

锆氧化物改性骨炭的除氟性能及影响因素研究

杨 萌^{1,2}, 卜庆伟^{1,2*}

¹山东省水利科学研究院, 山东 济南

²山东省水资源与水环境重点实验室, 山东 济南

收稿日期: 2025年2月25日; 录用日期: 2025年3月20日; 发布日期: 2025年4月9日

摘 要

氟是一把“双刃剑”，饮用水是人体摄氟的主要途径。以高温煅烧后的兽骨为原材料，通过锆盐改性制备低成本除氟材料，通过等温吸附实验、pH影响实验、共存离子影响实验以及动态过柱实验，对其除氟机理和影响因素进行了分析。结果表明，在pH = 7，温度为25℃条件下，改性材料对氟离子吸附Langmuir模拟最大吸附容量为6.25 mg/g；由于对改性材料表面电荷属性及数量的影响，pH对改性材料的除氟效果具有直接的影响，弱酸 - 酸性条件下，材料表现出良好的除氟效果；共存的硫酸根对材料的除氟效果影响较小，而碳酸氢根则影响显著，原因在于高浓度碳酸氢根导致的pH变化及其自身与金属氧化物形成配体而占据吸附点位；动态过柱实验展示了改性材料对实际水体氟离子的出色去除能力，进一步验证了材料的实用性。

关键词

骨炭, 锆盐, 除氟, 影响因素, 改性材料

Study on Defluoridation Performance and Influencing Factors of Zirconium Oxide Modified Bone Charcoal

Meng Yang^{1,2}, Qingwei Bu^{1,2*}

¹Water Resources Research Institute of Shandong Province, Jinan Shandong

²Shandong Provincial Laboratory of Water Resources and Environment, Jinan Shandong

Received: Feb. 25th, 2025; accepted: Mar. 20th, 2025; published: Apr. 9th, 2025

Abstract

Fluoride is a “double-edged sword”; drinking water serves as the primary source of fluoride intake

*通讯作者。

for the human body. Low-cost fluoride removal materials were prepared by modifying high-temperature calcined animal bones with zirconium salts. Fluoride removal mechanism and influencing factors of the modified materials were analysed by isothermal adsorption experiments pH effect experiments, coexisting ion effect experiments and dynamic column experiments. The results showed that under the conditions of pH = 7 and temperature of 25°C, the maximum adsorption capacity of fluoride ions by the modified material was 6.25 mg/g according to the Langmuir model. Due to the influence of the surface charge properties and the amount of modified material, pH had a direct effect on the fluoride removal efficiency of the modified material. Under weakly acidic to acidic conditions, the material showed excellent fluoride removal performance. The co-existing sulphate ions had a minor effect on the fluoride removal performance of the material, while bicarbonate ions had a significant effect. This was because the high concentration of bicarbonate ions caused pH changes and formed ligands with metal oxides, occupying the adsorption sites. The dynamic column experiments demonstrated the excellent fluoride removal performance of the modified material for actual water bodies, further verifying the practicality of the material.

Keywords

Bone Char, Zirconium Salt, Defluorination, Influencing Factor, Modified Materials

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氟是一把“双刃剑”[1]: 人体缺氟, 会出现龋牙与骨质疏松的症状, 但如果长期过量摄入氟元素, 就有可能导致氟中毒。饮用水是人体摄氟的主要途径, 目前, 水体除氟的主要技术包括: 化学沉淀[2]、离子交换[3]、活性铝吸附、反渗透[4]及电渗析[5]等。同时, 一些低成本材料也被尝试用于水体除氟, 主要包括膨润土、高岭土[6]、陶土[7]等, 这些低成本材料的主要问题在于除氟效果不显著、无法重复利用, 实际应用过程中产生大量固废等。另外, 一些新型吸附剂, 如稀有元素浸渍氧化铝[8]、螯合树脂[9]、硅胶[10]、纤维[11]等也被研制利用, 但存在除氟成本较高的问题。

骨骼主要由无机物质和有机物质构成。无机物质成分中, 羟基磷灰石占据了绝大部分, 其含量在骨骼干重中可达 60%~70%。有机物质成分则以胶原蛋白为主, 占比约为 20%~30%。以动物骨骼作为原材料来制备骨炭, 并将其用于去除水体中的氟, 这一研究早已开展, 并且前期已经进行了大量的工作[12][13]。骨炭因其独特的物理和化学性质, 在水处理领域展示了广阔的应用前景。通过对动物骨骼进行热解处理, 可以得到富含孔隙结构的骨炭, 这些孔隙结构能够有效地吸附水中的氟离子。此外, 骨炭表面的官能团也可以与氟离子发生化学反应, 进一步增强其除氟效果。前期研究主要集中在骨炭的制备条件优化、除氟性能评估以及吸附机理探讨等方面。但是该材料在应用过程中仍然存在吸附容量不高的问题。

金属氧化物颗粒, 如铁、锆、钛、铝氧化物在中性条件下, 往往表现出对水中阴离子配体的良好定向吸附能力[14]。这一特性使得它们在水质净化、催化反应及材料科学等领域具有重要应用前景。研究表明, 这些金属氧化物颗粒通过其表面质子化的羟基基团与阴离子配体发生相互作用, 从而实现对特定阴离子的选择性吸附。

本次研究制备了锆氧化物改性骨炭材料, 并深入探讨了该材料在除氟过程中的机理及其影响因素。分析了改性材料除氟特征及不同 pH 条件下锆氧化物改性骨炭的除氟效果, 同时, 针对实际水体中常见的共存离子, 如碳酸氢根、硫酸根离子等, 研究也评估了它们对锆氧化物改性骨炭除氟效果的影响, 确

保证了材料在实际应用中的可靠性。最后, 通过开展针对实际水体的除氟测试, 实验结果显示锆氧化物改性骨炭在复杂水体环境中依然能够取得较为理想的除氟效果, 为其在饮用水处理等领域的应用提供参考。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料

主要实验材料: 畜骨、实验室人工配制含氟水样; 实际地下水;

主要药品: 碳酸钠、八水氯氧化锆、28%氨水、氟化钠、盐、氢氧化钠, 上述药品均为分析纯;

主要仪器设备: 高温箱式电阻炉(SX2-5-12)、水质多参数分析仪(VERSASTAR)、控温磁力搅拌器、恒温震荡培养箱(ZQTY-70)、离子色谱仪(瑞士万通 883), 流量可调蠕动泵(JHPUMP)。

2.2. 实验方法

2.2.1. 改性骨炭制备

预处理: 预处理过程是制备畜骨颗粒的关键步骤。首先, 将畜骨用泥土进行包裹, 以确保在高温煅烧过程中, 畜骨能够均匀受热, 并且有效防止外部杂质进入骨内部。随后, 将包裹好的畜骨置于箱式电阻炉中, 在 450℃~500℃ 的温度下持续煅烧 2 h。在这个过程中, 畜骨中的有机物逐渐被分解、去除, 同时, 骨结构开始炭化, 形成了丰富的孔隙结构。待煅烧完成后, 自然冷却至室温, 以防止骤冷导致的颗粒破裂或结构变化。最后, 将冷却后的畜骨研磨至 30 目的细小颗粒, 以备后续使用。预处理的目的是通过高温煅烧去除畜骨中的有机物, 并将原材料炭化, 显著增加原材料的孔隙度, 从而改善其物理和化学性质, 为后续的应用提供更好的性能基础。

锆盐改性过程如下: 首先, 配制氯氧化锆与碳酸钠的混合溶液 1 L。50 g 经过预处理后的骨炭与上述溶液充分混合。在 50℃~60℃ 的温度条件下, 按照 200 r/min 的转速进行搅拌。同时, 边搅拌边逐滴加入 28% 的氨水溶液。当混合溶液的 pH 值大于 11 后, 继续搅拌 24 h, 确保锆盐能够均匀地改性骨炭表面及空隙内部。改性完成后的骨炭用蒸馏水进行反复清洗, 直至清洗液呈中性, 去除残留的改性剂和杂质。随后, 将清洗后的骨炭进行烘干处理, 以备后续使用。

2.2.2. 吸附实验

称取一定质量的改性材料于 250 ml 具塞三角瓶内, 加入 200 ml 含氟溶液, 在一定温度下恒温震荡, 之后取上清液, 利用离子电极法测氟离子浓度。

等温吸附实验条件: 材料质量 0.1 g, 氟离子浓度 2~20 mg/L, 温度 25℃ ± 1℃, 为保证平衡浓度的温度, 震荡时间设定为 24 h。

pH 影响实验条件: 材料质量 0.5 g, 氟离子浓度 10 mg/L, pH 分别为 3、5、7、10、12;

共存离子影响实验条件: 材料质量 0.5 g, 氟离子浓度 10 mg/L, 共存离子浓度 0~500 mg/L。

动态过柱实验: 为计量方便, 实验材料按体积计为 20 ml, 接触时间为 6.5 min, 实验用水为某地实际地下水。

3. 结果与讨论

3.1. 吸附等温线

采用朗格缪尔(Langmuir)模型对数据进行拟合, 该模型的数学表达式为:

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (1)$$

式中: C (mg/L): 达到吸附平衡时溶液中氟离子浓度; K (L/mg): Langmuir 吸附常数; q_m (mg/g): 单位吸附剂的最大吸附容量; q (mg/g): 单位吸附剂的吸附容量。

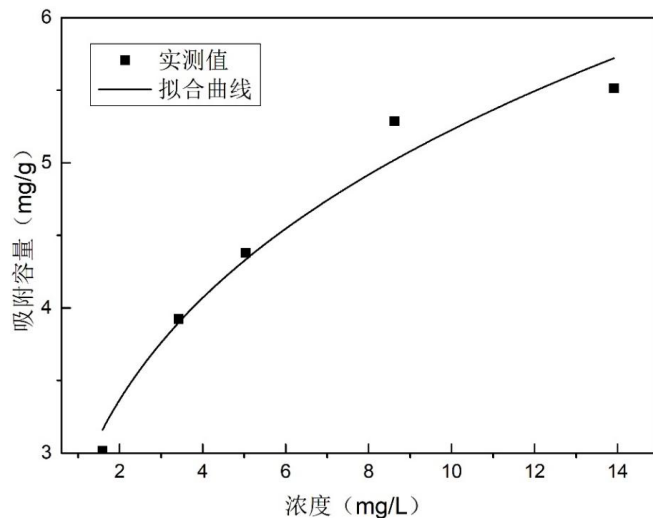


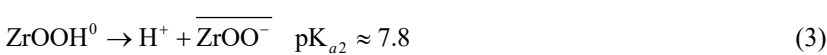
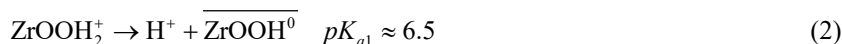
Figure 1. Adsorption isotherm of fluoride ions on zirconium-modified bone char (25°C, pH = 7)
图 1. 锆改性骨炭对氟离子的吸附等温线(25°C, pH = 7)

图 1 展示了采用 Langmuir 方程对改性骨炭吸附氟离子的拟合结果。通过计算可得, 该拟合曲线的 R^2 值为 0.96, 这表明利用该模型能够较为出色地描述改性材料对氟离子的吸附特性。可以推测, 在改性骨炭去除氟离子的过程中, 不仅受到了原材料自身性质的影响, 还受到了改性过程中引入的金属氧化物的化学性质的影响。这使得整个吸附过程变得复杂而多样。然而, 从吸附容量的数据可以看出, 表面单层吸附依然是主要机制, 这可能是由于金属氧化作用在改性骨炭表面形成了有利于氟离子吸附的活性位点。这种现象进一步揭示了改性骨炭在吸附氟离子时, 表面单层吸附为主导的机理, 为深入研究其吸附行为提供了重要依据。根据之前的研究[15], 单纯利用骨炭除氟, 在 pH 中性条件下, 其吸附容量约为 1.1 mg/g, 而改性后的骨炭除氟能力大幅度增加。

3.2. pH 值的影响

图 2 展示了改性材料在不同 pH 条件下对氟离子吸附容量的变化情况。不难发现, 随着溶液 pH 值的逐渐升高, 改性材料对氟离子的吸附量呈现出明显的下降趋势。特别是在溶液 pH 大于 10 之后, 改性材料对氟离子的吸附能力显著下降, 几乎可以认为其完全丧失了吸附氟离子的能力。这一现象可能与改性材料表面的化学性质以及氟离子在碱性环境中的存在形式有关。

改性骨炭材料对氟离子的吸附能力随 pH 的这种变化趋势可以用如下理论加以解释, 锆盐改性骨炭的空隙及表面负载有大量的无定形水和氧化锆, 而根据相关研究[16], 无定形的水和氧化锆颗粒表面可以作为二元酸按照如下方式进行解离:



当含氟溶液 pH 小于 6, 水和氧化锆颗粒表面呈现正电性, 且 pH 越低, 正电荷的数量越多, 在这种情况下, 吸附材料可以和水中的氟离子以路易斯酸碱反应的形式形成稳定的配合物而将其吸附在材料表

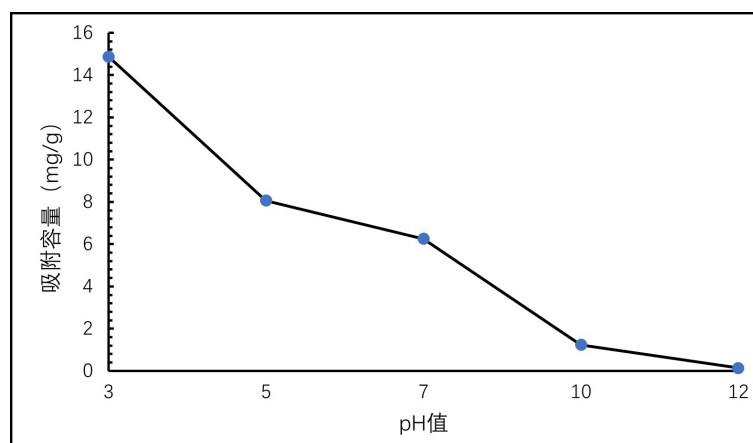
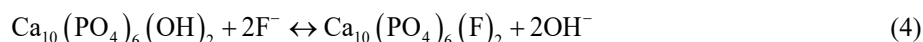


Figure 2. Fluoride removal capacity under different pH value

图 2. 不同 pH 下除氟的容量

面, 从而实现水体除氟的目的。氢离子的存在还可以与配体交换下来的氢氧根离子进行中和, 促进金属氧化物中的氢氧根离子与氟离子的交换, 这一点在其他类似的研究得到的结论是完全一致的[17]。直接的证明则是在利用改性材料除氟的过程中, 处理后水的 pH 值比原水普遍高 2~3 个单位。相反, 当含氟溶液中 pH 大于 10, 则水和氧化锆颗粒表面呈现负电性, 受道南排尺效应的影响, 改性材料除氟能力大幅下降, 这也是碱性溶液可以用于材料再生的原因。另一方面, 不同于氧化锆颗粒, 以羟基磷酸钙为主要成分的骨炭除氟则主要通过离子交换的形式发生[18]:



从上述可逆反应中可以清晰地看到, 当水中的 pH 较高时, 化学反应会明显朝着从右向左的方向进行。在这种条件下, 骨炭本身的除氟能力也呈现出显著下降的趋势。这一现象揭示了一个关键问题, 即无论是未经处理的骨炭作为原材料, 还是经过改性的锆氧化物颗粒, 其除氟的能力都会受到原水 pH 的显著影响。这意味着, 在不同 pH 条件下, 这些材料的除氟效果可能会有显著差异。

在实际应用中, 可能需要针对不同水质条件, 对材料的用量、使用条件等进行调整, 以确保其除氟效果稳定可靠。水质条件的复杂性, 如水中共存离子的种类和浓度、水温、水流速度等因素, 都可能对材料的除氟性能产生影响。例如, 某些共存离子可能与氟离子竞争材料的活性吸附位点, 从而降低除氟效率。因此, 在实际应用过程中, 需要根据具体的水质情况, 对材料的使用条件进行优化和调整。这不仅关系到水处理的效果, 还直接影响到水质的安全性以及水处理工艺的经济性。

当然, 在开展 pH 对改性材料除氟影响时, 对于原水 pH 小于 3 的情况并未涉及。主要原因在于, 在低于该 pH 值情况下, 原材料和改性金属氧化物颗粒会发生溶解现象。

3.3. 共存离子影响

在改性材料实际应用过程中, 不可避免地要面临共存离子的问题。这主要是因为实际环境或溶液中, 各种离子往往不是单独存在的, 而是与其他多种离子共同存在。特别值得注意的是, 共存的阴离子由于具有和氟离子相同的电性, 可能会对改性材料的除氟效果产生显著影响。因此, 深入分析共存离子对改性材料除氟性能的影响具有重要的现实意义。这不仅有助于我们更好地理解改性材料的除氟机理, 还能够为优化改性材料的设计和应用提供宝贵的理论依据, 从而在实际应用中提高除氟效率和选择性, 确保水质安全。

本次选择地下水中最常见的共存硫酸根和碳酸氢根离子进行分析, 具体影响情况见图 3、图 4。硫酸根、

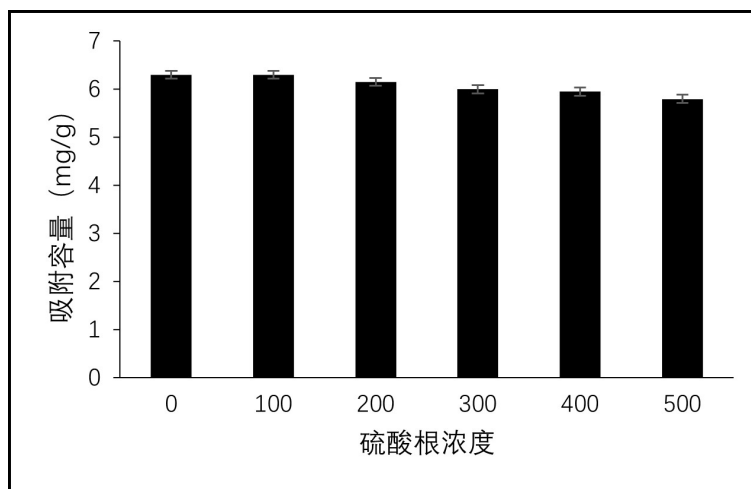


Figure 3. Effect of SO_4^{2-} on fluoride sorption by Zirconium-modified bone char (25°C, pH = 7)

图 3. SO_4^{2-} 对锆改性骨炭除氟容量的影响(25°C, pH = 7)

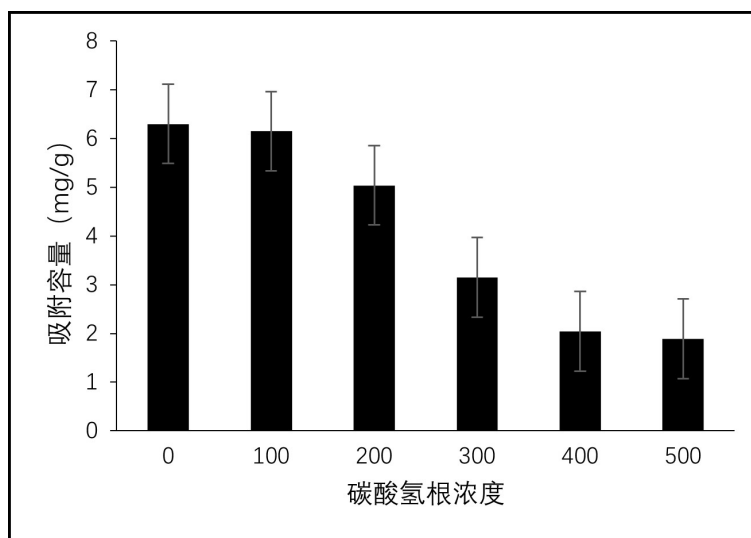


Figure 4. Effect of HCO_3^- on fluoride sorption by Zirconium-modified bone char (25°C)

图 4. HCO_3^- 对锆改性骨炭除氟容量的影响(25°C)

碳酸氢根对改性材料的除氟容量影响差异巨大。从除氟容量变化趋势来看,即使共存的硫酸根浓度达到 500 mg/L,改性材料吸附容量仅有不足 8% 的下降。对比之下,共存的碳酸氢根则对其吸附容量产生极其显著的影响。从变化趋势看,随着共存的碳酸氢根浓度增加,吸附容量持续下降,当其浓度为 500 mg/L 时,改性材料的除氟容量仅为最初容量的 30%,降幅达到近 70%。

其中的原因可以从如下角度进行解释,改性骨炭除氟的主要机理并不是以离子交换为主,而是基于路易斯酸碱的配位反应。尽管硫酸根具有更高的电荷和更小的离子半径,而相对于离子交换材料具有更好的被选择性,但是,由于具备与负载金属氧化物发生配位反应的能力,因此对除氟影响较小。至于碳酸氢根的影响,直观上可以从 pH 值变化的角度进行解释,随着共存碳酸氢根浓度的增加,溶液 pH 值随之上升,降低了材料表面的正电荷密度,从而导致改性此材料除氟容量下降。另一个容易忽视的原因则

是, 碳酸氢根本身也可以在负载的锆氧化物表面形成双齿碳酸氢盐, 从而占据吸附点位[19], 由此进一步降低材料的除氟能力。

3.4. 实际样品测试

为验证改性材料在实际水体处理中的应用效果, 选择西北地区某含氟地下水进行了动态过柱实验, 图 5 展示了出水氟离子浓度变化。

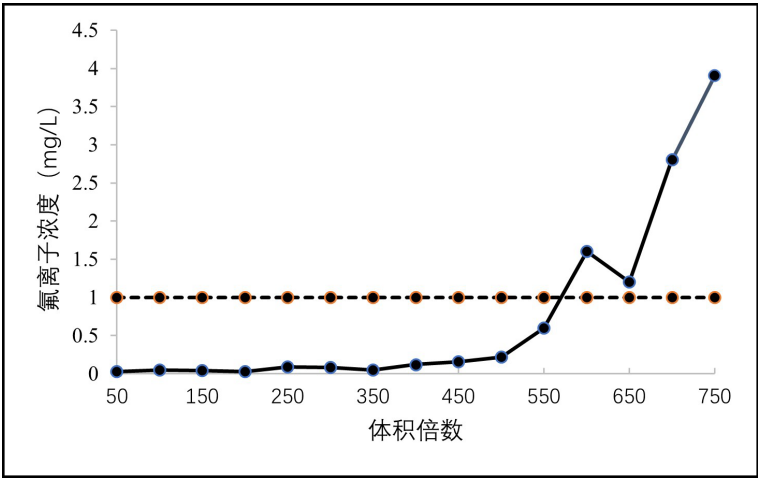


Figure 5. Variation curve of fluoride ion concentration in effluent during dynamic column process explanation and optimization for scientific context
图 5. 动态过柱过程出水氟离子浓度变化曲线

不难看出, 当进水氟离子浓度达到 4.15 mg/L 时, 经过处理后的 550 倍体积出水中, 氟离子浓度竟然能够低于 1 mg/L。这一数据充分表明, 在氯离子、硫酸盐、碳酸氢根等多种离子共存的环境下, 改性材料依然能够展现出极其出色的氟离子选择性去除能力。这不仅仅体现了改性材料在技术层面的优越性, 更进一步证明了其在实际应用中的巨大价值。无论是在水质净化领域, 还是在其他需要去除氟离子的场景中, 这种改性材料都展现出了不可替代的作用, 其高效的选择性去除能力为相关行业带来了新的希望与可能性。

4. 结论

以畜骨为原材料, 通过高温预处理和锆盐负载, 制备用于去除水中氟离子的改性骨炭, 并对其机理和影响因素进行分析, 得出如下结论:

- 1) 相比与未改性的以羟基磷灰石为主要成分的骨炭, 改性材料具有出色的除氟能力, 其对氟离子的吸附较为符合 Langmuir 模型。尽管受原材料及改性金属氧化物化学性质的影响, 吸附过程是复杂的, 但是由金属氧化导致表面单层吸附占主导地位。
- 2) pH 对改性材料的除氟能力具有显著影响, 随着 pH 的升高, 改性材料的除氟能力逐步降低。原因在于, 一方面较低的 pH 增加材料正电荷数量, 另一方面缓冲由离子交换导致的碱性趋势。较高的 pH 则呈现与此相反的作用, 大大降低材料对氟离子的去除能力, 这为材料再生重复利用提供了理论基础。
- 3) 共存离子对于改性材料除氟效果影响存在较大差异。相对较高浓度的硫酸根对材料的除氟能力影响不大, 水中共存的碳酸氢根则严重影响材料的除氟能力, 主要原因在于, 高浓度碳酸氢根对 pH 的影响以及自身与金属氧化物形成配合物占据吸附点位。
- 4) 实际水体的动态过柱实验证明了在众多共存离子条件下, 改性材料对氟离子的出色去除能力, 具

备实际应用的潜力。

基金项目

山东省省级水利科研与技术推广项目“农村集中供水水源地保护与监测关键技术研究”(SDSLKY201608)。

参考文献

- [1] Piddennavar, R. and Krishnappa, P. (2013) Review on Defluoridation Techniques of Water. *International Journal of Engineering Science*, **2**, 86-94.
- [2] Benefield, L.D., Judkins, J.F. and Weand, B.L. (1982) Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentice Hall Inc.
- [3] Meenakshi, S. and Viswanathan, N. (2007) Identification of Selective Ion-Exchange Resin for Fluoride Sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, **308**, 438-450. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.032>
- [4] Shen, J., Richards, B.S. and Schäfer, A.I. (2016) Renewable Energy Powered Membrane Technology: Case Study of St. Dorcas Borehole in Tanzania Demonstrating Fluoride Removal via Nanofiltration/Reverse Osmosis. *Separation and Purification Technology*, **170**, 445-452. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.042>
- [5] Majewska-Nowak, K., Grzegorzec, M. and Kabsch-Korbutowicz, M. (2015) Removal of Fluoride Ions by Batch Electrodialysis. *Environment Protection Engineering*, **41**, 67-81. <https://doi.org/10.37190/epe150106>
- [6] Srimurali, M., Pragathi, A. and Karthikeyan, J. (1998) A Study on Removal of Fluorides from Drinking Water by Adsorption onto Low-Cost Materials. *Environmental Pollution*, **99**, 285-289. [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(97\)00129-2](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(97)00129-2)
- [7] Chaturvedi, A.K., Pathak, K.C. and Singh, V.N. (1988) Fluoride Removal from Water by Adsorption on China Clay. *Applied Clay Science*, **3**, 337-346. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(88\)90024-5](https://doi.org/10.1016/0169-1317(88)90024-5)
- [8] Wasay, S.A., Tokunaga, S. and Park, S. (1996) Removal of Hazardous Anions from Aqueous Solutions by La(III)- and Y(III)-Impregnated Alumina. *Separation Science and Technology*, **31**, 1501-1514. <https://doi.org/10.1080/01496399608001409>
- [9] Fang, L., Ghimire, K.N., Kuriyama, M., Inoue, K. and Makino, K. (2003) Removal of Fluoride Using Some Lanthanum(III)-Loaded Adsorbents with Different Functional Groups and Polymer Matrices. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **78**, 1038-1047. <https://doi.org/10.1002/jctb.902>
- [10] Wasay, S.A., Haran, M.J. and Tokunaga, S. (1996) Adsorption of Fluoride, Phosphate, and Arsenate Ions on Lanthanum-impregnated Silica Gel. *Water Environment Research*, **68**, 295-300. <https://doi.org/10.2175/106143096x127730>
- [11] Zhou, Q., Liang, X., Wang, J., Wang, H., Chen, P., Zhang, D., et al. (2016) Preparation of Activated Aluminum-Coated Basalt Fiber Mat for Defluoridation from Drinking Water. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **78**, 331-338. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-3970-y>
- [12] Abe, I., Iwasaki, S., Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T. and Tanada, S. (2004) Adsorption of Fluoride Ions onto Carbonaceous Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**, 35-39. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.12.031>
- [13] 董甜姿, 张玉玲, 高侃, 等. 去除水体中 F⁻和 SO₄²⁻的吸附材料[J]. 吉林大学学报(理学版), 2015, 53(4): 817-822.
- [14] SenGupta, A.K. (2017) Ion Exchange in Environmental Processes: Fundamentals, Applications and Sustainable Technology. John Wiley & Sons, Inc.
- [15] 仇付国, 王晓昌, 王云波. 活性氧化铝和骨炭除氟研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2001, 33(1): 56-60.
- [16] Kosmulski, M. (2002) The PH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, **253**, 77-87. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8490>
- [17] Suzuki, T.M., Bomani, J.O., Matsunaga, H. and Yokoyama, T. (2000) Preparation of Porous Resin Loaded with Crystalline Hydrous Zirconium Oxide and Its Application to the Removal of Arsenic. *Reactive and Functional Polymers*, **43**, 165-172. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(99\)00038-3](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(99)00038-3)
- [18] Kaseva, M.E. (2006) Optimization of Regenerated Bone Char for Fluoride Removal in Drinking Water: A Case Study in Tanzania. *Journal of Water and Health*, **4**, 139-147. <https://doi.org/10.2166/wh.2006.0011>
- [19] Marcos, F.C.F., Assaf, J.M., Giudici, R. and Assaf, E.M. (2019) Surface Interaction of CO₂/H₂ Mixture on Mesoporous ZrO₂: Effect of Crystalline Polymorph Phases. *Applied Surface Science*, **496**, Article 143671. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143671>