减少,说明吸附过程中,C=O 和 C-O 被消耗,可能是这两类含氧化学键在金属配位的条件下与 As 或 F 形成了配位络合物 M-O-As 或 M-O-F.

由图 13(c)(d)可知,吸附 As、F 前,O 1s 轨道上检测出 M-O(含氧金属基团)、M-OH(金属羟基)、 H_2O (结合水)三类物质^[41];吸附后,M-O 和 H_2O 含量升高,M-OH 含量从 61.7%下降为 42.7%,M-OH 被大量消耗.由此可看出,金属羟基在固定 As、F 离子的机制上起着关键的作用.

由图 13(e)(f)可知,吸附 As、F 前,Zr 3p 轨道在 185.75 和 183.50eV 处检测到 2 个峰,均代表锆的二氧化物(ZrO_2);吸附后,两峰的结合能位置提高至 186.75 和 184.45eV,结合能位置的改变,代表 Zr 的化学态发生变化,间接表明 ZrO_2 与 H_2AsO_4^- 或 F^- 之间存在强烈的相互作用,可能发生了离子转移,推测 H_2AsO_4^- 或 F^- 与 ZrO_2 表面的羟基发生了配体交换^[42],从而导致 Zr 的结合能位置发生改变.考虑到 F 的强电负性和小离子半径,使其在溶液中难以形成络合物,所以此处很可能是 Zr-OH 与 H_2AsO_4^- 发生了络合反应,生成了 Zr-O-As 配体络合物^[43].吸附前后 Zr

化学态的变化也进一步说明 ZA-BC 对 As、F 的吸附是一个化学过程。

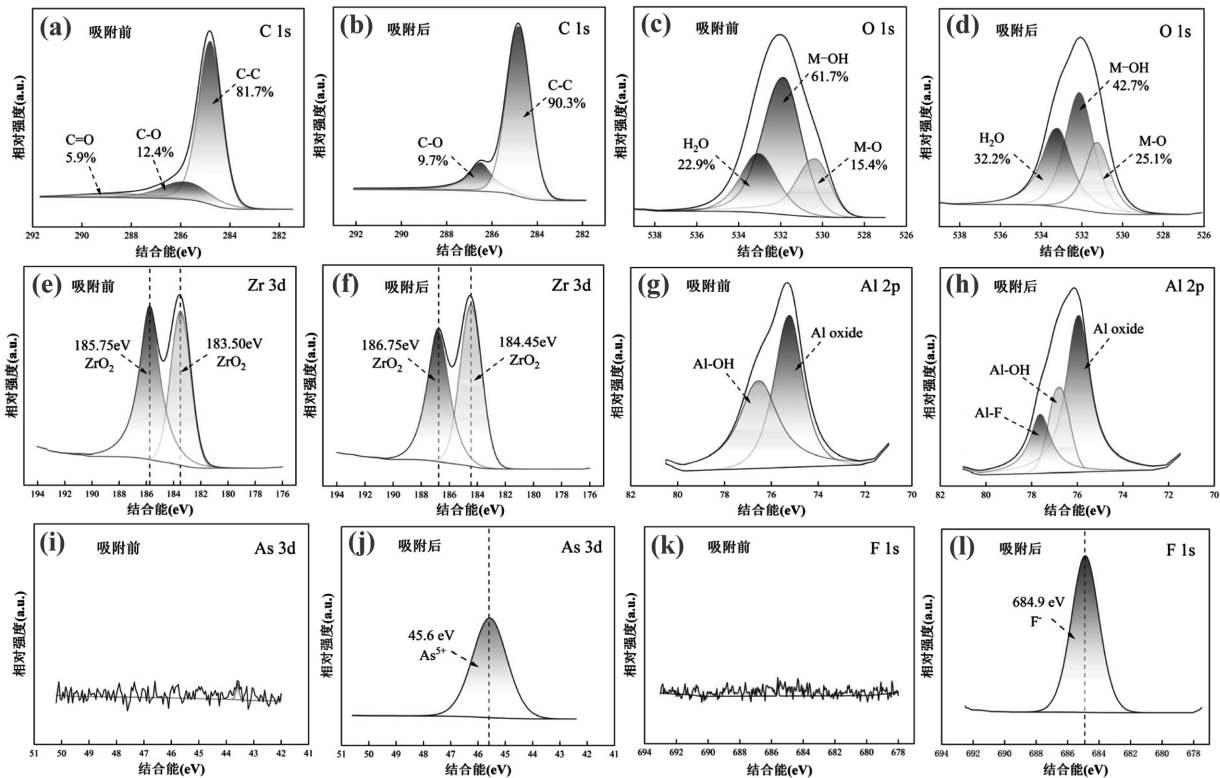


图 13 生物炭 XPS 精细谱扫描结果

Fig.13 XPS fine scanning spectra for biochar

由图 13(g)(h)可知,吸附 As、F 前,Al 2p 轨道上检测出铝的氧化物和 Al-OH;吸附后 Al-OH 含量减少,新增一个铝峰,推测可能是 Al-F 键所引起的峰值,这与黄志勇^[44]所研究的结果一致。

由图 13(i)~(l)可知,吸附 As、F 前,As 3d 轨道和 F 1s 未检测到明显的峰值;吸附后在 45.6 和 684.9eV 分别检测到 2 个明显的峰,对应 As^{5+} 和 F^{-} 的结合能位置。

由表征结果和相关文献分析^[45],发现阴离子可通过与羟基交换形成新的化学键(物质)从而吸附在氢氧化物上.生物炭经金属和碱改性后,表面会生成氢氧化物.氢氧化锆 $[Zr(OH)_4]$ 和氢氧化铝 $[Al(OH)_3]$ 本身是无机物,不含有羟基,但与生物炭结合后会成为一种新的有机混合物,使得无机的氢氧化物也含有羟基.虽然 As 和 F 都是与羟基发生反应得以去除,但由于生成物稳定性的不同,导致 As 与 Zr-OH 的适配性好,F 与 Al-OH 的适配性好;因为 As 与 Zr 原子序数接近,质量较大,更易生成稳定的配体络合物吸附在炭表面^[46],F 与 Al 原子序数接近,原子半径小,

更易形成高强度的 Al-F 键,最终以 AlF_3 这种稳定难溶的物质吸附在炭表面^[47]。

2.4 吸附机理总结

根据对红外光谱和 X 射线结果的讨论,得出 ZA-BC 的吸附机制主要以化学吸附为主,生物炭表面的吸附位点(锆羟基和铝羟基)是影响吸附效果的关键物质,其次,溶液初始 pH 值对吸附过程也起到显著的影响。

当溶液 $pH < 9.1$ 时(材料的 $pH_{pzc} = 9.1$),炭表面会发生质子化现象,使生物炭带正电,会首先通过静电引力吸附溶液中的 $H_2AsO_4^{-}$ 和 F^{-} ,接着 As、F 离子会通过表面络合和离子交换作用与炭表面的 Zr-OH 和 Al-OH 结合,As 会剥夺掉 Zr-OH 中的氢,生成含有 Zr-O 键和 As 的络合物(Zr-O-As),F 会替换掉 Al-OH 中的 -OH,生成含氟化学键的难溶物质(Al-F).羧基(R-COOH)也会与 $H_2AsO_4^{-}$ 和 F 发生配体交换,生成含有 R-F 键和 R- H_2AsO_4 键的稳定物质,最终达到有效分离和固定 As、F 元素的目的.当溶液 $pH > 9.1$ 时,炭表面会发生去质子化现象,使生物炭带

负电,静电作用力消失,仅有以表面络合和离子交换为基础的化学作用力吸附 As 和 F.

综上,ZA-BC 对 As、F 的吸附作用主要涉及表面络合、离子交换和静电作用.具体见图 14.

3 结论

3.1 用铁、锆、铝、镧四种金属对生物炭进行复合改性,以 As、F 吸附量为评定标准,改性效果排名为:锆铝>锆镧>铁铝>铁镧.锆铝改性后生物炭的比表面积最大,平均孔径最小,孔隙结构最佳.

3.2 锆铝生物炭(ZA-BC)可有效去除自然水体中的 As、F 离子,当实际进水浓度 $C_{(As)}=0.96\text{mg/L}$, $C_{(F)}=7.50\text{mg/L}$, $\text{pH}=9.37$ 时,ZA-BC 可将 As、F 浓度

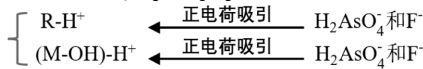
降至 0.1 和 1.5mg/L 以下,对 As 和 F 去除率达到了 91.7%和 80.8%.

3.3 ZA-BC 对 As、F 的吸附过程符合 Langmuir 等温模型和拟二级动力学模型,对 As、F 的最大吸附量为 19.62 和 28.70mg/g.吸附质 H_2AsO_4^- 和 F^- 在吸附过程中存在拮抗现象和竞争吸附,As 对吸附位点的竞争力比 F 强.经 5 次循环再生后,炭仍然保持着 50.6%(对 As)和 47.3%(对 F)的吸附能力.

3.4 ZA-BC 对 As、F 的吸附机制为: $\text{pH}<9.1$ 时,As、F 均受到静电吸附力,另外会受到以表面络合(对 As)和离子交换(对 F)为基础的化学吸附力,最终以含砷络合物和含氟化学键的形式将 As、F 元素固定在生物炭表面. $\text{pH}>9.1$ 时静电吸附力消失,化学吸附力为主导.

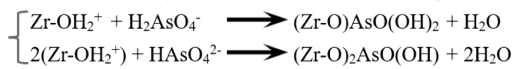
锆铝改性生物炭对砷、氟的吸附作用力总结:

①静电引力—(当 $\text{pH}<\text{pHpzc}=9.1$ 时,对 As、F 均有去除):



[R 代表烃基, M 代表金属. (M-OH)-H⁺简写为 M-OH₂⁺]

②表面络合作用—(主要是 Zr-OH 针对 As 的去除):



③离子交换作用—(主要是 Al-OH 针对 F 的去除):

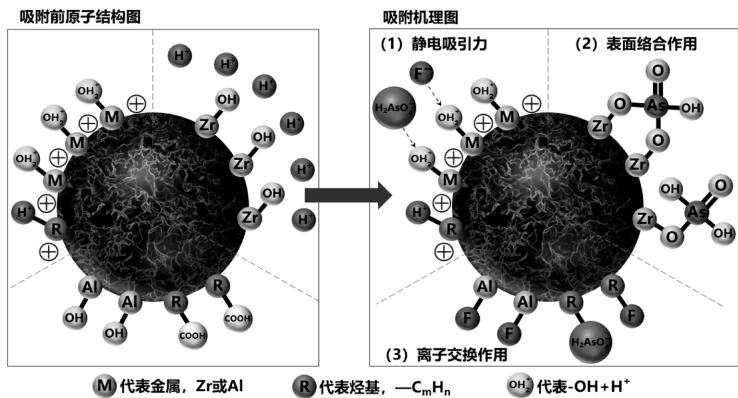
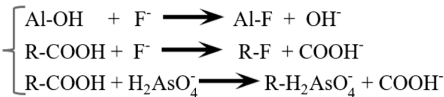


图 14 ZA-BC 吸附砷、氟机理

Fig.14 Mechanism diagram of As(V) and F adsorption by ZA-BC

参考文献:

[1] 贾祥苓.用于同步除氟除砷的羟基磷灰石动态膜系统的研究 [D]. 苏州科技大学, 2022.
Jia X L. Research on a hydroxyapatite dynamic membrane system for simultaneous fluoride and arsenic removal [D]. Suzhou University of Science and Technology, 2022.

[2] 王翔,罗艳丽,邓雯文,等.新疆奎屯地区高砷地下水 DOM 三维荧光特征 [J]. 中国环境科学, 2020,40(11):4974-4981.
Wang X, Luo Y L, Deng W W, et al. 3D fluorescence characteristics of DOM in high-arsenic groundwater in Kuqi town, Xinjiang, China. [J]. China Environmental Science, 2020,40(11):4974-4981.

[3] 许乃政,刘林,王赫生,等.淮河流域平原区高氟地下水的健康风险及其成因 [J]. 中国地质, 2024,51(2):457-482.
Xu N Z, Liu L, Wang H S, et al. The environmental health risks and causes of high fluoride groundwater in the plain area of the huaihe river basin [J]. China Geology, 2024,51(2):457-482.

[4] Aryan Y, Pon T, Panneerselvam B, et al. A comprehensive review of human health risks of arsenic and fluoride contamination of groundwater in the South Asia region. [J]. Journal of water and health, 2024,22(2):235-267.

[5] 李巧,刘亚楠,陶洪飞,等.奎屯河流域地下水砷、氟空间分布及成因 [J]. 新疆农业大学学报, 2021,44(5):337-346.
Li Q, Liu Y N, Tao H F, et al. Spatial distribution and genesis of groundwater arsenic and fluoride in kuqu river basin [J]. Journal of Xinjiang Agricultural University, 2021,44(5):337-346.

[6] 李晶,罗艳丽,余艳华.新疆奎屯垦区地下水砷-氟复合污染及成因初探 [J]. 环境保护科学, 2016,42(2):124-128.
Li J, Luo Y L, Yu Y H. Investigation on the arsenic-fluoride composite contamination of groundwater in kuytun farming area, xinjiang and preliminary analysis of its causes [J]. Environmental Protection Science, 2016,42(2):124-128.

[7] Bhattacharya P, Adhikari S, Samal C A, et al. Health risk assessment of co-occurrence of toxic fluoride and arsenic in groundwater of dharmanagar region, North Tripura (India) [J]. Groundwater for Sustainable Development, 2020,11.

[8] Cristina M C, Sabrina S, Chiara M, et al. Rice industry by-products as adsorbent materials for removing fluoride and arsenic from drinking water—a review [J]. Applied Sciences, 2022,12(6):3166-3166.

- [9] 吕思璐,刘 天,王 旭,等.硫化亚铁改性生物炭对水中 Cr(VI)的去除机理研究 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):3935-3945.
Luv S L, Liu T, Wang X, et al. Research on the removal mechanism of Cr(VI) in water by modified biochar with ferrous sulfide [J]. China Environmental Science, 2023,43(8):3935-3945.
- [10] 陈文敏,谭志强,张家泉,等.铁氧化物改性玉米芯生物炭对水体中砷的吸附特性研究 [J]. 安全与环境工程, 2023,30(5):266-272,288.
Cheng W M, Tan Z Q, Zhang J Q, et al. Research on the adsorption characteristics of arsenic in water by modified corn cob biochar with iron oxides [J]. Safety and Environmental Engineering, 2023,30(5): 266-272,288.
- [11] Wang J G, Cheng N, Feng C P, et al. Performance and mechanism of fluoride adsorption from groundwater by lanthanum-modified pomelo peel biochar [J]. Environmental science and pollution research international, 2018,25(16):15326-15335.
- [12] García-Sánchez J, Solache-Ríos M, Martínez-Gutiérrez J, et al. Modified natural magnetite with Al and La ions for the adsorption of fluoride ions from aqueous solutions [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2016,186:115-124.
- [13] 卜子宁,孙 洋,于倩倩,等.金属改性生物炭吸附水体中磷酸盐研究现状 [J/OL]. 应用化工, 1-6 [2024-10-03].
Bu Z N, Sun Y, Yu Q Q. Research on the adsorption of phosphate by metal-modified biochars in water bodies [J/OL]. Applied Chemical Industry, 1-6 [2024-10-03].
- [14] 刘总堂,邵 江,李 艳,等.碱改性小麦秸秆生物炭对水中四环素的吸附性能 [J]. 中国环境科学, 2022,42(8):3736-3743.
Liu Z T, Shao J, Li Y. Adsorption of tetracycline by alkali-modified wheat straw biochar in water [J]. China Environmental Science, 2022, 42(8):3736-3743.
- [15] 许乃才,黄国勇,史丹丹,等.氧化铝基吸附材料制备及除氟研究进展 [J]. 材料导报, 2023,37(15):57-66.
Xu N C, Huang G Y, Shi D D. Research progress on the preparation and fluoride removal of alumina-based adsorbent materials [J]. Materials Review, 2023,37(15):57-66.
- [16] 王 艺,姜 晓,任苏瑜,等.新型氧化铈/氧化铅-梯度扩散薄膜技术用于水体和沉积物中无机砷的形态分析[J].分析化学, 2018,46(11): 1829-1835.
Wang Y, Jiang X, Ren S Y, et al. A novel ceria/zirconia gradient diffusion thin film technique for the morphology analysis of inorganic arsenic in water and sediment [J]. Analytical Chemistry, 2018,46(11): 1829-1835.
- [17] 辛永光,欧宏森,孙嘉康,等.水合氧化铅负载氧化石墨烯复合材料的制备及其对砷的吸附性能研究 [J]. 当代化工研究, 2022,(22):86-89.
Xin Y G, Ou H S, Sun J K, et al. Preparation and adsorption performance of water-soluble zirconium oxide-loaded graphene oxide composite materials for arsenic adsorption [J]. contemporary chemical research, 2022,(22):86-89.
- [18] 刘艳芳,高 玮,刘 蕊,等.铝铅改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性 [J]. 环境科学, 2023,44(4):2147-2157.
Liu Y F, Gao W, Liu R, et al. The adsorption characteristics of low-concentration fluoride in water by modified biochar with aluminum and zirconium [J]. Environmental Science, 2023,44(4): 2147-2157.
- [19] 郭春霞,陈伟东,闫淑芳,等.埃洛石纳米管负载铝氧化物吸附水中砷的研究 [J]. 无机材料学报, 2023,38(5):529-538.
Guo C X, Chen W D, Yan S F, et al. Research on the adsorption of arsenic in water by hectorite nanotubes loaded with zirconium oxide [J]. Journal of Inorganic Materials, 2023,38(5):529-538.
- [20] 许俊超,林奕龙,吴春山,等.铝改性活性炭去除水中氟离子效果研究 [J]. 化学工程与装备, 2023,(2):4-7.
Xu J C, Lin Y L, Wu C S, et al. Research on the removal of fluoride ions by modified aluminum activated carbon in water [J]. Chemical Engineering and Equipment, 2023,(2):4-7.
- [21] Han Y, Jiang T, Xiong X Y, et al. In-situ synthesis of modified zeolite with high zirconium content using fly ash and its efficient removal for As(V) in solution [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(2):112212-.
- [22] Yu, C L, Liu L, et al. Fluoride removal performance of highly porous activated alumina [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022,106(2):1-9.
- [23] Kumar S S, Muslum D, Vijayalakshmi G. Adsorptive removal of heavy metals from industrial effluents using cow dung as the biosorbent: kinetic and isotherm modeling [J]. Environmental Quality Management, 2020,30(1):51-60.
- [24] 薛炳松,谢 童,王 珊,等.镧改性生物炭对砷、镉的吸附特征研究 [J]. 地球与环境, 2022,50(2):261-270.
Xue B S, Xie T, Wang S, et al. Research on the adsorption characteristics of arsenic and cadmium by lanthanum modified biochar. Earth and Environment, 2022,50(2):261-270.
- [25] 张苏明,张建强,周 凯,等.铁基改性椰壳生物炭对砷的吸附效果及机制研究 [J]. 生态环境学报, 2021,30(7):1503-1512.
Zhang S M, Zhang J Q, Zhou K, et al. Research on the adsorption effect and mechanism of arsenic by iron-modified coconut shell biochar [J]. Journal of Eco-Environmental Science, 2021,30(7):1503-1512.
- [26] 田周扬,郑 倩,杜晓丽,等.不同 Mn/Fe 比例天然含铁锰矿的 As(III) 吸附性能与机制 [J/OL]. 环境化学, 1-11 [2024-07-16].
Tian Z Y, Zhen Q, Du X L, et al. The adsorption performance and mechanism of As(III) on natural iron-manganese ore with different Mn/Fe ratios [J/OL]. Environmental Chemistry, 1-11 [2024-07-16].
- [27] Mei L P, Qiao H H, Ke F, et al. One-step synthesis of zirconium dioxide-biochar derived from Camellia oleifera seed shell with enhanced removal capacity for fluoride from water [J]. Applied Surface Science, 2020,509144685-144685.
- [28] Issabayeva G, Wong H S, Pang Y C, et al. Fluoride removal by low-cost palm shell activated carbon modified with prawn shell chitosan adsorbents [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2021,19(5):1-10.
- [29] 李舒舒,宋明珊,童 琳,等.负载铝铈污泥生物炭对模拟废水的强化除氟作用 [J]. 环境工程学报, 2023,17(3):750-760.
Li S S, Song M S, Tong L, et al. The enhanced fluoride removal by loaded cerium-aluminum pore-clogging biochar from simulated wastewater [J]. Journal of Environmental Engineering, 2023,17(3): 750-760.
- [30] Saikia R, Goswami R, Bordoloi N, et al. Removal of arsenic and

- fluoride from aqueous solution by biomass based activated biochar: Optimization through response surface methodology [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017,5(6):5528–5539.
- [31] SHEN Z Y, JIN J, FU J J, et al. Anchoring Al- and/or Mg-oxides to magnetic biochars for Co-uptake of arsenate and fluoride from water [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021,293:112898–112898.
- [32] 戴志鹏,罗艳丽,王翔.新疆奎屯河流域高砷、高氟地下水的分布特征 [J]. *环境保护科学*, 2019,45(4):81–86.
- Dai Z P, Luo Y L, Wang X. The distribution characteristics of high arsenic and fluoride groundwater in the kuitun river basin, Xinjiang [J]. *Journal of Environmental Protection Science*, 2019,45(4):81–86.
- [33] 邹志鑫,李敏,任晓影,等.Mg-Al 水滑石的制备及对水中氟离子的吸附效果研究 [J]. *功能材料*, 2024,55(4):4179–4184.
- Zou Z X, Li M, Ren X Y, et al. Preparation of Mg-Al hydrotalcite and study on its adsorption effect on fluoride ions in water [J]. *Functional Materials*, 2024,55(4):4179–4184.
- [34] 邱琪,郑瑞彬,周伟伟,等.磁性生物炭催化高铁酸盐降解新污染物效能及机理 [J/OL]. *中国环境科学*, 1–8[2024-08-22].
- Qiu Q, Zheng R B, ZHOU W W, et al. The efficiency and mechanism of magnetic biochar catalyzed peroxymonosulfate degradation of emerging pollutants [J/OL]. *China Environmental Science*, 1–8[2024-08-22].
- [35] Iriel A, Brown M L J, Diljkan M, et al. Arsenic adsorption on iron-modified montmorillonite: Kinetic equilibrium and surface complexes [J]. *Environmental Engineering Science*, 2020,37(1):22–32.
- [36] Hao J J, Wu L S, Lu X W, et al. A stable Fe/Co bimetallic modified biochar for ofloxacin removal from water: adsorption behavior and mechanisms [J]. *RSC advances*, 2022,12(49):31650–31662.
- [37] GB 5084–2021 农田灌溉水质标准 [S].
- GB 5084–2021 Standard for water quality in farm irrigation [S].
- [38] 阎晗,刘海燕,刘洋虹,等.双改性活性氧化铝除氟吸附性能研究 [J]. *应用化工*, 2024,53(2):354–357.
- Yan H, Liu H Y, Liu Y H, et al. Research on the adsorption fluoride Removal Performance of Double Modified Active Alumina [J]. *Applied Chemical Industry*, 2024,53(2):354–357.
- [39] Mei L P, Qiao H H, Ke F, et al. One-step synthesis of zirconium dioxide-biochar derived from *Camellia oleifera* seed shell with enhanced removal capacity for fluoride from water [J]. *Applied Surface Science*, 2020,5091:144685–144685.
- [40] 包莫日根,莫日格吉乐,赵红叶,等.金属氧化物基生物炭复合材料在污水处理领域中的应用现状 [J]. *化工新型材料*, 2024,52(5):213–220.
- Bao M R G, Mo R G J L, Zhao H Y, et al. Application status of metal oxid-based biochar composites in wastewater treatment [J]. *New Chemical Materials*, 2019,52(5):213–220.
- [41] 李含,赵雨,陈嘉超,等.Ce-La 双金属氧化物同步去除酸性废水中磷酸盐和氟的性能与机理 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(10):5148–5156.
- Li H, Zhao Y, Chen J C, et al. The performance and mechanism of Ce-La bimetallic oxide for simultaneous removal of phosphate and fluoride from acidic wastewater [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(10):5148–5156.
- [42] Iram A, Muhammad R, Layton J U, et al. Lignocellulosic based biochar adsorbents for the removal of fluoride and arsenic from aqueous solution: isotherm and kinetic modeling [J]. *Polymers*, 2022,14(4):715–715.
- [43] 骆春会.牦牛粪生物炭制备及其去除水中砷和氟的研究 [D]. 天津:天津大学, 2018.
- Luo C H. Preparation of yak dung biochar and its removal of arsenic and fluoride in water [D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [44] 黄志勇,左晨鹏.聚合氯化铝-聚丙烯酰胺处理含氟废水研究 [J]. *矿冶工程*, 2024,44(3):97–99,105.
- Huang Z Y, Zuo C P. Research on the treatment of fluoride-containing wastewater using polyaluminium chloride-polyacrylamide [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2024,44(3):97–99,105.
- [45] 高敬毅,崔佳丽,杨栋.生物炭/Ca/La-LDH 对水中磷酸盐的高选择性吸附机制 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(10):5584–5595.
- Gao J Y, Cui Y L, Yang D. The highly selective adsorption mechanism of phosphate by biochar/Ca/La-LDH in water [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(10):5584–5595.
- [46] 余文婷,罗明标.铅基金属有机框架与 Fe₂O₃ 复合材料对砷的吸附及机理研究 [J]. *分析化学*, 2023,51(6):1003–1012.
- Yu W T, Luo M B. Research on the adsorption of arsenic by zirconium metal-organic frameworks and Fe₂O₃ composite materials and its mechanism [J]. *Analytical Chemistry*, 2023,51(6):1003–1012.
- [47] 段平洲,贾晓波,后希康,等.磁性铝基 MOF 的表征和对水体中氟化物吸附性能研究 [J]. *环境科学研究*, 2021,34(5):1139–1147.
- Duan P Z, Jia X B, Hou X K, et al. Characterization and adsorption performance of fluoride on magnetic aluminum-based MOF for water treatment [J]. *Environmental Science Research*, 2021,34(5):139–1147.

作者简介: 宋振(1999-),男,安徽六安人,新疆农业大学硕士研究生,主要从事水环境污染治理研究.发表论文 1 篇.3238557138@qq.com.