

活性炭吸附材料除氟现状及发展趋势

韦文华^{1,2} 刘文科^{1,2} 唐倩倩^{1,2} 朱鑫蕾^{1,2} 何春林^{1,2*}

1. 广西大学资源环境与材料学院 广西南宁 530004

2. 省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室 广西南宁 530004

摘要: 为了控制氟对人体健康产生的危害, 必须要严格控制饮用水中氟离子的浓度。目前, 对于含氟废水处理主要采用吸附法, 可以使用活性炭吸附去除水中氟离子。本文分析了地下水中氟的来源及危害, 重点论述了活性炭除氟技术的研究现状, 为制备合成新型活性炭以及高效环保除氟方向提供了思路。

关键词: 活性炭; 吸附材料; 除氟

氟是自然界中广泛存在的元素, 适量的氟对人体有益, 但过多和过少的氟会对人体健康造成危害。同时, 氟污染还会对生态环境产生负面影响。因此, 有效去除水中的氟离子成为环境保护和公共健康领域的重要课题。活性炭作为一种由生物质材料, 具有高比表面积、多孔结构和化学稳定性等优点, 在除氟领域表现出巨大潜力。

一、氟的来源

目前, 水中氟离子的来源可分为自然来源和人为来源两大类。而地质因素和人为因素是造成地下水被氟化物污染的主要原因。自然界中氟是存在于多种矿物中的非金属元素, 由于长期与地下水接触, 使各种含氟矿物发生了溶解, 提高了水中氟离子浓度。氟具有很强的电负性, 容易与其他元素反应。随着工业的不断发展, 以氟化物为原料的加工产业, 以及原料含氟且在生产过程中有氟排放的工业。大量的氟化物存在于以上这些工业生产所排放的废水中。在传统行业如: 磷化工行业、氢氟酸生产、钢铁冶炼、铝电解等行业产出的废水都含高浓度氟离子。在新型产业如: 光伏产业、锂离子电池、

石墨提纯、半导体产业等行业在制造过程中产生的氟废水对环境构成严重威胁^[1]。

二、氟的危害

人体所需的大多数微量元素主要通过食物、饮水和空气获取, 但氟元素主要通过饮水摄入, 因此以高氟地下水作为饮用水源的居民更容易遭受健康威胁。适量的氟对人体有益, 可以提高抗龋功能和改善生理功能。但低氟会导致龋齿的发生和患骨质疏松症。高氟会导致氟斑牙、损害肾脏、影响免疫功能^[2]。

三、活性炭除氟原理

吸附材料作为一种新型的高效除氟材料, 活性炭是其中的一种典型代表。活性炭吸附氟离子的吸附过程包括物理吸附和化学吸附两种形式: 物理吸附是指氟离子通过范德华力被吸附于孔隙表面。化学吸附是指活性炭表面官能团与氟离子发生化学键合。活性炭的物理吸附和化学吸附的共同作用, 提高了对氟离子的高效去除, 实现对氟离子具有良好的吸附去除效果。利用其极强的吸附能力, 易吸附氟离子, 达到降低氟离子浓度的效果^[3]。

活性炭的物理结构和化学结构决定了其吸附性能。物理结构取决于其孔洞结构和比表面积, 其微孔结构可以结合氟离子, 吸附速率快但容量有限。活性炭的颗粒种类的不同、结构不同、孔洞不同导致其吸附效果也不同。同时活性炭的化学结构取决于其表面的官能团, 如羟基通过配体交换完成氟离子吸附, 阴离子通过离子交换吸附氟离子。通过对活性炭进行改性, 利用活性炭物质的分子与表面结构的相互作用, 可以实现对氟离子的吸附。

基金项目: 广西大学创新创业培训项目(项目编号: S202310593405); 崇左中央引导地方专项(项目编号: 2023ZY00503)。

作者简介:

1. 韦文华(2003.04—), 男, 汉族, 材料科学与工程专业, 本科学历, 主要研究方向: 材料科学与工程。
2. 何春林(1985—), 男, 广西贺州人, 主要研究方向: 稀贵金属提取, 为本文通讯作者。

四、活性炭除氟研究现状

1. 活性炭的改性

活性炭的制备原料来源广泛, 可用木材、煤炭、玉米芯、花生壳、秸秆、污泥等材料制备。比表面积大、孔隙丰富以及成本低廉等特点, 被广泛用于废水环境处理。为了提高活性炭的除氟效果, 利用金属氧化物、化学活化法、低温水热法、热解法等方法对活性炭进行改性, 高效调控孔隙结构, 促进活性炭与氟离子的吸附作用, 增加活性炭对氟离子吸附的吸附点位。齐永辉^[4]等通过机械化学法将氧化铝负载于活性炭表面, 制得氧化铝改性活性炭, 当溶液 pH 为 6.5 时, 吸附氟离子的反应可在 30 min 内达到平衡, 氟离子去除率为 78.5%。理论饱和和吸附量分别为 1.23 mg/g。发现 Al 与 F 结合形成的化学键, 是稳定除去氟的原因。许俊超^[5]等制备铝改性活性炭, 并用于去除水中的氟离子。在烧制温度为 500℃, 为铝改性活性炭的最佳烧制温度; 在 25℃, F⁻ 初始浓度为 10 mg/L 时, 其最佳的除氟条件为: 投加量 4 g/L、吸附时间 120 min、pH 为 6, 该条件下最大吸附量为 5.08 mg/g。汤丁丁等通过硫酸钛水解反应制备了 Ti(IV) 改性的颗粒活性炭, 实现钛基改性^[6]。冯萍^[7]等用木醋液可以作为活化剂制备生物质基活性炭, 提高生物质基活性炭整个制备过程的可持续性, 实现化学活化法改性。当活化温度升高到 850℃ 时, 以木醋液为活化剂制备的活性炭比表面积可达 384.35 m²/g, 吸附容量达 45 mg/g。谢鹏程^[8]以污泥、牦牛粪和茶叶渣为原料, 在 700℃ 条件下制备污泥生物炭, 再使用硝酸镧进行改性, 对氟的吸附量分别为 7.582 mg/g, 7.588 mg/g 和 7.581 mg/g。在 2 g/L 的吸附剂投加量条件下, 对实际地热水中的氟的去除率均能达到 99.5% 以上。最大理论吸附量分别为 40.338 mg/g, 47.474 mg/g 和 44.265 mg/g。王永健^[9]以纤维素为基质材料, 利用 CeO₂ 纳米颗粒、UiO-66-NH₂ 等对再生纤维素微球进行改性得到纤维素基吸附材料, 在 45℃、F⁻ 的初始浓度为 10.0 mg/L、pH=3.0、吸附剂量为 1.0 g 的条件下, 对 F⁻ 的吸附效率为 99.15%。周雪英^[10]以生物炭为基质, Ce(III)-La(III) 双离子交联海藻酸钠为骨架, 采用液滴聚合法成功合成杂化凝胶, 发现室温下, 当吸附剂投加量为 0.04 g、pH=2.0、吸附时间为 180 min 时, 杂化凝胶对氟离子的吸附效果最好, 吸附量和去除率高达 78.4 mg/g 和 89.6%。经过三个循环后, 杂化凝胶颗粒的再生率分别达到 96.3%、88.8% 和 88.2%。雅茹^[11]将废弃竹材作为原材料, 利用铁和铝对氟离子的强亲和力, 将铁和

铝离子锚定到竹炭上, 制备铁铝锚定竹炭 (FeAlBC) 作为吸附剂, 在活化温度为 700℃ 下, 对初始浓度为 150 mg/L 的氟离子溶液的吸附量达 19.37 mg/g, 其吸附量是未改性竹炭吸附量的 12 倍, 最大理论吸附量为 21.93 mg/g。赖海涛^[12]对磷石膏改性并用改性磷石膏用于生物炭的制备, 改性磷石膏生物炭对氟的吸附容量最大达 133 mg/g, 在广泛的 pH (3-11) 范围内都具有较高的氟吸附容量, 吸附是自发的吸热反应, 温度越高越有利于吸附反应。当增加改性磷石膏生物炭投加量到一定时, 可使氟浓度下降到 17.02 mg。黄明欣^[13]将榛子壳作为的生物炭前驱体, 利用 FeCl₃ 和 ZrOCl₂ 的金属盐溶液分别浸渍榛壳生物炭, 采用热解法制备了金属氧化物改性的生物炭, 分别得到对氟离子吸附能力为 17.10 mg/g、18.16 mg/g, 初始溶液 pH=6 时, 吸附效果最好。湛任平^[14]将活性炭浸渍在氯化铝溶液中, 干燥、煅烧制得载铝活性炭, 在预处理硝酸浓度为 1%, 铝离子浓度 0.3 mol/L, 煅烧温度为 300℃, 在平衡浓度 1 mg/L 时, 单位当量氧化铝的氟离子吸附容量是单一活性 Al₂O₃ 吸附容量的 40 多倍; 在除氟方面, 载铝活性炭具有很大潜力。王家力^[15]以薰衣草加工后的废弃秸秆为生物质炭原料, 通过不同热解温度制备薰衣草炭, 并对其进行 Ca-Fe 改性和草酸改性, 发现当热解温度为 300℃ 时, 对氟离子的最大吸附量分别为 7.11 mg/g、6.00 mg/g, 在 pH=2 时, 对氟离子有最大去除率。

2. 影响活性炭除氟效果的因素

活性炭的除氟效果受到多种因素的影响, 包括活性炭的物理性质 (比表面积、孔隙结构), 化学性质 (表面官能团)、溶液 pH 值、初始氟离子浓度、吸附温度、吸附时间等^[16]。较高的比表面积和丰富的孔隙结构有利于增加活性炭的吸附位点, 提高吸附容量。表面官能团的种类和数量会影响活性炭与氟离子的相互作用方式。溶液的 pH 值会影响活性炭表面的电荷性质和氟离子的存在形态, 从而影响吸附效果。不同类型的吸附剂在不同的 pH 范围内展现出不同的吸附能力。初始氟离子浓度是影响活性炭对氟离子吸附效果的直接因素, 使用活性炭处理低浓度含氟废水时, 活性炭的吸附点位充足, 孔隙结构数量满足吸附需求, 活性炭表现出优异的吸附性能。随着初始氟离子浓度不断提高, 活性炭吸附性能趋于稳定。吸附温度对吸附过程也有一定影响, 通常在一定范围内, 吸附温度升高会加快分子间热运动, 影响活性炭和氟离子之间的相互作用, 从而提高吸附速率, 但过高

的吸附温度可能会导致吸附剂的稳定性下降。吸附时间过低可能会导致活性炭与氟离子接触不均匀,物理吸附和化学吸附不完全,吸附性能过低^[17]。

结束语

水中氟的来源广泛,需要严格控制水中氟离子浓度,降低氟对人体的危害。活性炭以吸附法除氟,适合处理低浓度含氟废水,特别是饮用水除氟处理。在经济成本、结构设计是一种具有吸引力的除氟方法。具有简单高效,经济实惠,原料易得的优点。活性炭作为一种新型的吸附材料,来源广泛,在除氟领域具有广阔的应用前景。通过对活性炭的改性,可以显著提高其对氟离子的吸附性能。目前,活性炭除氟技术已经取得了一定的研究成果,但仍存在一些问题和挑战,如功能化改性技术的优化、应用工艺的完善、资源循环利用等。未来的研究应进一步加强对活性炭除氟机制的深入研究,优化改性技术和应用工艺,拓展其应用领域,进一步解决吸附容量和再生稳定性的技术难题,实现活性炭除氟技术的规模化生产和应用,解决氟污染问题。

参考文献

[1] 罗立群, 张倩倩, 田国庆. 典型产业含氟废水来源与综合治理技术研究现状[J/OL]. 中国矿业, 1-12[2025-04-20].

[2] 张小磊, 何宽, 马建华. 氟元素对人体健康的影响[J]. 微量元素与健康研究, 2006, (06): 66-67.

[3] 刘媛. 活性炭在水处理中的应用[J]. 化工管理, 2020, (04): 122.

[4] 齐永辉. 机械化学法制备载铝活性炭对矿井水中氟的吸附去除[D]. 兰州交通大学, 2023.2023.000306.

[5] 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, (02): 4-7.

[6] 汤丁丁, 乔伟, 李亚龙, 等. Ti(IV)改性颗粒活性炭的除氟性能研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(S2): 28-33.

[7] Feng, Ping et al. "Biomass-Based Activated Carbon and Activators: Preparation of Activated Carbon from Corn cob by Chemical Activation with Biomass Pyrolysis Liquids." ACS omega 5.37 (2020): 24064-24072.

[8] 谢鹏程. 载铜生物炭的制备及其对水中氟的吸附性能研究[D]. 西藏大学, 2024.

[9] 王永健. 纤维素基复合微球的制备及其对水中氟离子的吸附研究[D]. 武汉工程大学, 2024.

[10] 周雪英. 新型稀土离子交联海藻酸盐/(改性)生物炭颗粒型复合材料的制备及对水体中氟的吸附性能[D]. 内蒙古师范大学, 2024.

[11] 雅茹. Fe/Al锚定竹炭对水中氟离子的吸附性能研究[D]. 内蒙古大学, 2024.

[12] 赖海涛. 改性磷石膏生物炭吸附水中磷、氟性能与机理研究[D]. 华东交通大学, 2024.

[13] 黄明欣. 金属氧化物/生物质炭复合材料的制备及其对氟离子的吸附研究[D]. 沈阳化工大学, 2023.

[14] 湛任平. 活性炭负载铝吸附去除水中氟离子的研究[D]. 重庆大学, 2013.

[15] 王家力. 改性薰衣草废弃物生物质炭的制备及其对水中氟离子的吸附效应研究[D]. 新疆农业大学, 2023.

[16] 王洪奎, 贾宝贵. 工业含氟污水的来源与除氟技术的综合分析[J]. 有机氟工业, 2025, (01): 44-51.

[17] 崔小梅, 肖方景, 赵远昭, 等. 金属基吸附剂除氟技术及吸附机理研究进展[J]. 化学试剂, 2024, 46(02): 80-87.