

# 活性氧化铝基材料在地下水修复中的功能构筑与工程应用挑战

毕东方

(沈阳工业大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

**摘要:** 当前,我国地下水中,面临着氟、砷等重金属以及各类新型有机污染物污染的巨大挑战,活性氧化铝基材料也从传统的单一吸附功能逐渐向多功能复合环境材料系统进行演变。本文从实际应用与环境影响的双重视角出发,简述了活性氧化铝基材料在地下水修复中的功能构筑与工程应用挑战的最新进展。通过运用表面功能化、多尺度结构复合及界面反应调控等多种方式,实现活性氧化铝基材料在地下水中对特定污染物进行选择性与降解。同时解决活性氧化铝基材料在地下动态水文条件下,能够保持长期稳定性、再生性以及多技术耦合适配性等方面问题。本文通过深入解析金属/非金属改性、有机-无机杂化等试验方法对提升材料吸附及催化功能提升所带来的好处,探讨了基于路易斯酸位点的非自由基催化新路径。通过材料-界面-工艺-系统多维度相结合的方式,给出了未来研究方向以及实际工程应用设计原理,为地下水修复技术的发展提供一定的理论参考。

**关键词:** 活性氧化铝; 地下水修复; 吸附催化一体化; 材料设计; 工程应用

## 一、引言

### 地下水修复的复杂性与材料学应对

地下水作为重要的战略性水资源,其水质安全直接关系到饮用水供给、生态系统健康与可持续发展等诸多方面。随着工业化和城市化的深入推进,地下水污染来源种类繁多,包括重金属离子<sup>[1]</sup>、染料<sup>[2]</sup>、抗生素废水<sup>[3]</sup>、有机污染物<sup>[4]</sup>、含油废水<sup>[5]</sup>、油水混合物<sup>[6]</sup>等。大量未经妥善处理的工业和生活污水被随意排放,地下水污染呈现出复合化、隐蔽化和难降解化等新特征。以高氟水、砷污染水为代表的无机污染与以药品和个人护理品为代表的新兴有机污染相结合,对现有的水处理技术提出了严峻考验。

吸附法因其操作简单是分散式与中小规模地下水修复工程的主流选择之一。活性氧化铝(Activated Alumina, AA)作为历史悠久的老牌吸附介质,在市政除氟工程中广泛应用。吸附法中所使用的吸附剂具有稳定性、低成本、易操作、高效率、低毒性等优点,这些优势得益于其在提取有害金属过程中的制备特性<sup>[7][8][9][10]</sup>,可以重复使用且不会损失吸附性能<sup>[11][12]</sup>。尽管吸附剂已广泛应用于水环境除氟,传统AA材料也面临着pH适用范围窄、竞争阴离子干扰严重、吸附容量有限及再生效率慢等固有缺陷,导致其吸附容量常常未能达到预期从而制约了其在复杂水质条件下的处理结果<sup>[13]</sup>。更为关键的是,传统AA对新兴有机污染物的处理基本无效。

因此,本文旨在梳理活性氧化铝基材料从单一吸附剂向环境功能材料演进的路径,并从工程应用视角出发,辨析其技术优势与实际挑战,为后续研究与实践提供一定的技术指导。

## 二、功能构筑策略

### 从表面改性到多尺度复合

为了拓展AA的功能边界,研究者们探索了多种材料构筑策略,其核心逻辑是从原子/分子尺度到宏观尺度,对材料组成、结构与界面进行精准调控。

#### 2.1 表面金属/非金属功能化

通过浸渍、共沉淀或原位生长等方法,将具有特定功能的金属(氢)氧化物(如Fe、Mn、Zr、

**基金项目:** 辽宁省科技计划联合计划(自然科学基金—面上项目)2025-MSLH-548

**作者简介:** 毕东方(1996-),女,硕士研究生,助理实验师,研究方向为水污染治理、环境保护。

La、Ce 的氧化物)或非金属物种负载于 AA 表面或孔道内,从而直接提升其自身性能。载 La 或 Ce 改性 AA 除氟容量可提升 2-5 倍,其机理在于稀土元素与  $F^-$  可形成更强配位键(如形成  $LaF_3$  表面沉淀)。近年来,利用双金属或多组分协同改性成为趋势,如 Fe-Mn 共负载 AA 材料,其中 Fe(III) 提供主要吸附位点,而 Mn(IV/III) 的氧化还原循环可能活化溶解氧或过氧化物,实现对 As(III) 的预氧化与 As(V) 的同步吸附去除,展现了吸附-氧化协同的雏形。

## 2.2 有机-无机杂化与结构复合

将无机 AA 纳米颗粒与有机聚合物基质复合,是解决粉末材料易板结、难回收并改善其水力传输特性的有效途径。例如,将纳米水合氧化铝固载于强酸性阳离子交换树脂骨架中,形成的杂化材料(如 HCIX-Al) 内部可维持一个动态的酸性微环境,使其在偏碱性地下水(pH 8.0-8.5) 中仍保持优异的除氟性能。此类材料的机械强度、抗水力冲刷能力和床层压降特性更符合固定床/移动床工艺的工程要求。

## 2.3 宏观结构体的创制:从粉末到成型体

在实际工程应用方面,活性氧化铝基材料需要具备良好的形态,才能够实现低阻隔高通量的有序运行。通过溶胶-凝胶与喷雾造粒结合,可制备具有核壳结构的 La 掺杂  $Al_2O_3$  微球,使其内部成为高机械强度的惰性  $Al_2O_3$ ,外壳为富 La 的活性层,从而实现了高活性与高强度的有机统一。这类成型体可直接应用于工程滤柱,避免了粉末材料流失、操作繁琐等诸多问题。

# 三、机理深化

## 从配体交换到界面催化反应

现代分析技术(如原位 FTIR、XPS、EXAFS)与理论计算(DFT)的联用,极大地深化了对 AA 基材料作用机理的认识,揭示了其从被动吸附到主动催化的转变。

### 3.1 选择性吸附的分子机制

水合金属氧化物对氟离子、磷酸根等含氧阴离子的吸附,主要由配体交换过程主导。这一过程的选择性与效率,本质上由材料表面金属活性位点的特性决定。研究发现,借助不同元素的改性,能够精细调节表面羟基的酸性强弱及其局域配位结构,进而有针对性地增强其对特定阴离子的结合作用。以引入高价态锆(IV)为例,其可形成酸性更强的质子化位点( $Zr-OH_2^+$ )。与常见的铝(III)-OH 位点相比,此类锆(IV)位点对磷酸根、硝酸根等含氧阴离子展现出了更强的结合倾向,即使在水体存在高浓度硫酸盐、硝酸盐等干扰成分时,也能维持良好的选择性吸附效果。该实例阐明了一条关键的材料设计思路:通过对表面进行原子尺度的修饰,构建具有“位点特异性”的吸附材料,从而实现靶向高效去除。

### 3.2 非自由基催化路径的突破

活化氧化铝( $\gamma-Al_2O_3$ )是少数几种已实现规模化生产并应用于实际水处理的纳米材料。然而,由于其本身不具备氧化还原活性,在过去的高级氧化技术中,它通常仅被视作一种惰性载体材料。张炜铭等人<sup>[14]</sup>的工作首次发现,在氯离子存在的条件下, $\gamma-Al_2O_3$  能够有效活化过一硫酸盐,从而选择性地降解富电子有机污染物。综合实验与理论计算表明, $\gamma-Al_2O_3$  表面具有独特的强路易斯酸位点,这些位点可与过一硫酸盐分子形成稳定的内层络合物,进而通过一种低能垒的 Eley-Rideal 反应机制,促使氯离子被氧化为游离氯。这条独特的路径使得游离氯的产量提升了 42.7 倍,最终令卡马西平的降解效率比无  $\gamma-Al_2O_3$  存在的体系提高了 145.9 倍。此外,该催化体系显示出较高的氧化剂利用效率,在实际水样中性能稳定,在连续运行的固定床实验中,经过超过 1206 个床体积后,对卡马西平的去除率仍能保持在 90% 以上。这些优异特性表明, $\gamma-Al_2O_3$  是一种具有广阔应用前景的可持续型水处理纳米材料。

### 3.3 多功能协同作用机制

构建各类先进复合材料,利用其不同组分间的协同效应,是提升水处理效能的有效策略。香港大学陈国华团队<sup>[15]</sup>研发了一种融合纳米吸附与磁分离技术的新方法。他们制备的  $Fe_3O_4@Al_2O_3$  核壳材料中,外层的氧化铝壳通过配体交换捕获污染物(如六价铬),并将其转移至内部的四氧化三铁核表面;随后,Fe(II) 将六价铬还原为毒性较低的三价铬,同时氧化铝壳层对还原产物进行吸附固定。与现有技术相比,此方法具备占地小、成本低、操作简便及环境友好等优势。整个过程串联了“吸附—传递—还原—固定”多个步骤,充分体现了复合结构设计在处理复杂污染物净化链条方面的显著优势。

#### 四、工程化应用的核心挑战与应对策略

尽管实验室研究取得了丰硕成果,但 AA 基材料走向大规模地下水修复工程结果转化的过程中仍面临一系列严峻挑战。

##### 4.1 长效稳定性与动态竞争吸附

在地下水长期的渗透环境中,活性氧化铝基材料将面临复杂的理化条件,例如 pH 值持续变化、离子强度波动以及多种离子共存等。钙、镁等硬度离子可能会导致其表面活性位点失活;而硅酸根、磷酸根等阴离子则会与目标污染物产生竞争吸附。实验室规模的小试实验难以准确模拟这种长期、动态的真实场景。因此,有必要在真实地下水条件下,开展长达数百至数千床体积的连续动态柱实验,系统性考察材料性能的衰减模式。唯有依据此类实验获得的结论,才能更有效地指导材料抗干扰能力的优化设计。

##### 4.2 绿色高效再生

目前,吸附剂的再生方法主要分为化学再生、热再生、微生物再生和电化学再生等<sup>[16][17]</sup>。化学再生(常用 NaOH 或  $Al_2(SO_4)_3$  溶液)会产生高盐、高污染物浓度的废液,造成水体环境的二次污染及运行成本的上升。因此,减少化学药剂的使用就变得尤为重要,应更多的使用微生物再生以及电化学再生等方式替代化学再生。且不同的再生方式均有其自身的局限性。目前,还没有一种方式能够长久的保持良好的吸附效率及吸附质量。同时,也应根据各类先进复合材料特点的实际情况,相对应匹配适合的再生方式。

##### 4.3 模块化工艺集成与系统优化

未来的地下水处理环节中,使用单一材料或技术应用难以解决所有的污染场景。可以将高性能活性氧化铝基材料同其他先进技术相串联,形成多链条处理单元,通过流程化组合工艺,来降解地下水中超标的各项污染指标,并对污染物进行全方位的阻断。上述这些功能的实现,不仅要求活性氧化铝基材料要有优越的性能,还必须兼具良好的化学匹配度,才能真正实现流程化组合工艺。

#### 五、结论与展望

活性氧化铝基材料在地下水修复领域的研究,已从早期的经验式改性,迈入以功能为导向、多尺度协同设计的崭新阶段。未来的研究应更加注重问题导向和系统思维。

##### 5.1 加快建立复合污染体系协同处理模式

针对地下水中多种污染物共存的复杂情景,应突破单一吸附/催化功能的局限,构建兼具吸附、催化降解、离子交换及生物协同等多功能耦合的活性氧化铝复合材料。重点研究材料表面活性位点的空间配置与功能协同机制,实现对污染物上的高效协同处理。

##### 5.2 实现交叉学科方法融合

通过将市政工程,环境工程,材料科学,水文地质以及计算机基础等多学科进行交叉融合,利用高通量筛选,机器学习等现代化科学手段加速进行新型材料的设计与性能分析,实现从理论研究到材料设计至最终项目落地的完美科研闭环。

通过分析可以得知,活性氧化铝基材料有望发展成为新一代地下水修复技术体系中的核心介质,并依次为基础,衍生出一系列协同污水处理体系,助力我国地下水安全与水资源可持续利用稳步向前发展。

#### 参考文献:

- [1] Zhang Y, Zhao Y, Wu Y, Liu Y, Deng Y, Li R, Liu Y, Liu Z, Xiao H, Xiong R. . A biomass-derived Schiff base material composited with polylactic acid nanofiber membrane as selective fluorescent 'turn off/on' platform for Pb<sup>2+</sup> quantitative detection and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 214: 414-425
- [2] Qu Q, Zhang X, Muhire J, Yang A, Xie M, Xiong R, Cheng W, Pei D, Huang C. Biomimetic triggered release from hydroxyethyl cellulose@Prussian blue microparticles for tri-modality biofilm removal. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2024, 244: 114184
- [3] Jiang S, Fang J, Liu H, Tang X, Zhu H, Zong E, Cai Y, Zhao Z, Guo J, Liu Y. Bioelectricity-driven, sulfurized Fe species anode in situ generate sulfate radicals from sulfates in antibiotic wastewater for enhanced ciprofloxacin hydrochloride removal: performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 502: 157745

- [4] Li M , Bai L , Jiang S , Sillanpää M , Huang Y , Liu Y . Electrocatalytic transformation of oxygen to hydroxyl radicals via three-electron pathway using nitrogen-doped carbon nanotube-encapsulated nickel nanocatalysts for effective organic decontamination. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 452: 131352
- [5] Fan Q , Lu T , Deng Y , Zhang Y , Ma W , Xiong R , Huang C . Bio-based materials with special wettability for oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121445
- [6] Lu T , Cao W , Liang H , Deng Y , Zhang Y , Zhu M , Ma W , Xiong R , Huang C . Blow-spun nanofibrous membrane for simultaneous treatment of emulsified oil/water mixtures, dyes, and bacteria. *Langmuir*, 2022, 38(50): 15729–15739
- [7] Liu Q , Zhou Y , Lu J , Zhou Y . Novel cyclodextrin-based adsorbents for removing pollutants from wastewater: a critical review. *Chemosphere*, 2020, 241: 125043
- [8] Rashid R , Shafiq I , Akhter P , Iqbal M J , Hussain M . A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(8): 9050–9066
- [9] Chai W S , Cheun J Y , Kumar P S , Mubashir M , Majeed Z , Banat F , Ho S H , Show P L . A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 296: 126589
- [10] Gupta A , Sharma V , Mishra P K , Ekielski A . A review on polyacrylonitrile as an effective and economic constituent of adsorbents for wastewater treatment. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 2022, 27(24): 8689
- [11] Wang X , Zhu H , Sun T , Liu Y , Han T , Lu J , Dai H , Zhai L . Synthesis and study of an efficient metal-organic framework adsorbent (MIL-96(Al)) for fluoride removal from water. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 2019(1): 1–13
- [12] Debroy M , Dolai M K , Sahoo T P , Dasgupta S , Gagrai M K . Synthesis of rare earth metal oxide nanoparticle for simultaneous removal of fluoride and As(III) from aqueous solution. *Groundwater for Sustainable Development*, 2021, 12: 100512
- [13] Yiting C , Xiuling Y , Gaigai D , et al. Advanced metal-contained composites for fluoride removal from wastewater: mechanism, preparation, properties and applications[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2025, 19(05):
- [14] Li X, Zhang H, Liu J, et al. Revealing the overlooked catalytic ability of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: efficient activation of peroxymonosulfate for enhanced water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(50): 22466-2
- [15] Hu J, Chen G H, Lo I M C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles [J]. *Water Research*, 2005, 39(18): 4528-4536.
- [16] 崔瑞林, 单斌, 谭伟强, 等. 改性秸秆在染料废水处理中的应用研究进展[J]. *青岛理工大学学报*, 2021, 42(01): 134–142.
- [17] 任冬梅, 孙叔阳. 印染废水吸附剂再生处理的研究进展[J]. *工业催化*, 2025, 33(05): 40–49.

# Functional Design and Engineering Application Challenges of Activated Alumina-Based Materials in Groundwater Remediation

BI Dongfang

*(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning 110870, China)*

**Abstract:** Currently, groundwater in China faces significant challenges from heavy metals such as fluorine and arsenic, as well as various emerging organic pollutants. Activated alumina-based materials are evolving from traditional single adsorption functions toward multifunctional composite environmental material systems. From the dual perspectives of practical application and environmental impact, this article briefly reviews recent advances in the functional design and engineering application challenges of activated alumina-based materials in groundwater remediation. Through methods such as surface functionalization, multi-scale structural compositing, and interfacial reaction modulation, activated alumina-based materials can achieve selective treatment and degradation of specific contaminants in groundwater. Concurrently, challenges related to long-term stability, regenerability, and compatibility with multi-technology coupling under dynamic hydrogeological conditions must be addressed. By analyzing experimental approaches such as metal/non-metal modification and organic-inorganic hybridization, which enhance the adsorption and catalytic functions of materials, this article explores novel non-radical catalytic pathways based on Lewis acid sites. Through a multidimensional integration of materials, interfaces, processes, and systems, future research directions and principles for practical engineering application design are proposed, providing theoretical references for the advancement of groundwater remediation technologies.

**Keywords:** Activated alumina; Groundwater remediation; Adsorption-catalysis integration; Material design; Engineering application