

荒漠区河流非常规水源砷氟协同去除材料研究

赵 鲲¹, 张文强², 金 旭², 李 杰^{1*}

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070;

2. 中国科学院生态环境研究中心 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要:为解决荒漠区河流非常规水源中砷、氟含量超标的问题,本着“以废治废、就地取材”的原则,制备了铁改性玉米芯生物炭,探究改性生物炭材料对水中砷、氟的协同去除效果和吸附机理。探索了初始浓度、吸附时间、pH、共存离子等因素对吸附的影响,并结合扫描电镜、红外光谱、X射线等技术对生物炭材料进行表征和分析。结果表明,负载微米级煤矸石粉的铁型生物炭(煤矸石/Fe@CCBC)是孔隙结构优良的介孔型生物炭,能在6 h内快速吸附水中As、F离子。pH为4.0~5.0时,煤矸石/Fe@CCBC对As、F的吸附效果最优;其等温吸附符合Langmuir模型;其动力学吸附符合拟二级动力学模型;CO₃²⁻是对其吸附效果影响最大的离子。研究吸附机理发现,羟基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。研究表明,煤矸石/Fe@CCBC是一种能有效去除水体中As、F的吸附材料。本研究为去除非常规水源水中As、F的复合污染去除提供了新路径。

关键词:改性生物炭;砷;氟;协同去除;吸附机理

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0431-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.074

Research and development of ecological materials for unconventional water sources in rivers in desert areas—Taking arsenic and fluorine synergistic removal materials as an example

ZHAO Kun¹, ZHANG Wen-qiang², JIN Xu², LI Jie^{1*}

(1.School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2.Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environment Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract:To address the issue of excessive arsenic (As) and fluorine (F) concentrations in unconventional water sources of rivers in desert areas, iron-modified corn cob biochar was prepared in accordance with the principle of “treating waste with waste and using local materials”. The synergistic removal effect and adsorption mechanism of this modified biochar material on As and F in water were investigated. The effects of initial concentration, adsorption time, pH value, coexisting ions and other factors on the adsorption were explored. The materials were characterized and analyzed by scanning electron microscopy, specific surface area meter, infrared spectroscopy, X-ray and other techniques. The results show that the iron-type biochar loaded with micron-sized coal gangue powder (coal gangue/Fe@CCBC) is a mesoporous biochar with excellent pore structure, which can quickly adsorb As and F ions in water within 6 h. The optimal adsorption pH of coal gangue/Fe@CCBC for As and F is 4.0–5.0. The isothermal adsorption conforms to the Langmuir model, and the kinetic adsorption conforms to the pseudo-second-order kinetic model. CO₃²⁻ is the most influential ion on the adsorption effect. Hydroxyl (—OH) is a substance that plays a key role in the adsorption process. Metal modification can add a large amount of metal hydroxyl (M—OH) to the surface of carbon. M—OH can chemically fix As and F through complexation and ion exchange. Experiments show that coal gangue/Fe@CCBC is an adsorption material that can effectively remove As and F from water. This study provides a new way to remove the combined pollution of As and F in unconventional source water.

Key words: Modified biochar; arsenic; fluorine; collaborative removal; adsorption mechanism

全球水资源短缺问题日益加剧,荒漠区特殊的地理位置和自然气候条件使得水资源短缺问题更为突出^[1]。污水厂尾水等非常规水源被认为是解决荒漠区河流水源补给的重要途径之一。污水厂常用的处理方法包括絮凝沉淀法、膜分离法、化学氧化法等对部分毒害污染物的去处能力有限,出水直接用

于河流补给会对自然水生态系统产生毒害。研究表明,污水厂尾水中砷、氟等含量普遍较高,由于其富集属性,可能会导致水体中砷、氟含量超出《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) V类标准($C_{As} \geq 0.1 \text{ mg/L}$, $C_F \geq 1.5 \text{ mg/L}$)^[2-3]。砷、氟超标尾水作为河流补给水源时,会影响水生植物的生长速率,阻

收稿日期:2025-03-21;修回日期:2025-09-08

基金项目:鄂尔多斯科技重大专项(ZD20232315)

作者简介:赵鲲(2000-),男,硕士生,研究方向为非常规水源源水生态化,1253980344@qq.com;李杰(1964-),男,博士,教授,研究方向为水污染控制,通讯联系人,936271028@qq.com。

碍光合作用效率,导致叶绿素含量减少和代谢异常等^[4]。砷、氟还可以通过食物链在人体内富集,损害人体健康^[5]。

为解决水体中砷、氟浓度超标问题,目前已研发了混凝沉淀、膜分离、电化学、生物炭吸附等许多技术^[6]。其中生物炭吸附法在去除水体中砷、氟等毒害离子时具有成本低廉、使用方便、选择性强等优点,被广泛使用。但是原始生物炭对污染物去除能力有限,需要通过金属负载和酸碱改性等手段来增加原始生物炭的吸附位点和表面电荷强度,以期提高其对污染物的吸附性能^[7]。陈文敏等^[8]使用碱对原始玉米芯生物炭活化后,使用铁制备改性玉米芯生物炭,发现材料对砷的最大吸附容量提高了 4 倍,为 18.02 mg/g。Wang 等^[9]在柚子皮生物炭表面负载镧来提升材料对氟的吸附能力,最大吸附容量增加为 19.86 mg/g,提高了 12 倍。煤矸石也被认为是一种有效的吸附剂来去除水环境中的污染物,张鑫等^[10]通过制备铁、铝改性煤矸石对低浓度的含氟废水进行净化,去除率可达 85%。张艳^[11]利用改性后的煤矸石制备改性沸石,在室温条件下对 10 mg/L 含氟废水的去除率达到 94.85%。现有的研究多限于单一污染离子的去除,然而尾水中砷、氟离子一般协同存在,单一吸附无法彻底解决尾水毒性问题,因此,开发同步去除砷、氟的材料非常必要。

本研究对以污水厂尾水补给为主的鄂尔多斯市杭锦旗陶赖沟河流水质进行测定,发现其水体中的砷、氟浓度超标。本着“因地制宜,以废治废”的原则,本研究利用玉米芯和富含 Al 元素的煤矸石两种废料,以玉米芯基生物炭作为原始生物炭材料,负载针对砷、氟有特异性吸附性能的金属,提高其对砷、氟协同去除的能力,提升陶赖沟河非常规水源源水的质量,为开展陶赖沟等类似荒漠区河流生态环境综合治理提供技术支撑^[12]。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所使用玉米芯生物炭购买自河北八度生物科技有限公司,制炭的热解温度约为 700℃;煤矸石粉原料购自河北省石家庄市精诚矿业有限公司;所用药剂 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、KOH 均为优级纯,均为天津科密欧化学试剂有限公司生产;实验用水均为去离子水。

铁盐溶液为 0.5 mol/L 的氯化铁溶液和 0.5

mol/L 的氯化亚铁溶液的按照摩尔比 1:1 混合后的溶液。

1.2 实验仪器

实验所用仪器及型号见表 1。

表 1 实验所用仪器及型号

名称	型号	生产企业
微波消解仪	Mars6	美国 CEM
磁力搅拌器	79-1	南北仪器有限公司
恒温震荡箱	HDL D LHR-Q	北京东联哈尔滨仪器制造有限公司
烘箱	DHG-A 型	上海精宏实验设备有限公司
粉末衍射仪(XRD)	PAN alytical X pert Pro	荷兰帕纳克公司
比表面积及孔隙度分析仪(BET)	ASAP2460	美国 Micromeritics
热场发射环境扫描电子显微镜(ESEM)	Quattro C	美国 Thermo Fisher
傅里叶变换红外光谱仪	Scientific 8700	美国 Thermo Fisher

1.3 研究总体思路

本研究总体思路按照原料选择、材料制备、表征分析,实验设计依次进行,见图 1。

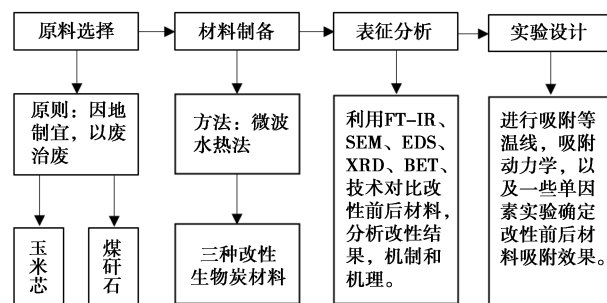


图 1 实验设计总体思路图

1.4 生物炭的制备

1.4.1 铁负载生物炭(Fe-CCBC)

先用去离子水彻底清洗购来的玉米芯生物炭,并在烘箱中进行干燥(60℃, 24 h),样品记为 CCBC。取 50 g CCBC 与 100 mL 0.5% 的高锰酸钾溶液进行混合,放入磁力搅拌器以 150 r/min 的速度搅拌 30 min,用去离子水重复清洗生物炭,直至清洗水中观察不到紫色为止,随后将该生物炭放入烘箱中进行干燥(60℃, 24 h),干燥后的样品记为 CCBC₁。随后将 CCBC₁ 加入铁盐溶液中浸没 3 h 后,再按照体积比 1:2 的比例放入微波反应釜中混合、震荡摇匀,然后将摇匀后的微波反应釜在 280 W 微波辐射下加热 10 min。反应完成后将样品取出,

在60℃烘箱中干燥24 h,处理完成后的样品标记为Fe-CCBC^[13]。

1.4.2 铁负载活性生物炭(Fe@CCBC)

将CCBC₁浸没在2 mol/L KOH溶液中进行活化,活化过程需放在磁力搅拌器上搅拌30 min,转速设定为150 r/min。活化完成后放入烘箱中干燥(60℃,24 h),干燥后样品记为CCBC₂。随后将CCBC₂加入铁盐溶液中浸没3 h后,再按照体积比1:2的比例放入微波反应釜中混合,然后取出生物炭样品在280 W的微波辐射下加热10 min。反应完成后将样品取出,在60℃烘箱中干燥24 h,处理完成后的样品记为Fe@CCBC^[14]。

1.4.3 负载纳米煤矸石的铁型生物炭(煤矸石/Fe@CCBC)

用蒸馏水冲洗煤矸石粉2~3次,于45℃烘箱中烘烤24 h,过2 000目筛,取筛下物记为微米级煤矸石粉;将微米级煤矸石粉放置到马弗炉中600℃下烧制2 h;自然冷却后得到活化微米级煤矸石粉;随后将微米级煤矸石粉加入铁盐溶液中浸没3 h后,按照 $m(\text{CCBC}_2):m(\text{微米级煤矸石粉})=5:1$ 放入水热反应釜进行微波水热反应,反应条件为280 W、10 min,反应完成后将样品取出,在60℃烘箱中干燥24 h,处理完成后的样品记为煤矸石/Fe@CCBC^[15]。

1.5 批量吸附实验

1.5.1 等温吸附

称取1 g生物炭分别放于6个实验瓶中,按照6个梯度分别加入混合溶液100 mL($C_{\text{As}}=1、5、10、20、30、50\text{ mg/L}$, $C_{\text{F}}=5、25、50、100、150、200\text{ mg/L}$,按顺序一一对应)^[16-17]。放置到恒温震荡箱震荡12 h,培养条件为pH=7、 $T=25\text{℃}$ 、转速=180 r/min,震荡完成后过滤、稀释并测定滤液中As、F离子浓度。其他生物炭的等温吸附实验设计与此相同。

1.5.2 pH影响

按照10 g/L的投加量依次将煤矸石/Fe@CCBC放入9个实验瓶中,依次在每个实验瓶中加入As、F混合溶液100 mL(As浓度为10 mg/L,F浓度为50 mg/L),之后调节实验瓶pH分别为3、4、5、6、7、8、9、10、11,设置恒温震荡箱的反应条件为: $T=25\text{℃}$ 、转速=180 r/min、反应时间为12 h,反应完成后取出上清液进行过滤,测定样品中As、F浓度^[18]。

1.5.3 动力学吸附

按照 $C_{\text{As}}=10\text{ mg/L}$ 和 $C_{\text{F}}=50\text{ mg/L}$ 的浓度标准配置1 000 mL的As、F混合溶液,随后在10个实验瓶中均加入0.1 g煤矸石/Fe@CCBC,每个实验瓶

中加入100 mL的As、F混合溶液,调节溶液pH=7,设置恒温震荡箱 $T=25\text{℃}$,转速=180 r/min,在反应时间为2、5、15、30、60、120、240、360、480、960 min时取出样品,提取上清液过滤后测定As、F离子浓度^[19]。

1.5.4 单独吸附和复合吸附

取3个实验瓶,分别装有10 mg/L砷溶液、50 mg/L氟溶液和砷氟混合溶液(10 mg/L砷溶液和50 mg/L氟溶液混合均匀而成)。在每个实验瓶中加入0.1 g煤矸石/Fe@CCBC,调节溶液pH=7,恒温震荡箱反应条件为 $T=25\text{℃}$ 、转速=180 r/min,反应12 h后取出样品上清液,过滤后测定样品的As、F离子浓度^[20]。

1.5.5 共存离子影响

往数个实验瓶中均加入100 mL的As、F混合溶液($C_{\text{As}}=10\text{ mg/L}$, $C_{\text{F}}=50\text{ mg/L}$),按照3个浓度梯度(0、10、50 mg/L)依次往每个实验瓶中加入NaCl、Na₂CO₃、Na₂SO₄、NaNO₃、Na₃PO₄溶液,之后按照10 g/L的投加量加入煤矸石/Fe@CCBC。调节溶液pH=7,放入 $T=25\text{℃}$ 、转速=180 r/min的恒温震荡箱中反应12 h,取出上清液过滤后测定污染物浓度^[21]。

1.5.6 样品表征

取适量生物炭样品,放入比表面积分析仪(BET)进行真空脱气干燥,用氮气吹脱法测定材料的比表面积和孔隙大小。取少许生物炭样品,喷涂金粉后使用电子显微镜进行扫描,获取材料外观形貌,同时进行能谱分析,了解元素组成。将适量生物炭粉末放于载玻片上,使用X射线粉末衍射仪(XRD)分析材料的晶体结构。取适量生物炭研磨制片,放入傅里叶红外光谱仪(FT-IR)内分析材料的官能团类型^[22]。

1.5.7 实际水体吸附实验

基于对抗锦旗陶赖沟补水源水采集检测结果,分别选取As、F离子浓度的最高值、平均值、最小值3个浓度进行模拟实际水体吸附实验(具体浓度见2.2.6),实验按照10 g/L的材料投加量进行。

2 结果与讨论

2.1 生物炭改性前后表征结果

2.1.1 SEM电镜表征

如图2所示,所制备的生物炭由尺寸和形貌都有所不同的不规则颗粒构成,符合生物炭材料的普遍特征,氧化物的负载未改变其特征,也未观察到单独聚集态的金属氧化物颗粒存在^[22]。图2(g)和

图 2(h) 的 SEM 照片中显示,在制备的煤矸石/Fe@CCBC 材料上可以明显地看到材料颗粒表面有较多微小颗粒,与图 2(e) 和图 2(f) 的 SEM 图片对比可以推测出这些微小颗粒可能为煤矸石。

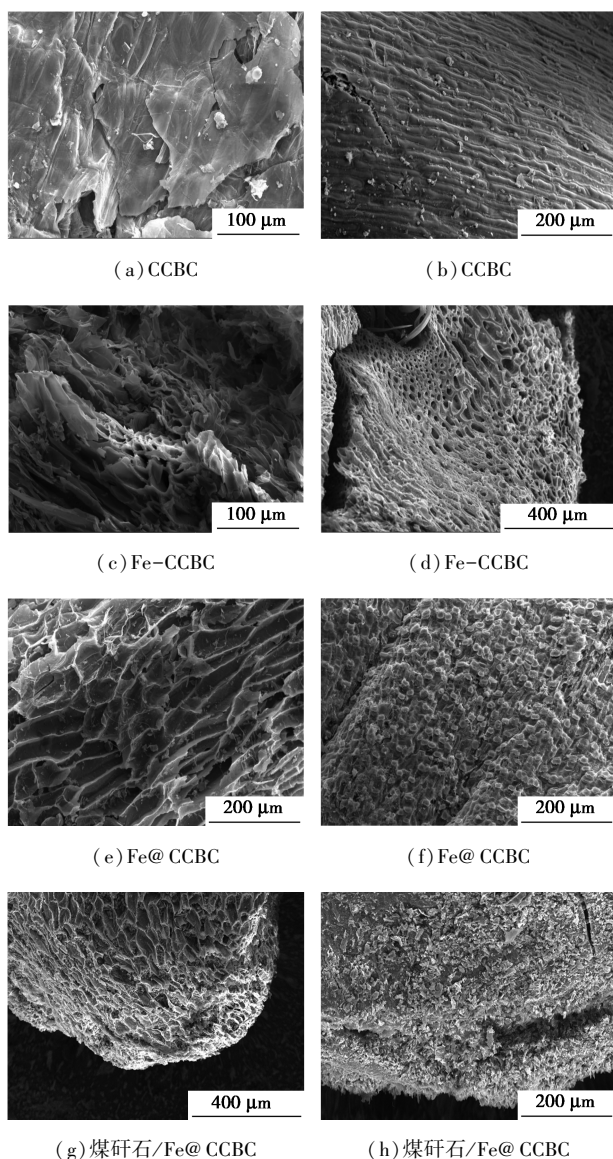


图 2 改性前后生物炭 SEM 照片

观察负载完成后的生物炭表面的 Fe 元素的 Mapping 图,如图 3 所示,发现 Fe 在生物炭表面呈现

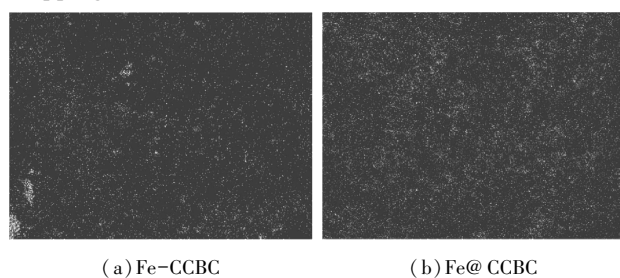


图 3 负载铁生物炭 200 μm 下 mapping 图

均匀分散分布状态,并未见明显的聚集颗粒。经过改性后生物炭表面的 Fe 元素分布状态有利于增加材料吸附点位,从而使得吸附能力增强。

2.1.2 BET 表征结果

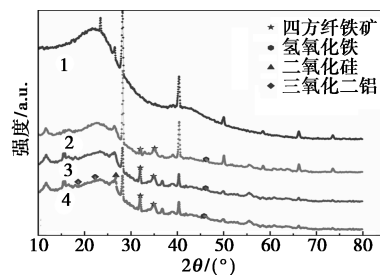
改性前后生物炭材料的孔隙结构参数对比见表 2,相比于原始生物炭(CCBC),经过纳米煤矸石和铁负载改性后的生物炭(煤矸石/Fe@CCBC)总比表面积从 10.97 m²/g 为 42.36 m²/g,总孔体积从 0.026 cm³/g 增大为 0.087 cm³/g,平均孔径从 9.48 nm 减小为 8.21 nm。说明在使用强碱活化后的生物炭表面负载金属后,能够增大其比表面积和体积,增加微孔和介孔数量,减小平均孔径^[23-24]。改性完成后拥有更加发达的孔隙结构、更大比表面积和孔体积、更多的吸附位点。

表 2 生物炭的孔隙结构参数

生物炭名称	总比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
CCBC	10.97	0.026	9.48
Fe-CCBC	19.89	0.045	9.04
Fe@CCBC	29.74	0.063	8.47
煤矸石/Fe@CCBC	42.36	0.087	8.21

2.1.3 晶体结构分析

对比改性前后的生物炭材料 XRD 图谱,如图 4 所示,发现均存在较强的信号峰,这说明所使用的原始载体材料是无定形材料。所有 XRD 谱图中在 26.67° 和 40.56° 处都有强而尖锐的峰,所对应的点代表石英晶体(JCPDS no.0178661),这可能是生物炭制作原料玉米芯本身所带有的无机矿物杂质。对比 XRD 图谱,还可以发现改性后的生物炭在 30~45° 处出现了几个新的谱峰,其中包括四方纤铁矿和氢氧化铁两种晶体结构,这表示铁以这两种形态负载在生物炭上。煤矸石/Fe@CCBC 相比 Fe@CCBC 多了二氧化硅和三氧化二铝的特征峰,这两种化学



1-CCBC;2-Fe-CCBC;3-Fe@CCBC;4-煤矸石/Fe@CCBC

图 4 生物炭改性前后的 XRD 图谱

成分是煤矸石的主要成分,表明煤矸石也很好地将负载在生物炭上。因 Fe、Al 元素分别对 As 和 F 具有特异性吸附功能,它们的成功负载为改性生物炭吸附 As 和 F 提供了客观条件^[25-26]。

2.2 吸附实验结果分析

2.2.1 等温吸附结果

以两种模型对 4 种材料的等温吸附拟合结果如图 5, Q_e 为单位吸附量, mg/g; C_e 吸附后砷/氟的平衡浓度, mg/L。对 3 种负载铁后的改性生物炭吸附 As 实验结果使用 Langmuir 模型进行拟合后, R^2 分

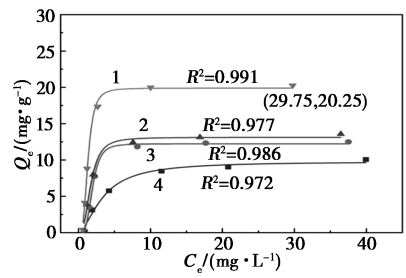
别为 0.991、0.977、0.986,均优于使用 Freundlich 模型拟合的 R^2 (0.706、0.698、0.732),说明吸附过程是单层吸附,反映的是均匀吸附表面的吸附^[26]。将 3 种改性生物炭对 F 的吸附实验结果分别使用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行拟合,发现 $R^2_{Langmuir}$ (0.997、0.996、0.981) 均大于 $R^2_{Freundlich}$ (0.909、0.930、0.940),见图 5(c)、(d)。这说明使用 Langmuir 模型能够更好地拟合改性生物炭对 F 的吸附等温线数据,说明其对 F 的吸附是单层吸附,吸附过程为均匀表面吸附^[27]。

3 种改性生物炭对 As、F 的吸附量大小顺序为:煤矸石/Fe@CCBC > Fe@CCBC > Fe-CCBC,见图 5(a)、图 5(c)。煤矸石/Fe@CCBC 拥有最大的比表面积和总孔体积,最小的平均孔径,更多的吸附位点,所以其吸附量最高。与 CCBC 相比,其对 As 和 F 的最大单位吸附量提高了 2.5 倍和 2 倍,分别为 20.25 mg/g 和 31.53 mg/g。

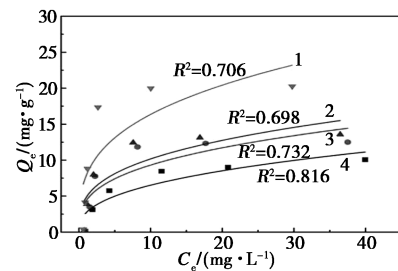
现有文献中不同吸附材料对于 As 和 F 的吸附容量见表 3,现有研究所制备材料大多仅针对单一污染物吸附,复合污染吸附研究较少。煤矸石/Fe@CCBC 对于 As 和 F 的单独吸附量虽不能达到最好,但对于 As 和 F 的综合吸附量最好,展示出了对这两种污染物的良好协同去除性能。

表 3 现有研究吸附材料对 As 和 F 的吸附容量对比

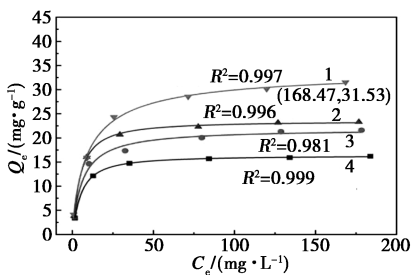
吸附剂名称	生物质原料	负载物质	$Q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$		参考文献
			As	F ⁻	
La-CB	牛粪	La(NO ₃) ₃	4.51		[25]
SCSB	椰子壳	FeSO ₄	14.65		[26]
NFM-H	铁锰矿石	无	24.82		[27]
ZrO ₂ /BC	茶树籽壳	ZrO ₂		9.63	[28]
Al/CeCSBC	市政污泥	AlCl ₃ 和 CeCl ₃		41.74	[29]
Al-PKS	棕榈壳	AlCl ₃		14.10	[30]
PG-BC	多年生禾草	无	8.67	1.25	[31]
Mg-mBC	稻壳	MgCl ₂	16.66	14.38	[32]
煤矸石/Fe@CCBC	玉米芯	煤矸石和 Fe ₃ O ₄	20.25	31.53	本研究



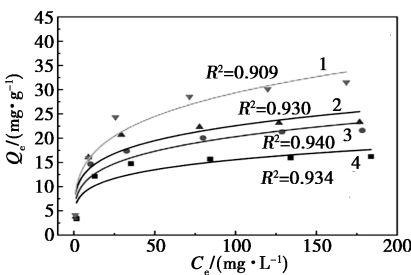
(a) 吸附砷的 Langmuir 拟合



(b) 吸附砷的 Freundlich 拟合



(c) 吸附氟的 Langmuir 拟合



(d) 吸附氟的 Freundlich 拟合

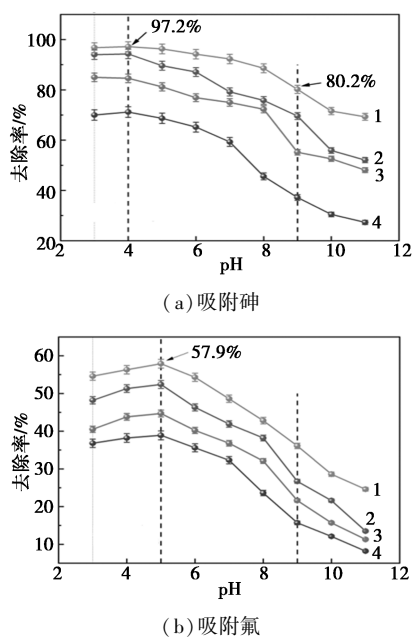
1—CCBC; 2—Fe-CCBC; 3—Fe@CCBC; 4—煤矸石/Fe@CCBC

图 5 改性前后生物炭材料对 As、F 的等温吸附线拟合

2.2.2 pH 对吸附的影响

pH 对于生物炭吸附 As、F 的过程有显著影响,会对生物炭表面的电荷和生物炭的形态都产生影响^[33]。改性生物炭对 As、F 的去除率随 pH 的增大而减小,见图 6。在相同的 pH 下,4 种材料中煤矸石/Fe@CCBC 对于 As 和 F 总表现出更好的去除效

率,这说明制备煤矸石/Fe@ CCBC 的方法是更加有效的改性方法。



1—CCBC;2—Fe—CCBC;3—Fe@ CCBC;4—煤矸石/Fe@ CCBC

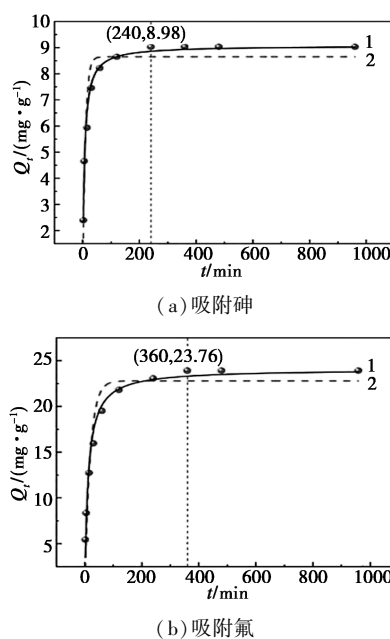
图 6 pH 对各类生物炭吸附砷、氟的影响

酸性条件下,生物炭表面获得质子后带正电,能够更好地吸附 $As_5O_4^-$ 和 F^- 阴离子;碱性条件下,生物炭表面失去质子后带负电,由于同性相斥原则,生物炭难以吸附阴离子。有研究显示,As、F 的电离、迁移和释放作用在碱性环境中更容易发生,增强分散作用,导致吸附效果变差^[34]。pH=4 时,改性生物炭对 As 的去除率最高;在 pH<4 时,由于生物炭的质子化现象已经达到最高水平,去除率整体变化不大,如图 6(a)。pH=5 时,材料对于 F 的去除率最高;在 pH<5 时,由于 F 离子水解后生成的氢氟酸难以解离,导致去除率变差^[33]。从整体来看,为保证生物炭材料对于 As、F 的协同吸附效果最好,需控制 pH 在 4~5 之间。

2.2.3 动力学吸附结果

对生物炭吸附 As 和 F 的实验结果使用拟一级动力学模型拟合, $R^2 = 0.973, 0.901$;使用拟二级动力学模型拟合, $R^2 = 0.880, 0.973$, 见图 7。这说明拟二级动力学模型能更好地表达煤矸石/Fe@ CCBC 的吸附过程,其对 As 和 F 的吸附速率受化学吸附控制。

当 $t < 120$ min 时,煤矸石/Fe@ CCBC 对于 As、F 的吸附量迅速增大,这是因为在吸附反应初期,材料的表面吸附点位充足,与溶液离子之间传质力强。当 $t = 240$ min 和 360 min 时,煤矸石/Fe@ CCBC 对



1—拟一级动力学模型;2—拟二级动力学模型

图 7 煤矸石/Fe@ CCBC 对砷、氟的动力学拟合

As 和 F 的吸附分别达到平衡。当 $t > 120$ min 时,材料对 As、F 的吸附速率逐渐减慢,这是由于反应中后期材料的吸附位点被充满,传质力减弱^[35]。

2.2.4 单吸附和复合吸附对比

在单独污染的模拟环境中,煤矸石/Fe@ CCBC 对 As 和 F 的去除率分别为 97.2% 和 57.9%;在复合污染的模拟环境中,材料对 As 和 F 的去除率有所下降,为 90.3% 和 47.8%,见表 4。这说明复合污染环境的吸附过程中,2 种污染物之间会出现竞争材料吸附位点的情况,产生拮抗现象^[36]。

表 4 模拟单独污染和复合污染环境下煤矸石/Fe@ CCBC 的吸附结果

处理组	吸附前浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	吸附后浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	去除率/%
As 单吸附	10	0.14	98.6
F 单吸附	50	18.60	62.8
As、F 复合吸附			
As	10	0.97	90.3
F	50	26.10	47.8

2.2.5 共存离子对吸附的影响

自然水体中有着复杂的离子环境,可以通过在水体中投加无机盐离子来模拟自然水体环境中的吸附,见图 8。 CO_3^{2-} 浓度的变化对材料吸附 As、F 的影响最大, PO_4^{3-} 浓度其次。溶液中 CO_3^{2-} 浓度升高时,会与生物炭材料表面的官能团发生反应,消耗一部

分吸附位点,使得煤矸石/Fe@ CCBC 对水中 As、F 的去除率降低;另外 CO_3^{2-} 水解产生的 OH^- 会导致溶液 pH 升高,不利于吸附反应的进行。

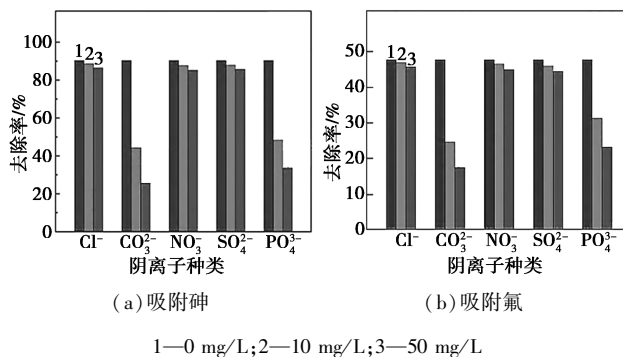


图 8 共存离子对煤矸石/Fe@ CCBC 吸附砷、氟的影响

2.2.6 实际水体吸附

通过对杭锦旗陶赖沟实际地表水进行 As、F 含量测定,选取浓度最小值、平均值、最大值三点,分别用 G1、G2、G3 表示,见表 5。使用煤矸石/Fe@ CCBC 为吸附剂,考虑到实际水体环境复杂,共存离子多,不利于吸附反应的进行,需要适当调整投加量。设置吸附剂投加量为 20 g/L,进行吸附实验,吸附完成后,G3 点 As 的浓度降低至 0.08 mg/L,去除率为 91.7%;F 的浓度降低至 1.44 mg/L,去除率为 80.8%。证实煤矸石/Fe@ CCBC 用于实际水体中具有一定可行性。

表 5 实际水体吸附结果

水质指标	G1(浓度最小值点)		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 ⁻¹)	0.10	0.01	0.55	0.04	0.96	0.08
F/(mg·L ⁻¹)	2.34	0.37	4.87	0.82	7.50	1.44
pH	7.81	7.96	8.46	8.53	9.37	9.32

2.3 吸附机理探讨

对煤矸石/Fe@ CCBC 材料进行深度 FT-IR 表征,见图 9。在吸附发生前,3 420 cm⁻¹ 处表示羟基(—OH);在吸附完成后,发现峰面积($S_2 > S_1$),说明—OH 在吸附过程中发挥一定作用。有研究表明,—OH 易与 F⁻ 发生置换反应,生成铁氟化合物,实现了 F⁻ 的去除^[37]。

由于金属羟基(M—OH)能够与 As 和 F 发生反应,导致吸附前材料在 1 347 cm⁻¹ 和 1 058 cm⁻¹ 处的伸缩振动峰消失。在吸附反应过程中,羧基

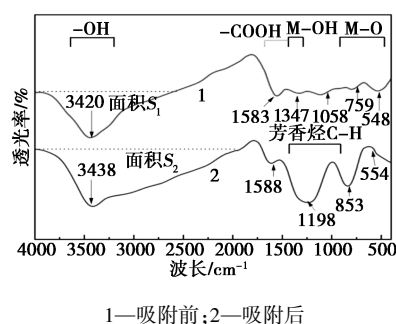


图 9 吸附前后煤矸石/Fe@ CCBC 的 FT-IR 表征结果

(—COOH)也可能与 As 和 F 离子发生配体交换反应,生成砷、氟的烃基化合物,导致吸附前材料存在于 1 347 cm⁻¹ 处的峰消失。此外 M—OH 和—COOH 的 FT-IR 峰有重合,可能会发生伸缩振动现象。吸附反应完成后,As 和 F 与羟基、羧基发生置换反应,在 1 198 cm⁻¹ 处生成新峰,同时伴随着 As—O 金属氧化物的生成,在 853 cm⁻¹ 处也会生成新峰。在 554 cm⁻¹ 的峰可能是吸附前在 548 cm⁻¹ 的峰发生伸缩振动,在吸附完成后生成 Fe—O—As 氧化物的原因^[37]。

3 结论与展望

(1)采用 3 种方式对玉米芯生物炭进行改性,以生物炭对 As、F 的吸附量作为评价标准,改性生物炭对 As、F 的吸附效果排序为:煤矸石/Fe@ CCBC > Fe@ CCBC > Fe-CCBC。

(2)煤矸石/Fe@ CCBC 对 As、F 的等温吸附过程符合 Langmuir 模型,动力学过程符合拟二级动力学模型。该材料对 As、F 的最大吸附量分别可达到 20.25 mg/g 和 31.53 mg/g。当水环境中同时存在 As、F 两种污染物时,吸附过程中会出现竞争和拮抗现象。

(3)本研究所用原始生物炭材料相比于其它生物炭材料更经济实惠,对负载材料也可以筛选,摒弃直接负载相关元素,而是选用当地资源丰富同时含有所需负载元素(Al)的煤矸石,在满足以废治废的前提下,也达到了提高生物炭材料对 As 和 F 吸附容量的目的。

(4)利用煤矸石/Fe@ CCBC 对杭锦旗陶赖沟水样中的 As、F 进行去除研究,结果显示 As、F 的去除效率分别高达 91.7%、80.8%。

(5)羟基是吸附过程中起关键作用的物质,金属改性可为生物炭表面新增大量金属羟基(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。

(6) 改性后的生物炭材料以适当的形式布设于源水补给端,可极大降低源水中的 As、F 离子浓度,实现非常规水源源水生态化。本研究为陶赖沟河流生态环境综合治理提供支撑,为以非常规水源为主要补给的同类型荒漠区河流治理提供重要借鉴。

参考文献

- [1] Zhang R, Zhu M, Li J G, *et al.* Salinization of soils in desert and semi-desert regions of China: Processes and management [J]. *Soil Use and Management*, 2014, 24(5): 943-960.
- [2] Al-Najjar M, Al-Turbak A S, Al-Zubari W K, *et al.* Integrated water resources management in the context of climate change: A case study from desert regions [J]. *Water*, 2017, 10(7): 856.
- [3] 闫林霞, 韩小波, 范翊, 等. 城市污水处理厂尾水安全回用技术研究 [J]. *广东化工*, 2024, 51(21): 125-127.
- [4] 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: 苏州科技大学, 2022.
- [5] 樊会锋, 周青, 徐向华, 等. 中国地下水砷浓度时空分布特征及其健康风险评估 [J]. *环境生态学*, 2024, 6(8): 1-14.
- [6] 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, 21(9): 1-13.
- [7] Aryan Y, Pon T, Panneerselvam B, *et al.* A comprehensive review of human health risks of arsenic and fluoride contamination of ground water in the South Asia region [J]. *Journal of Water and Health*, 2024, 22(2): 235-267.
- [8] 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.
- [9] Wang H, Gao B, Wang S, *et al.* Biochar produced from pomelo peel for the adsorption of F⁻ from aqueous solutions [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2015, 34(2): 538-544.
- [10] 张鑫, 高元, 高旭波. 改性天然介质材料的除氟特性研究 [J]. *安全与环境工程*, 2018, 25(6): 19-24.
- [11] 张艳. 乌海地区煤矸石合成 A 型沸石吸附剂及其对模拟废水中氟、砷的吸附研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2018.
- [12] Nguyen Q T T, Loganathan P, Nguyen V T, *et al.* Iron and zirconium modified luffa fibre as an effective bioadsorbent to remove arsenic from drinking water [J]. *Chemosphere*, 2020, 258: 127370.
- [13] Collivianarelli M C, Sorlini S, Milanese C, *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.
- [14] 向速林, 龚聪远. 金属改性生物炭对磷的吸附研究进展 [J]. *应用化工*, 2022, 51(4): 1088-1093, 1100.
- [15] 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.
- [16] 杨卫健. 海绵碳负载铈基吸附剂的制备与去除三价砷的性能 [D]. 长沙: 湖南大学, 2022.
- [17] 阎晗. 基于活性氧化铝和生物炭的吸附剂制备、改性及其对氟离子的吸附性能研究 [D]. 邯郸: 河北工程大学, 2023.
- [18] 梁丽珍, 李庆召. 改性废砖对氨氮的吸附性能研究 [J]. *水处理技术*, 2014, 40(12): 52-55.
- [19] 刘鸿浩. 生物炭改性吸附材料的制备及吸附性能的研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2022.
- [20] 唐芳, 梅向阳, 梁娟. 沸石吸附去除废水中的砷和氟的实验研究 [J]. *应用化工*, 2010, 39(9): 1341-1344, 1347.
- [21] 魏通宇. 柳絮基生物炭的制备及其对水中抗生素的吸附研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2023.
- [22] 张涵瑜, 王兆炜, 高俊红, 等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能 [J]. *环境科学学报*, 2016, 37(2): 689-696.
- [23] 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]. *应用化工*, 2014, 53(10): 1-6.
- [24] 吴鸿伟, 朱大成, 王登峰, 等. 碱改性生物炭负载纳米羟基磷灰石的制备及对染料的吸附研究 [J]. *水处理技术*, 2024, 50(6): 85-90.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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]. *环境化学*, 2024, 43(8): 2717-2727.
- [28] Mei L, Qiao 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, 509: 144685.
- [29] Iwar T R, Iorhemen O T, Ogedengbe K, *et al.* Novel aluminium (hydr) oxide functionalized activated carbon derived from *Raffia palm* shells: Augmentation of its adsorptive properties for efficient fluoride up take in aqueous media [J]. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2021, 3(1): 142-154.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 李京京. 改性生物炭对水中四环素的吸附特性研究 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2020.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 宋振, 罗艳丽, 王美娟, 等. 铈/铝等双金属改性玉米芯生物炭同步去除水中 As(V) 和 F 的研究 [J]. *中国环境科学*, 2025, 45(3): 1308-1320. ■