

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.198>



二氧化锰改性粉煤灰制备及其 对地下水中砷的吸附特性

王丽楠¹, 杨保国^{1,2*}, 谢作明^{1,3}, 赵欣鑫¹, 石天池²

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430078
2. 宁夏回族自治区地球物理地球化学调查院, 宁夏银川 750001
3. 中国地质大学生物地质与环境地质重点实验室, 湖北武汉 430078

摘要: 高砷地下水在我国广泛分布, 开发绿色高效的除砷材料对于促进地区发展和保障居民饮用水安全具有重要意义. 采用共沉淀法结合 NaOH 水热处理技术制备了二氧化锰改性粉煤灰吸附材料 MFA150, 并研究其对地下水中 As(III) 和 As(V) 的吸附特性. 结果表明, NaOH 水热处理破坏了原始粉煤灰的玻璃体结构, 且在这一过程中生成沸石相, 粉煤灰比表面积由 1.30 m²/g 增加至 40.26 m²/g. 在负载 MnO₂ 后, MFA150 比表面积达到 148.82 m²/g. 此外, 吸附材料表面 -OH 的含量显著增加, 为 As(III) 和 As(V) 提供了更多的吸附活性位点. MFA150 对 As(III) 和 As(V) 的吸附过程符合 Elovich 模型和 Freundlich 模型. 在中性条件下 MFA150 对 As(V) 和 As(III) 的吸附量分别达到 2.55 mg/g 和 9.71 mg/g, 酸性条件更有利于吸附. 溶液中共存的 HCO₃⁻ 和 PO₄³⁻ 会抑制 As(III) 和 As(V) 的吸附, 而 SO₄²⁻ 对 As(III) 和 As(V) 的去除具有轻微促进作用. 在模拟地下水中, MFA150 对总砷的去除率达到 91.90%. MFA150 制备方法简单, 制备原料廉价易得, 吸附性能好有望用于含砷地下水处理.

关键词: 高砷; 地下水; 粉煤灰; 锰氧化物; 吸附; 资源化利用; 环境地质.

中图分类号: P59

文章编号: 1000-2383(2024)03-1005-12

收稿日期: 2022-04-04

Preparation of Fly Ash Modified with Manganese Dioxide to Enhance As(III) and As(V) Adsorption from Groundwater

Wang Linan¹, Yang Baoguo^{1,2*}, Xie Zuoming^{1,3}, Zhao Xinxin¹, Shi Tianchi²

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China
2. Geophysical and Geochemical Survey Institute of the Ningxia Hui Autonomous Region, Yinchuan 750001, China
3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

Abstract: High arsenic groundwater is widely distributed in China, and it is of great significance to develop green and efficient arsenic removal materials for the sake of regional development and safety of drinking water for residents. In this study, the fly ash modified with manganese dioxide (MFA150) was prepared using co-precipitation method combined with NaOH hydrothermal process, to investigate its adsorption of As(III) and As(V) in groundwater. The results show that the vitreous structure of the raw fly ash was destroyed to generate zeolite phase in NaOH hydrothermal process, and the specific surface area of fly ash increased

基金项目: 宁夏自然科学基金项目(No.2020AAC03448); 国家自然科学基金面上项目(Nos. 41572230, 41172219); 国家自然科学基金创新研究群体项目(No. 41521001).

作者简介: 王丽楠(1997-), 女, 硕士研究生, 主要从事环境地球化学方面的研究. ORCID:0000-0003-4191-5541. E-mail:1197291110@qq.com

* **通讯作者:** 杨保国, E-mail:bgyang@cug.edu.cn

引用格式: 王丽楠, 杨保国, 谢作明, 赵欣鑫, 石天池, 2024. 二氧化锰改性粉煤灰制备及其对地下水中砷的吸附特性. 地球科学, 49(3):1005-1016.

Citation: Wang Linan, Yang Baoguo, Xie Zuoming, Zhao Xinxin, Shi Tianchi, 2024. Preparation of Fly Ash Modified with Manganese Dioxide to Enhance As(III) and As(V) Adsorption from Groundwater. *Earth Science*, 49(3):1005-1016.

from 1.30 m²/g to 40.26 m²/g. After loading MnO₂, the specific surface area of the adsorbent further increased to 148.82 m²/g, and the content of -OH on the surface was significantly increased to provide more adsorption sites for As(III) and As(V). The adsorption of As(III) and As(V) was in accordance with the Elovich model and the Freundlich model. The adsorption capacities of MFA150 for As(V) and As(III) under neutral condition were 2.55 mg/g and 9.71 mg/g, respectively, and showed stronger adsorption ability under acidic condition. Coexisting HCO₃⁻ and PO₄³⁻ inhibited the adsorption of As(III) and As(V), while SO₄²⁻ slightly promoted the removal of As(III) and As(V). In simulated groundwater, the removal rate of total As reached 91.90% by MFA150. Since preparation of MFA150 is simple and the raw material is cheap and easy to obtain, MFA150 is expected to be used in the treatment of the high arsenic groundwater owing to the better adsorption performance for As(V) and As(III).

Key words: high arsenic; groundwater; fly ash; manganese oxide; adsorption; resource utilization; environmental geology.

0 引言

砷是一种自然环境中广泛分布的剧毒元素。长期饮用高砷水,容易导致慢性砷中毒,并诱发多种癌症(沈照理等,2010)。在现有的除砷方法中,吸附除砷法由于其简单高效而得到了广泛应用。在水环境中,砷主要以砷酸盐(As(V))和亚砷酸盐(As(III))形态存在。在氧化条件下,环境中多以 As(V)形式存在,容易与沉积物中的矿物结合。而在缺氧环境中,主要以 As(III)形态存在。与 As(V)相比,As(III)更具有迁移性和毒性(Fendorf *et al.*, 2010)。然而,传统吸附剂对 As(III)吸附能力有限且吸附稳定性差(Rathi and Kumar, 2021; Wu *et al.*, 2021)。因此,研发高效去除 As(III)的吸附材料显得尤为必要。

粉煤灰是电厂燃煤过程中产生的一种工业副产物(Asl *et al.*, 2019),中国每年粉煤灰的产量约为 6 亿吨,占全球粉煤灰总产量的一半,而综合利用率仅为 70%(姜龙,2020)。露天堆弃的粉煤灰不仅会造成粉尘污染,同时其渗滤液也会污染土壤和地下水,改变沉积物的 pH 值和渗透性,堵塞土壤孔隙,从而引发一系列生态环境问题(Tiwari *et al.*, 2015; Gollakota *et al.*, 2019)。合理利用粉煤灰,不仅能够提高固体废弃物资源化利用率,而且也可解决环境污染问题。目前,粉煤灰的资源化利用主要集中在制备水泥、混凝土、道路填料等低附加值领域(冯文丽等,2021)。但大量研究表明粉煤灰具有制备高效吸附剂的潜能(Qiu *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2020b)。

原始粉煤灰表面光滑且吸附活性位点有限,导致其对污染物吸附去除效果较差。采用高温碱熔法(Zhang *et al.*, 2016)或机械研磨法(Xiyili *et al.*, 2017)来破坏粉煤灰的光滑表面,可增加粉煤灰的比表面积,但高温以及机械研磨耗能成本较

高,并不利于可持续发展。因此,采用低温强碱水热处理(Pengthamkeerati *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2021)对粉煤灰进行活化受到了研究者关注。现有研究主要集中于 As(V)的吸附去除(Karanac *et al.*, 2018; Min *et al.*, 2021),而对地下水环境中广泛存在的 As(III)吸附去除涉及较少。MnO₂作为一种具有高氧化还原电位的环境友好氧化剂,可高效快速地将 As(III)氧化为 As(V)(Tournasat *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2020),省去了传统的预氧化步骤。此外,MnO₂作为潜在的吸附剂,还可以通过表面络合、静电作用和离子交换等方式除去水中的 As(V)(Cuong *et al.*, 2021)。鉴于此本研究采用 NaOH 水热处理结合共沉淀负载 MnO₂对粉煤灰进行改性,制取高效去除水体中 As(III)和 As(V)的吸附材料。研究结果可为高砷地下水分布区的安全供水提供实践指导和理论支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

研究所用粉煤灰取自中国石化长城能源化工宁夏有限公司热电厂。参考《HJ557-2010 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》,对该粉煤灰进行浸出实验,并检测其中常见重金属元素含量,其浸出量如表 1 所示,结果表明本研究所用粉煤灰无浸出风险。实验中所使用的试剂均为分析级,实验用水为去离子水。将 Na₃AsO₄·12H₂O 和 NaAsO₂分别溶于去离子水中配置 1 g/L 的储备液,放置于 -4℃ 下保存。

表 1 粉煤灰重金属元素浸出量

元素	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
浸出量(μg/g)	1.330	0.034	0.003	0.009	0.044	0.004	0.019	0.008

1.2 MnO₂改性粉煤灰制备

取30 g原始粉煤灰,加入1 L去离子水中,常温下采用磁力搅拌器(苏珀 SP-280H,中国)1 000 r/min搅拌30 min,静置过滤.重复上述步骤洗涤3次,去除粉煤灰中可溶性杂质,洗涤后粉煤灰在60 ℃下干燥24 h.取25 g清洗后干燥粉煤灰(FA)放入500 mL 2 mol/L NaOH溶液中,在80 ℃下800 r/min搅拌12 h后,用去离子水洗涤至pH稳定,离心后在105 ℃下干燥24 h,得到NaOH水处理粉煤灰,标记为NFA.

采用共沉淀的方法将二氧化锰负载于NFA表面(Shen *et al.*, 2020; Cuong *et al.*, 2021),具体步骤如下:将5 g NFA分别加入100 mL 50 mmol/L、100 mmol/L、150 mmol/L、200 mmol/L MnSO₄溶液中,超声30 min.随后在连续搅拌下逐滴加入100 mL相应浓度KMnO₄溶液,使MnSO₄完全氧化生成MnO₂负载在NFA表面.连续搅拌2 h,室温下静置老化24 h后离心,用去离子水洗涤至pH稳定,在80 ℃下干燥24 h,干燥后样品用玛瑙研钵研磨后过100目筛.获得样品依次标记为MFA50、MFA100、MFA150和MFA200.

1.3 吸附实验

分别称量0.06 g FA、MFA50、MFA100、MFA150和MFA200,分别加入装有30 mL 1 mg/L As(III)或As(V)溶液的50 mL离心管中,吸附剂投加量为2 g/L,用0.1 mol/L HCl或NaOH溶液调节pH至7.0,置于往复振荡箱(苏珀 HY-4B,中国)中,室温下振荡(180 r/min)24 h后,取样过微孔滤膜(0.45 μm)后收集滤液,使用原子荧光光谱仪(海光 AFS-9700,中国)测定溶液中剩余砷浓度.基于砷去除率以及MnO₂负载量,本研究选定最佳吸附剂为MFA150.

将0.24 g MFA150分别加入含120 mL初始浓度为0.5、1.0、2.0、4.0 mg/L的As(III)和As(V)溶液(pH=7.0)的200 mL血清瓶中.并在不同时间间隔内取样,测定溶液中砷浓度.设置初始pH影响实验(初始pH设为3、5、7、9、11,初始浓度为2 mg/L)和共存阴离子影响实验(0~10 mmol/L HCO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻,初始浓度为1 mg/L),分别研究pH和共存阴离子对MFA150吸附去除As(III)和As(V)性能的影响.上述所有实验均设置3个平行组.

As(III)和As(V)的去除率和吸附量分别通过公式(1)和(2)计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}, \quad (2)$$

其中, η 、 q_t 分别为去除率和吸附量(mg/g), C_0 、 C_t (mg/L)分别为初始以及 t 时刻溶液中砷浓度, V (L)为吸附溶液体积, m (g)为投加吸附剂质量.

1.4 吸附动力学和吸附等温线

采用准一级、准二级动力学模型、Elovich模型以及颗粒内扩散模型对MFA150吸附As(III)和As(V)过程(初始浓度为2 mg/L)进行拟合,方程如下:

准一级动力学方程:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (3)$$

准二级动力学二方程:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \quad (4)$$

Elovich方程:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1), \quad (5)$$

颗粒内扩散模型:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C, \quad (6)$$

其中, t 为时间(min), q_t 为 t 时的吸附量(mg/g), q_e 为平衡时的吸附量(mg/g), k_1 (min⁻¹)、 k_2 (g/mg·min)、 k_p (mg/(g·min^{0.5}))分别为准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型的吸附速率常数, α (mg/(g·min))为初始吸附速率, β (g/mg)为与吸附活化能有关的常数,常数 C (mg/g)与吸附层边界厚度有关.

吸附等温线实验,As(III)和As(V)初始浓度设为0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0 mg/L,初始pH均调为7.0,室温下振荡48 h后取样.采用Langmuir和Freundlich吸附等温线模型来描述MFA150吸附As(III)和As(V)的过程.Langmuir和Freundlich模型的非线性方程分别如式(7)、(8)所示:

Langmuir吸附等温模型:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (7)$$

Freundlich吸附等温模型:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}, \quad (8)$$

其中, q_e (μg/g)为平衡时的吸附容量, C_e (μg/L)为平衡时溶液中砷的浓度, q_{\max} (μg/g)为吸附剂的最

大吸附容量, K_L ($L/\mu\text{g}$) 为 Langmuir 吸附常数, K_F ($\mu\text{g}/\text{g}$) 为相对吸附容量, $1/n$ (无量纲) 为吸附强度或表面非均质性的一种度量.

1.5 零电荷点测定

采用 pH 漂移法测定 MFA150 的零电荷点 (Huang *et al.*, 2020a). 背景电解质为 0.1 mol/L NaCl, 采用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 调节溶液初始 pH (pH_i) 为 3.0~12.0. 将 0.06 g MFA150 加入 30 mL 已调节不同初始 pH 的 NaCl 溶液中. 悬浊液经 180 r/min 振荡 48 h 后, 过 0.45 μm 微孔滤膜, 测量上清液最终平衡时的 pH 值 (pH_f), 绘制 ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) 与 pH_i 的关系图. ΔpH 为 0 时对应 pH 值为 MFA150 的零电荷点.

1.6 地下水中砷去除实验

按照 3 mmol/L MgSO_4 、2 mmol/L CaCl_2 、5 mmol/L NaHCO_3 、0.1 mmol/L KCl 、213 $\mu\text{g}/\text{L}$ 总砷 (150 $\mu\text{g}/\text{L}$ As(III)、63 $\mu\text{g}/\text{L}$ As(V)) 配置模拟地下水, 并调初始 pH 至 7.5. 将 0.24 g MFA150 加入装有 120 mL 模拟地下水的 200 mL 血清瓶中, 室温下置于往复振荡箱中以 180 r/min 振荡, 24 h 内间隔取样. 上清液通过阴离子交换小柱 (安谱 CNWBOND SAX 强阴离子交换 SPE 小柱) 分离溶液中的 As(III) 和 As(V), 分别测定溶液中剩余总砷 (As(T))、As(III)、As(V) 浓度.

1.7 材料表征

利用扫描电子显微镜 (SEM, 蔡司 Sigma300 场发射扫描电镜, 德国) 对原始粉煤灰以及改性材料进行表面形貌观察. 采用 X 射线粉末衍射 (XRD, 布鲁克 D8 Focus 衍射仪, 德国) 分析原始粉煤灰及其改性材料的主要晶型. 在液氮 77 K 温度下, 用 ASAP 2460 仪器 (麦克 ASAP2460, 美国) 测量材料的 N_2 吸附-脱附等温线, 得到材料的 BET 比表面积. 采用傅里叶红外光谱 (FT-IR, Thermo Scientific Nicolet 6700, 美国) 探究改性前后以及吸附 As(III) 和 As(V) 后材料表面官能团的变化.

2 结果与讨论

2.1 结构特征

采用扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 对 FA、NFA 和 MFA150 的形貌结构以及表面元素进行研究. 由图 1a 可以看出, FA 呈球状, 且表面光滑无明显孔道. EDS 结果显示 FA 主要由 SiO_2 和 Al_2O_3 组成 (蒋丽等, 2011), 同时含有少量 Fe、Mg、Ca、Ti

等金属元素. 在 NaOH 水热作用下, FA 中的石英缓慢溶解, 其球形结构被破坏, 表面变得粗糙同时负载很多小型沸石相颗粒 (图 1b). 经过 NaOH 水热处理后, 粉煤灰的 Si/Al 比明显下降, 表明粉煤灰中的硅组分比铝组分更易溶于 NaOH 溶液中 (Wu *et al.*, 2008). 如图 1c 所示, MnO_2 以絮状负载在 NFA 表面, 进一步提高了吸附剂比表面积和反应性. 表 2 给出了 FA、NFA 以及 MFA150 的比表面积和孔结构参数. 通过 NaOH 水热处理以及二氧化锰的负载, 材料的比表面积得到了极大提高. 原始粉煤灰比表面积仅为 1.30 m^2/g , 而 NFA 和 MFA150 的比表面积可达到 40.26 m^2/g 、148.82 m^2/g . 此外, NFA 和 MFA150 的孔容也远高于 FA, 比表面积和孔容的大幅提高显著增加了粉煤灰表面 As(III) 和 As(V) 的吸附活性位点.

采用 XRD 测定 3 种材料晶体结构和组分, 结果如图 2 所示. FA 的主要晶型为石英 (SiO_2 , PDF#46-1045) 和莫来石 ($\text{Al}_6\text{SiO}_{13}$, PDF#15-0776). 经过 NaOH 水热处理后, 出现了沸石相的新峰, 主要为 P 型沸石 ($\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, PDF#44-0052) 和钙十字沸石 ($\text{Na}_{6.4}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{9.6}\text{O}_{32} \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$, PDF#24-1046), 该结果与 SEM 的结果一致. 与 FA 和 NFA 相比, MFA150 衍射峰的强度有所降低, 此外并未出现 MnO_2 的特征峰, 表明负载的 MnO_2 结晶性很差以无定形相存在, 这种无定形相 MnO_2 可能削弱其他晶体衍射峰的强度 (Liang *et al.*, 2017).

图 3 显示了 FA、NFA 以及吸附 As(III) 和 As(V) 前后 MFA150 的 FT-IR 光谱. 可以看到 FA 在 461 cm^{-1} 、1 080 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 其中 461 cm^{-1} 为石英中的 Si-O 键特征峰, 而 1 080 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的非对称伸缩振动特征峰 (Min *et al.*, 2021). 在经过 NaOH 水热处理后, 1 080 cm^{-1} 处的吸收峰向 981 cm^{-1} 偏移, 这是由于 NaOH 水热处理过程中 Si/Al 比发生了改变 (Algoufi and Hameed, 2014). 在负载 MnO_2 之后, 在 552 cm^{-1} 处出现的强峰为 Mn-O 键的特征峰 (Cuong *et al.*, 2021), 1 623 cm^{-1} 处的吸收峰为表面吸附水中羟基的弯曲振动峰 (Zhang *et al.*, 2007), 表明 MFA150 含有物理吸附水. 3 415 cm^{-1} 处的宽峰由表面 -OH 的伸缩振动引起 (Xie *et al.*, 2022), 表明 MnO_2 改性极大地丰富了吸附剂表面的羟基官能团. 在吸附 As(III) 和 As(V) 后, 3 415 cm^{-1} 处的峰减弱,

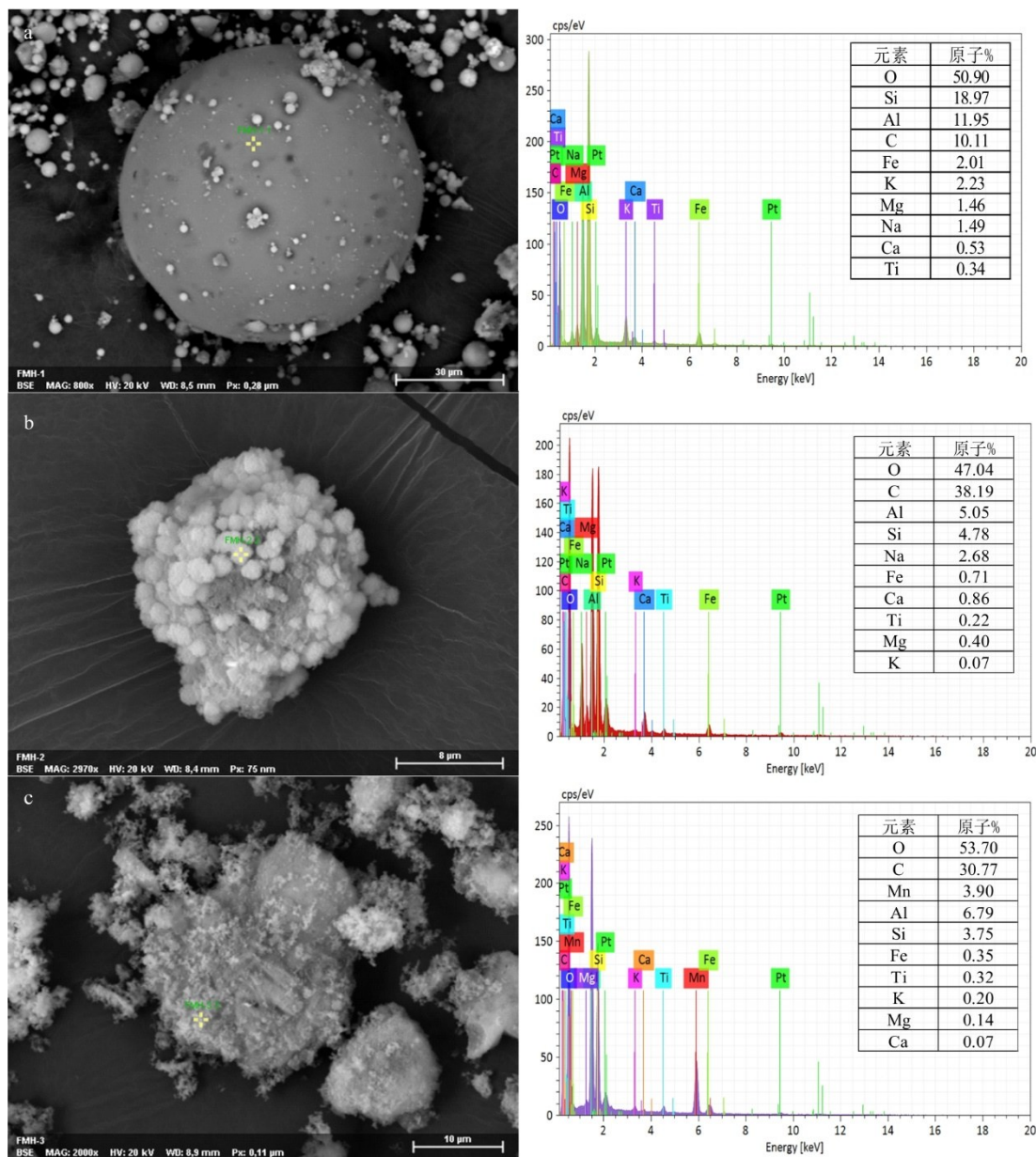


图 1 粉煤灰及其改性材料 SEM 图像和 EDS 分析

Fig.1 SEM image and EDS of fly ash and the modified materials
a.FA; b.NFA; c.MFA150

表 2 FA、NFA 和 MFA150 的比表面积和孔结构参数

Table 2 Specific surface area and pore structure parameters of FA, NFA and MFA150

材料	BET 比表面积 (m ² /g)	孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
FA	1.30	6.14 × 10 ⁻³	28.47
NFA	40.26	1.59 × 10 ⁻¹	10.78
MFA150	148.82	2.00 × 10 ⁻¹	7.82

可能是由于 As(V) 与吸附剂表面活性羟基 Mn-OH 发生络合反应所致 (Manning *et al.*, 2002):



2.2 MnO₂ 负载量对砷吸附性能的影响

从图 4 可以看出, FA 对 As(V) 的吸附去除率为 22.26%, 而对 As(III) 的去除率仅为 6.52%, FA 对砷的吸附具有局限性. 在负载 MnO₂ 过后, MFA50 对砷的去除率降低, 可能是少量 MnO₂ 堵塞粉煤灰原有孔隙, 并占用了原有吸附位点所致. 随着 MnO₂ 负载量的增加, 二氧化锰改性粉煤灰对 As(V) 和 As(III) 的去除率随之增加. 结果显示, MFA150 对 As(III) 和 As(V) 的去除率分别达到 94.40% 和

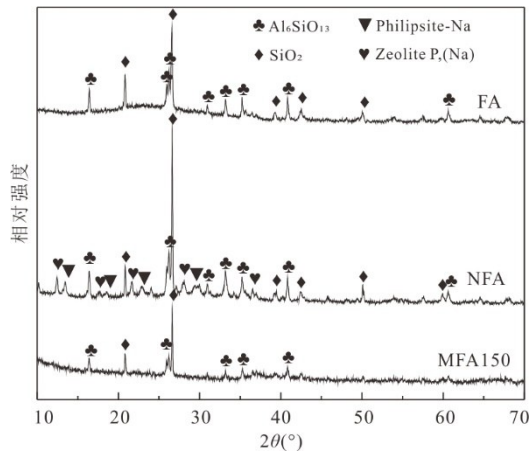


图2 粉煤灰及其改性材料 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of fly ash and modified materials

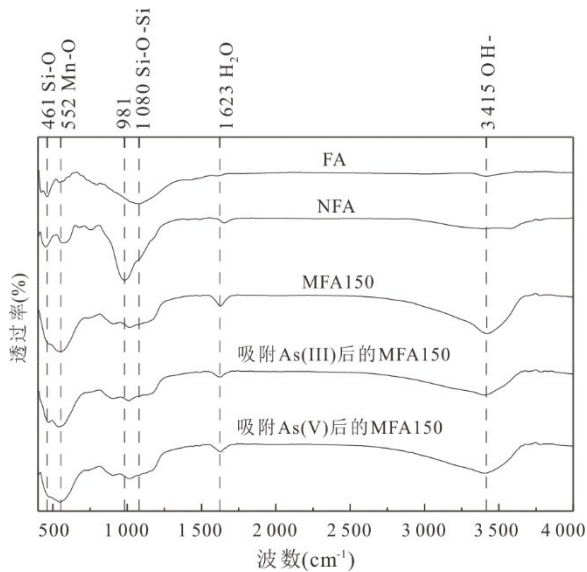


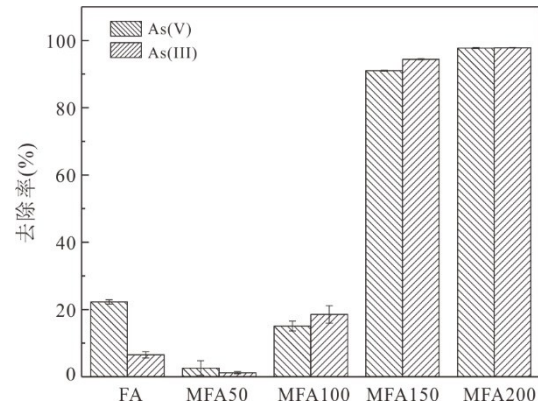
图3 FA、NFA 及 MFA150 的 FT-IR 图

Fig.3 FT-IR spectra of FA, NFA and MFA150

91.03%。而进一步提高 MnO_2 负载量后, MFA200 对 As(III) 和 As(V) 的去除率可达到 97.83% 和 97.74%, 表明二氧化锰改性粉煤灰对 As(V) 和 As(III) 均能有很好的去除效果。综合考虑二氧化锰的负载量和去除率, 在后续实验中选择 MFA150 作为吸附材料来研究二氧化锰改性粉煤灰对 As(III) 和 As(V) 的吸附特性。

2.3 初始浓度和接触时间对砷去除的影响

MFA150 在初始浓度为 0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L 和 4.0 mg/L 的 As(V) 和 As(III) 溶液中的去除率随时间的变化如图 5 所示。As(V) 和 As(III) 的去除率随着初始浓度的增加而下降。在初始浓度为 0.5 mg/L 时, As(V) 和 As(III) 的去除率能达到

图4 FA 以及不同 MnO_2 负载量的 MFA 对 As(V) 和 As(III) 的去除率Fig.4 Removal rates of As(V) and As(III) by FA and MFA with different MnO_2 loads

100%。而当初始浓度为 4 mg/L 时, 吸附 48 h 后 As(V) 和 As(III) 的去除率分别为 80.98% 和 90.17%。这是由于 MFA150 表面结合位点为定值, 随着砷浓度的升高, 吸附位点趋于饱和, 从而导致砷去除效率降低。此外, 随着初始浓度的增大, 吸附平衡时间更长。当初始浓度为 0.5 mg/L 时, As(V) 在 12 h 后达到吸附平衡, As(III) 所需时间更短, 仅在吸附 4 h 后便达到吸附平衡, 而当初始浓度为 4 mg/L 时, As(V) 和 As(III) 在吸附 48 h 后仍未达到吸附平衡。当初始浓度为 0.5 mg/L 和 1 mg/L 时, As(III) 分别在吸附 1 h 和 12 h 后溶液中残余砷浓度低于饮用水标准规定的限值 (10 $\mu\text{g}/\text{L}$), 而 As(V) 初始浓度为 0.5 mg/L 时在吸附 12 h 后溶液中残余砷浓度低于限值。表明相较于 As(V), MFA150 对 As(III) 的吸附速率更快、去除率更高。

2.4 吸附动力学

MFA150 吸附 As(III) 和 As(V) 动力学拟合曲线如图 6 所示, 相应参数见表 3。与准一级动力学模型和准二级动力学模型相比, Elovich 模型对 As(III) 和 As(V) 吸附实验数据的拟合效果更好, 拟合曲线穿过大部分实验数据点, As(III) 和 As(V) 拟合回归系数 (R^2) 分别能达到 0.99 和 0.98。Elovich 模型被广泛用于气体或溶液中污染物在固体吸附剂表面的化学吸附体系中 (Sağ and Aktay, 2002; Ho, 2006; Salam *et al.*, 2014)。在吸附开始时, 吸附速率很快, 随着表面覆盖量的增加, 吸附速度明显减慢, 经过 24 h 的吸附后, 吸附速率变得很低, 总的吸附量随时间的变化很小。一般认为, 化学吸附表面活化能是不恒定的, 随表面覆盖率的变化而变化, 随着吸附

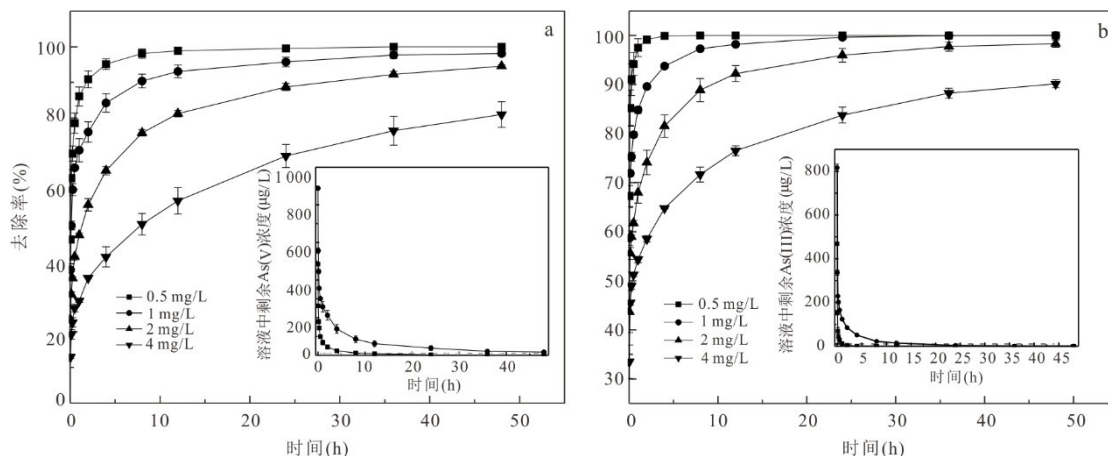


图5 初始浓度对As(V) (a)和As(III) (b)吸附去除影响

Fig.5 Effect of initial concentration on adsorption removal of As(V) (a) and As(III) (b)

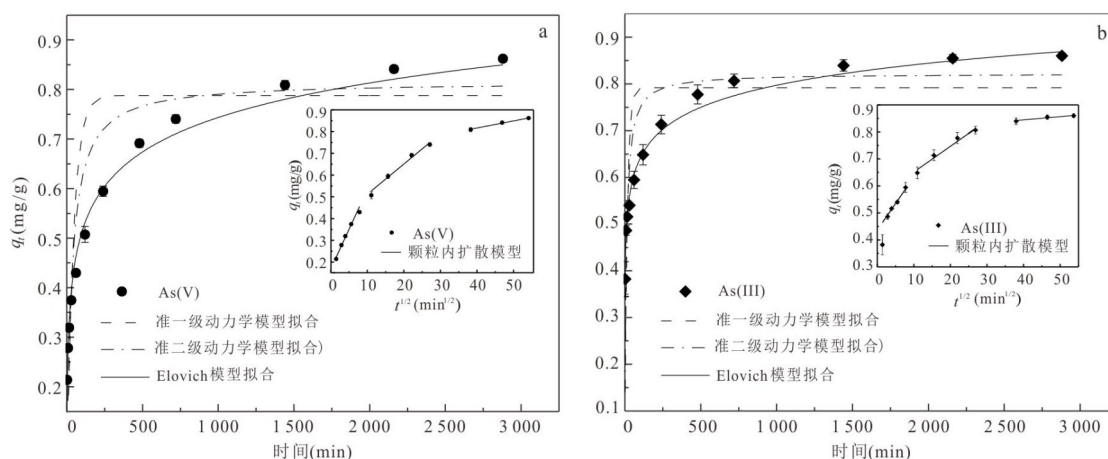


图6 MFA150的动力学曲线

Fig.6 The kinetics curves of MFA150

a. As(V); b. As(III)

剂表面吸附量的增加,吸附速率呈指数下降(Teng and Hsieh, 1999).也有研究者认为,固体表面吸附活性位点是非均匀的,具有不同的化学吸附活化能(Teng and Hsieh, 1999).为了进一步确定As(III)和As(V)在MFA150上的吸附限速步骤,采用颗粒内扩散模型分别对As(III)和As(V)的实验数据进行拟合.从图6的 $q_t-t^{1/2}$ 关系中可以看出,As(III)和As(V)的拟合直线并没有像颗粒内扩散模型所预期的那样穿过原点,说明颗粒内扩散并不是整个吸附过程唯一的速率控制步骤.

2.5 吸附等温线

MFA150吸附As(III)和As(V)的Langmuir和Freundlich吸附等温线模型的拟合曲线见图7,相关拟合参数见表4.Freundlich吸附等温模型对As(III)和As(V)拟合所得回归系数(R^2 分别为0.986和

0.980)高于Langmuir模型(R^2 分别为0.946和0.944),表明Freundlich模型对MFA150吸附As(III)和As(V)的过程描述更好.Freundlich模型常用于描述非均质多分子层的吸附反应,吸附动力学模型拟合结果表明MFA150表面非均质,不同的吸附位点具有不同的吸附能.通过Langmuir模型计算得到MFA150对As(III)和As(V)的理论最大吸附量分别为9.71 mg/g和2.55 mg/g,可以明显看到不论是实验还是理论计算得到的As(III)吸附量均远高于As(V).这一差异是由于As(III)氧化过程中 MnO_2 还原溶解而引起吸附剂表面发生改变所致(Deschamps *et al.*, 2005; Lou *et al.*, 2017).As(V)与 MnO_2 共价结合,在 MnO_2 表面或附近形成一个屏障而阻止了晶体内部吸附位点与As(V)继续络合,而在As(III)氧化过程中 MnO_2

表 3 MFA150 吸附 As(V)和 As(III)的动力学拟合参数

Table 3 The kinetic parameters of adsorption As(III) and As(V) over MFA150

	$q_{e, \text{exp}}$	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich模型		
		$q_{e, \text{cal}}$	k_1	R^2	$q_{e, \text{cal}}$	k_1	R^2	α	β	R^2
As(III)	0.86	0.79	0.062	0.6557	0.82	0.124	0.8603	8.290	14.690	0.9928
As(V)	0.86	0.79	0.023	0.7900	0.82	0.038	0.8616	0.164	9.953	0.9800

	颗粒内扩散模型								
	第一阶段			第二阶段			第三阶段		
	k_{d1}	C_1	R_1^2	k_{d2}	C_2	R_2^2	k_{d3}	C_3	R_3^2
As(III)	0.020	0.437	0.8834	0.010	0.556	0.9757	0.001	0.797	0.9257
As(V)	0.037	0.171	0.9842	0.014	0.374	0.9804	0.003	0.687	0.9949

表 4 MFA150 吸附 As(III)和 As(V)吸附等温线拟合参数

Table 4 The Langmuir and Freundlich parameters of adsorption As(III) and As(V) over MFA150

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{max}}(\mu\text{g/g})$	$K_L(\text{L}/\mu\text{g})$	R^2	$1/n$	$K_f(\mu\text{g/g})$	R^2
As(III)	9 713.9	0.000 1	0.945 9	0.246 9	262.68	0.986 3
As(V)	2 545.1	0.002 1	0.944 1	0.537 7	38.77	0.980 4

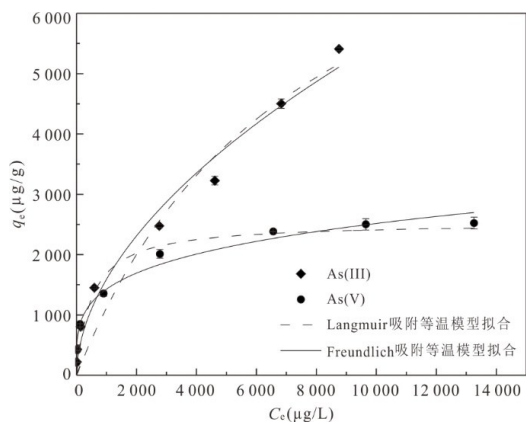


图 7 MFA150 吸附 As(III)和 As(V)的吸附等温线拟合曲线
Fig.7 The adsorption isotherm for As(III) and As(V)

还原溶解释放出 Mn^{2+} 形成了新的吸附位点 (Manning *et al.*, 2002), 从而提高了 As(III) 的去除率.

2.6 初始 pH 影响

溶液的 pH 值是影响吸附剂表面电荷和砷形态的关键因素, 本研究探究了初始 pH (初始 pH=3.0~11.0) 对 MFA150 吸附 As(III) 和 As(V) 的影响. 如图 8a 所示, MFA150 在初始 pH 为 3.0~9.0 时, 对 As(III) 和 As(V) 均有较好的吸附去除效果. 在 pH=3.0 时, 对 As(III) 和 As(V) 的去除率均能达到 100%, 对 As(V) 的去除率随 pH 的增大而逐渐下降, 而对 As(III) 的去除率在 pH 为 5.0~9.0 范围内保持稳定, 当溶液初始 pH 达到 11.0 时, 对 As(III) 和 As(V) 的去除率均急剧下降.

pH 漂移实验 (图 8b) 结果表明 MFA150 的零电荷点为 5.63. 当溶液 pH<5.63 时, 吸附剂表面带正电, 根据砷的 pH-Eh 相图 (Ferguson and Gavis, 1972), 此时 As(V) 以 H_2AsO_4^- 形式存在, MFA150 与 As(V) 之间存在静电引力, 有利于吸附反应的进行. 而当溶液 pH>5.63 时, MFA150 表面带负电, As(V) 以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 形式存在, MFA150 与 As(V) 之间存在静电斥力. 随着 pH 增大, 两者之间的斥力增强, 对 As(V) 的去除率降低. 另一方面, 当 pH<9.0 时, As(III) 以中性分子 H_3AsO_3 的形式存在, 因此在 pH=3.0~9.0 内 MFA150 对 As(III) 的吸附反应受 pH 影响较小, 去除率较为稳定. 而当 pH>9.0 时, As(III) 以 H_2AsO_3^- 形式存在, 此时 MFA150 表面发生去质子化作用而呈现高强度的负电荷, 因此与 HAsO_4^{2-} 、 H_2AsO_3^- 之间存在强烈的静电斥力, 导致 As(III) 和 As(V) 去除率急剧下降.

利用 ICP-OES 测定初始 pH 为 5、7、9 的试验组在吸附 As(III) 和 As(V) 后溶液中的锰元素含量, 如图 8c 所示. 结果表明 MFA150 吸附 As(III) 过程中释放锰元素含量高于 As(V), 这是由于 MnO_2 与 As(III) 发生氧化还原反应生成的 Mn^{2+} 部分释放到溶液中所致. MFA150 在碱性环境中释放的锰元素浓度高于酸性环境和中性环境, 而在酸性环境中锰元素的释放量最低. 所有实验组吸附 As(III) 和 As(V) 后溶液中锰元素浓度均低于《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2022) 中规定的锰浓度限值.

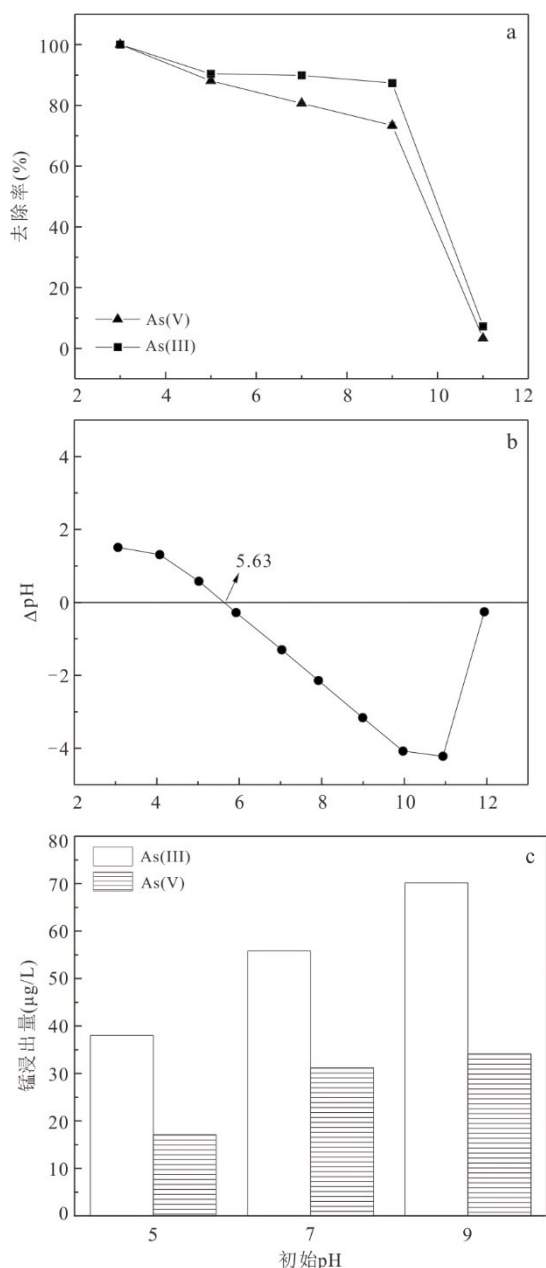


图8 初始pH对MFA150吸附去除As(III)和As(V)的影响

Fig.8 Effect of initial pH of on As(III) and As(V) removal
a. As(III)和As(V)去除率随pH变化;b. MFA150零电荷点测定;c. 锰元素浸出量

100 μg/L,表明MFA150具有较好的稳定性.综合砷的去除率以及锰的溶出量,MFA150最适宜在酸性环境中吸附As(III)和As(V),此时其具有较高的砷去除率和较低的锰溶出量.

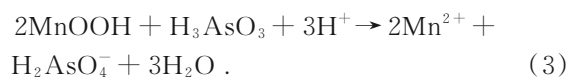
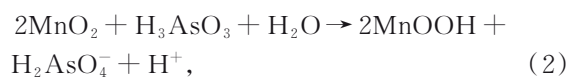
2.7 共存阴离子影响

天然地下水含有不同浓度的含氧酸根阴离子,这些阴离子可能与砷竞争吸附剂表面的吸附位点而干扰吸附反应的进行.因此,笔者探究了0~10 mmol/L浓度梯度的HCO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻对

As(III)和As(V)吸附去除的影响,结果如图9所示.随着溶液中共存SO₄²⁻浓度从0增长至10 mmol/L,As(III)的去除率从96.19%增长到99.78%,As(V)的去除率从93.00%增加到97.73%,表明SO₄²⁻的存在对于As(III)和As(V)的去除有轻微促进作用,这可能是溶液离子强度增加所致.当吸附的主要机制为配体交换或内球络合时,离子强度的增加对吸附过程无影响或具有促进作用(Su *et al.*, 2013).这也可以证实MFA150吸附As(III)和As(V)以化学吸附为主;HCO₃⁻和PO₄³⁻对As(III)和As(V)均有明显抑制作用.当溶液中HCO₃⁻浓度达到10 mmol/L时,As(III)的去除率从95.43%降低至68.34%,As(V)的去除率从90.14%降低至58.23%.与砷酸根结构相似的PO₄³⁻的抑制作用要远强于HCO₃⁻.当溶液中共存PO₄³⁻浓度达到10 mmol/L时,As(III)和As(V)的去除率分别只有2.89%和0.41%.这是由于HCO₃⁻和PO₄³⁻与砷在MFA150表面发生竞争吸附,占据了砷的吸附位点形成更稳定的表面络合物(Lou *et al.*, 2017).除此之外,PO₄³⁻可以通过竞争配体交换反应将水合氧化物表面或内层已经络合的砷置换出来(Rubinos *et al.*, 2011).

2.8 MFA150在模拟地下水中除砷的应用

测试MFA150在初始总砷浓度为213 μg/L(150 μg/L As(III)、63 μg/L As(V))的模拟地下水中的砷吸附能力.图10a显示,As(T)浓度在前5 min急剧下降(去除率72.3%),随后缓慢下降,在8 h内达到吸附反应平衡,最终去除率为91.90%.进一步分析溶液中As(III)、As(V)浓度变化.从图10b可以看出,在反应开始5 min内As(III)急剧减少,此后略微有所上升,后趋于稳定.而溶液中的As(V)先从63 μg/L升高至72.71 μg/L,随后逐渐降低.MFA150表面MnO₂能迅速吸附溶液中的砷,As(III)先与MFA150表面络合,然后电子从As(III)转移至Mn(IV),As(III)被氧化为As(V),部分生成的As(V)被释放到溶液中而造成As(V)浓度上升(Manning *et al.*, 2002; Cuong *et al.*, 2021),而后大部分As(V)被重新吸附在MFA150表面.As(III)与MnO₂间的氧化还原反应通过以下反应迅速发生(Tournassat *et al.*, 2002):



实验证明MFA150可将溶液中的As(III)

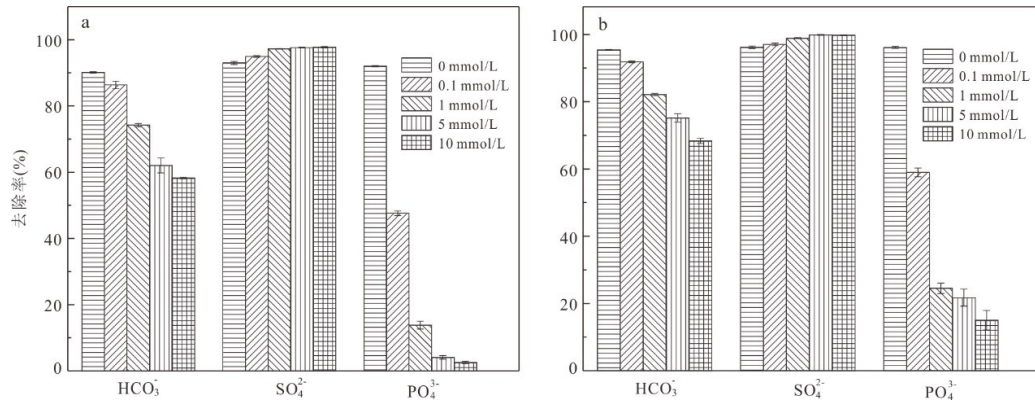


图9 共存阴离子(HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})对MFA150吸附去除As(V)(a)和As(III)(b)的影响

Fig.9 Effect of coexisted ion (HCO_3^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-}) on As(V)(a) and As(III)(b) removal by MFA150

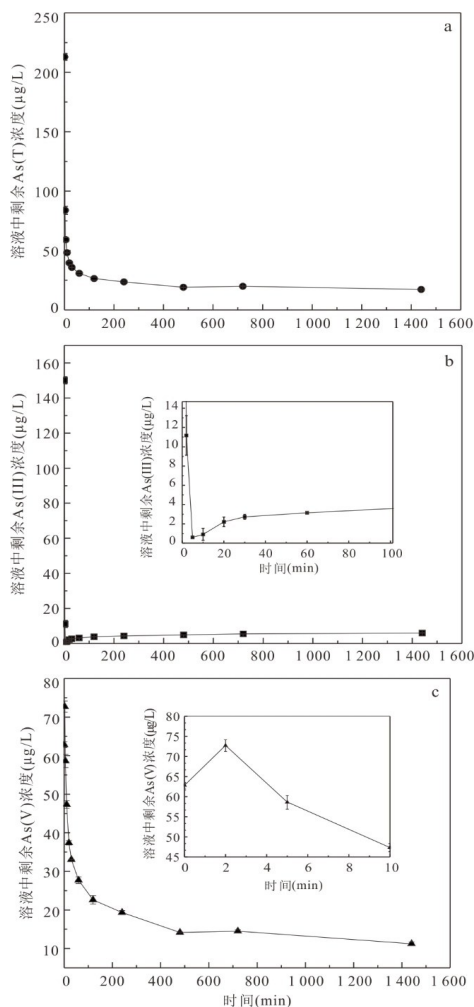


图10 MFA150吸附去除模拟地下水中的砷

Fig.10 Removal of arsenic from simulated groundwater over MFA150

a. As(V); b. As(III); c. As(V)

高效氧化为As(V),并对模拟地下水中的砷有较好的吸附去除效果。

3 结论

(1)NaOH水热处理成功破坏了粉煤灰的玻璃体结构,并在这一过程中生成沸石相.负载 MnO_2 后,MFA150的比表面积可达 $148.82 \text{ m}^2/\text{g}$,远高于原始粉煤灰.同时其表面含有大量-OH官能团,为As(III)和As(V)提供了丰富的活性吸附位点. As(III)和As(V)在中性条件下最大吸附容量分别为 9.71 mg/g 和 2.55 mg/g ,MFA150对毒性更强更难去除的As(III)的吸附去除效果远优于As(V).

(2)Elovich模型和Freundlich模型能更好地拟合MFA150对As(III)和As(V)的吸附过程,吸附速率随着表面覆盖量的增加而呈指数下降,表明MFA150吸附As(V)和As(III)为非均质多分子层化学吸附.

(3)MFA150在 $\text{pH}=3.0\sim 9.0$ 范围内对As(III)和As(V)均能保持较好的去除效果,酸性环境更有利于吸附反应的进行; HCO_3^- 和 PO_4^{3-} 会与砷竞争MFA150表面吸附位点而阻碍砷的吸附,而 SO_4^{2-} 的存在对As(III)和As(V)的去除有轻微促进作用.

(4)在模拟地下水中,MFA150具有较好的氧化和吸附去除能力,总砷去除率能达到91.90%.二氧化锰改性粉煤灰制备工艺简单,可有效去除水中的As(III)和As(V),以废治废,实现粉煤灰的资源化利用,是一种前景良好的除砷吸附材料.

References

Algoufi, Y. T., Hameed, B. H., 2014. Synthesis of Glycerol Carbonate by Transesterification of Glycerol with

- Dimethyl Carbonate over K-Zeolite Derived from Coal Fly Ash. *Fuel Processing Technology*, 126: 5–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.004>
- Asl, S. M. H., Javadian, H., Khavarpour, M., et al., 2019. Porous Adsorbents Derived from Coal Fly Ash as Cost-Effective and Environmentally-Friendly Sources of Aluminosilicate for Sequestration of Aqueous and Gaseous Pollutants: A Review. *Journal of Cleaner Production*, 208: 1131–1147. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.186>
- Cuong, D. V., Wu, P. C., Chen, L. I., et al., 2021. Active MnO₂/Biochar Composite for Efficient As(III) Removal: Insight into the Mechanisms of Redox Transformation and Adsorption. *Water Research*, 188: 116495. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116495>
- Deschamps, E., Ciminelli, V. S. T., Höll, W. H., 2005. Removal of As(III) and As(V) from Water Using a Natural Fe and Mn Enriched Sample. *Water Research*, 39(20): 5212–5220. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.007>
- Fendorf, S., Michael, H. A., van Geen, A., 2010. Spatial and Temporal Variations of Groundwater Arsenic in South and Southeast Asia. *Science*, 328(5982): 1123–1127. <https://doi.org/10.1126/science.1172974>
- Feng, W. L., Lü, X. B., Xiong, J., et al., 2021. Research Progress of High Added Value Utilization of Coal Fly Ash. *Inorganic Chemicals Industry*, 53(4): 25–31 (in Chinese with English abstract).
- Ferguson, J. F., Gavis, J., 1972. A Review of the Arsenic Cycle in Natural Waters. *Water Research*, 6(11): 1259–1274. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(72\)90052-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(72)90052-8)
- Gollakota, A. R. K., Volli, V., Shu, C. M., 2019. Progressive Utilisation Prospects of Coal Fly Ash: A Review. *Science of the Total Environment*, 672: 951–989. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.337>
- Ho, Y. S., 2006. Review of Second-Order Models for Adsorption Systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3): 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- Huang, X. R., Zhao, H. H., Hu, X. F., et al., 2020a. Optimization of Preparation Technology for Modified Coal Fly Ash and Its Adsorption Properties for Cd²⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 392: 122461. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122461>
- Huang, X. R., Zhao, H. H., Zhang, G. B., et al., 2020b. Potential of Removing Cd(II) and Pb(II) from Contaminated Water Using a Newly Modified Fly Ash. *Chemosphere*, 242: 125148. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125148>
- Jiang, L., 2020. Comprehensive utilization Situation of Fly Ash in Coal-Fired Power Plants and Its Development Suggestions. *Clean Coal Technology*, 26(4): 31–39 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, L., Chen, J. Y., Li, X. M., et al., 2011. Adsorption of Phosphate from Wastewater by Fly Ash Ceramsite. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 31(7): 1413–1420 (in Chinese with English abstract).
- Karanac, M., Đolić, M., Veljović, Đ., et al., 2018. The Removal of Zn²⁺, Pb²⁺, and As(V) Ions by Lime Activated Fly Ash and Valorization of the Exhausted Adsorbent. *Waste Management*, 78: 366–378. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.052>
- Liang, J., Li, X. M., Yu, Z. G., et al., 2017. Amorphous MnO₂ Modified Biochar Derived from Aerobically Composted Swine Manure for Adsorption of Pb(II) and Cd(II). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6): 5049–5058. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00434>
- Lou, Z. M., Cao, Z., Xu, J., et al., 2017. Enhanced Removal of As(III)/(V) from Water by Simultaneously Supported and Stabilized Fe-Mn Binary Oxide Nanohybrids. *Chemical Engineering Journal*, 322: 710–721. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.079>
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., Bostick, B., et al., 2002. Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite. *Environmental Science & Technology*, 36(5): 976–981. <https://doi.org/10.1021/es0110170>
- Min, X. Z., Han, C. Y., Yang, L., et al., 2021. Enhancing As(V) and As(III) Adsorption Performance of Low Alumina Fly Ash with Ferric Citrate Modification: Role of FeSiO₃ and Monosodium Citrate. *Journal of Environmental Management*, 287: 112302. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112302>
- Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T., Chatsatpattayakul, N., et al., 2010. Alkaline Treatment of Biomass Fly Ash for Reactive Dye Removal from Aqueous Solution. *Desalination*, 261(1–2): 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.050>
- Qiu, R. F., Cheng, F. Q., Huang, H. M., 2018. Removal of Cd²⁺ from Aqueous Solution Using Hydrothermally Modified Circulating Fluidized Bed Fly Ash Resulting from Coal Gangue Power Plant. *Journal of Cleaner Production*, 172: 1918–1927. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.236>
- Rathi, B. S., Kumar, P. S., 2021. A Review on Sources, Identification and Treatment Strategies for the Removal of Toxic Arsenic from Water System. *Journal of Hazardous Materials*, 418: 126299. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126299>

- 10.1016/j.jhazmat.2021.126299
- Rubinos, D. A., Iglesias, L., Díaz-Fierros, F., et al., 2011. Interacting Effect of pH, Phosphate and Time on the Release of Arsenic from Polluted River Sediments (Anllóns River, Spain). *Aquatic Geochemistry*, 17(3): 281–306. <https://doi.org/10.1007/s10498-011-9135-2>
- Sağ, Y., Aktay, Y., 2002. Kinetic Studies on Sorption of Cr(VI) and Cu(II) Ions by Chitin, Chitosan and *Rhizopus Arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal*, 12(2): 143–153. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(02\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(02)00068-2)
- Salam, M. A., Al-Zhrani, G., Kosa, S. A., 2014. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified with 8-Hydroxyquinoline: Kinetic Study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2): 572–580. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.016>
- Shen, Q. B., Wang, Z. Y., Yu, Q., et al., 2020. Removal of Tetracycline from an Aqueous Solution Using Manganese Dioxide Modified Biochar Derived from Chinese Herbal Medicine Residues. *Environmental Research*, 183: 109195. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109195>
- Shen, Z. L., Guo, H. M., Xu, G., et al., 2010. Abnormal Groundwater Chemistry and Endemic Disease. *Chinese Journal of Nature*, 32(2): 83–89 (in Chinese with English abstract).
- Su, Y., Cui, H., Li, Q., et al., 2013. Strong Adsorption of Phosphate by Amorphous Zirconium Oxide Nanoparticles. *Water Research*, 47(14): 5018–5026. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.044>
- Teng, H., Hsieh, C. T., 1999. Activation Energy for Oxygen Chemisorption on Carbon at Low Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(1): 292–297. <https://doi.org/10.1021/ie980107j>
- Tiwari, M. K., Bajpai, S., Dewangan, U. K., et al., 2015. Suitability of Leaching Test Methods for Fly Ash and Slag: A Review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8(4): 523–537. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.06.003>
- Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D., et al., 2002. Arsenic(III) Oxidation by Birnessite and Precipitation of Manganese(II) Arsenate. *Environmental Science & Technology*, 36(3): 493–500. <https://doi.org/10.1021/es0109500>
- Wang, Y. L., Liu, H. P., Wang, S. F., et al., 2020. Simultaneous Removal and Oxidation of Arsenic from Water by δ -MnO₂ Modified Activated Carbon. *Journal of Environmental Sciences*, 94: 147–160. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.03.006>
- Wu, D. Y., Sui, Y. M., Chen, X. C., et al., 2008. Changes of Mineralogical - Chemical Composition, Cation Exchange Capacity, and Phosphate Immobilization Capacity during the Hydrothermal Conversion Process of Coal Fly Ash into Zeolite. *Fuel*, 87(10–11): 2194–2200. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.028>
- Wu, K., Wang, M., Li, A. Z., et al., 2021. The Enhanced As(III) Removal by Fe-Mn-Cu Ternary Oxide via Synergistic Oxidation: Performances and Mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 406: 126739. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126739>
- Xie, X. J., Lu, C., Xu, R., et al., 2022. Arsenic Removal by Manganese - Doped Mesoporous Iron Oxides from Groundwater: Performance and Mechanism. *Science of the Total Environment*, 806: 150615. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150615>
- Xiyili, H., Çetintaş, S., Bingöl, D., 2017. Removal of Some Heavy Metals onto Mechanically Activated Fly Ash: Modeling Approach for Optimization, Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*, 109: 288–300. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.012>
- Zhang, G. S., Qu, J. H., Liu, H. J., et al., 2007. Removal Mechanism of As(III) by a Novel Fe-Mn Binary Oxide Adsorbent: Oxidation and Sorption. *Environmental Science & Technology*, 41(13): 4613–4619. <https://doi.org/10.1021/es063010u>
- Zhang, K. H., Zhang, D. X., Zhang, K., 2016. Arsenic Removal from Water Using a Novel Amorphous Adsorbent Developed from Coal Fly Ash. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 73(8): 1954–1962. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.028>
- Zhao, X., Zhao, H. H., Huang, X. R., et al., 2021. Effect and Mechanisms of Synthesis Conditions on the Cadmium Adsorption Capacity of Modified Fly Ash. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 223: 112550. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112550>

中文参考文献

- 冯文丽, 吕学斌, 熊健, 等, 2021. 粉煤灰高附加值利用研究进展. *无机盐工业*, 53(4): 25–31.
- 姜龙, 2020. 燃煤电厂粉煤灰综合利用现状及发展建议. *洁净煤技术*, 26(4): 31–39.
- 蒋丽, 谌建宇, 李小明, 等, 2011. 粉煤灰陶粒对废水中磷酸盐的吸附试验研究. *环境科学学报*, 31(7): 1413–1420.
- 沈照理, 郭华明, 徐刚, 等, 2010. 地下水化学异常与地方病. *自然杂志*, 32(2): 83–89.