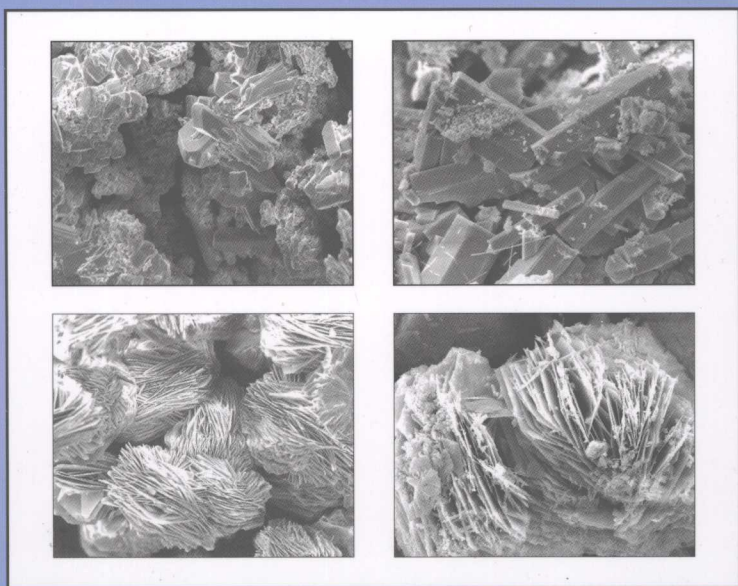


砷的环境化学作用 过程研究

张学洪 朱义年 刘辉利 著

GH



科学出版社

砷的环境化学作用过程研究

张学洪 朱义年 刘辉利 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是作者在大量实验研究的基础上撰写而成的。全书共分三篇,第一篇是含砷废水处理与砷的测定方法研究,利用石墨炉原子吸收光谱法和流动注射氢化物发生-原子吸收光谱法检测水中的微量砷,获得了较好的精密度和准确度;第二篇是砷的吸附作用研究,探讨了氢氧化铁、氢氧化铝、二氧化锰和复合铁铝氢氧化物等几种吸附剂在不同条件下对砷的去除机理;第三篇是砷的沉淀作用研究,通过混合沉淀和溶解两个方面的实验,分析了砷酸铁、砷酸钙、砷酸钡、砷酸铅和砷酸铜的稳定性和溶解度,并计算了它们的溶度积和生成的吉布斯自由能。

本书可供环境、地学、化学等学科的科学工作者及相关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

砷的环境化学作用过程研究/张学洪,朱义年,刘辉利著. —北京:科学出版社,2009

ISBN 978-7-03-023798-9

I. 砷… II. ①张…②朱…③刘… III. 砷-环境化学-作用-研究
IV. O613.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 206331 号

责任编辑:刘宝莉 / 责任校对:邹慧卿
责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 3 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2009 年 3 月第一次印刷 印张:13 1/2

印数:1—2 000

字数:256 000

定价:50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈双青〉)

前 言

砷位于元素周期表的第四周期 VA 族,相对原子质量为 74.921。砷具有毒性,最近的研究表明,砷还具有致癌性。环境中的砷可通过多种途径进入生物体,对人类、动物和植物具有潜在的危险性。长期饮用含砷的水可导致慢性砷中毒,如智利、阿根廷、墨西哥、印度、泰国等供水中, $[\text{As}] > 50 \mu\text{g/L}$ 的人群中都有慢性砷中毒的记载;在我国台湾、内蒙古、新疆等地也已出现过地方性砷中毒患者。不同的国家和地区,饮用水中砷的限值不同,若按照世界卫生组织《饮水水质标准》中砷的限值 0.01mg/L ,则我国饮用 $[\text{As}] > 0.01 \text{mg/L}$ 水的人数将达到数千万人,全国大约有 1460 万人受到来自饮水砷 ($> 0.030 \text{mg/L}$) 的影响。砷在环境中的污染问题已引起越来越多的人的关注。世界卫生组织以及国际癌症研究机构都将砷列为人类的致癌剂,在 USEPA 列表中砷也被认为是 1 号毒素。

环境中的砷可来自自然界中含砷矿物[如毒砂(FeAsS)、雄黄(AsS)和雌黄(As_2S_3)等]的风化。人类的生产活动,如化工、矿山开采、冶金、发电、造纸、木材加工和电子等工业“三废”的排放以及含砷的杀虫剂、除草剂和杀菌剂的残留也是环境中砷的主要来源。进入环境中的可溶性的砷可与土壤、地下水中的 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 等阳离子在氧化条件下发生沉淀反应,形成相对难溶解的砷酸盐和亚砷酸盐;溶解态的砷也通常被吸附在氢氧化铁、土壤与黏土的颗粒上;微生物还能将可溶性的砷转化为有机砷,如甲基砷酸和二甲基砷酸等。所有这些沉淀-溶解、吸附-解吸、生物富集-转化反应控制着砷在环境中的迁移转化。

为了控制砷污染,人们开发了许多技术来降低和控制环境中砷的含量。使用细粒物质(Fe 、 Al 、 Mn 的氢氧化物和黏土矿物等)的吸附是工业废水除砷的有效方法之一,目前常用的与吸附作用有关的除砷方法有铁盐混凝法、曝气-铁盐混凝法、粉煤灰除砷法等。这些工作主要集中于研究各种土壤、吸附剂对砷酸盐的吸附特征和对砷去除程度的描述,对吸附机理的研究相对较少。国外在继续研究土壤、湖泊沉积物等对砷的吸附作用的同时,逐渐转向研究纯相物质对砷的吸附作用机理、土壤中砷的解吸与活化迁移(remobilization)以及土壤中的砷污染与修复(remediation)等。在砷与吸附作用关系的研究方面,国内与国外无论在理论上还是在实践上还存在明显的差距。目前常用的另一除砷技术是使用难溶含砷化合物[砷酸钙、砷酸铁、硫化铁(指砷黄铁矿)、砷灰石($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$)和砷铅石($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$)]的沉淀析出除砷。无机砷化物的难溶性是大多数金属矿开采冶炼和化工生产过程中废水除砷的基础,同时这些难溶产物也通常是最终的处置物,所以砷酸盐在环境中的稳定性就显得更为重要。为了能更加安全地处置含砷废弃物并有效地控制砷在天然水中的含量,就必须准确地知道砷及砷化物,特别是砷酸盐及其矿物在各种环境

条件下的稳定性与溶解度。但是到目前为止,国内外在这方面所做的工作非常少,并且已有的结果相差很大。例如,臭葱石($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶度积为 $10^{-19.86}$ (Chukhlantsev, 1956a)、 $10^{-21.1}$ (Nishimura and Tozawa, 1978)、 $10^{-20.46}$ (Makhmetov et al., 1981)、 $10^{-21.7}$ (Dove and Rimstidt, 1985)、 $10^{-22.3}$ (Robins, 1987)、 $10^{-24.60}$ (Krause and Ettel, 1988),大小相差达 5 个数量级。另外, $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ 溶度积为 10^{-21} (Frankenthal, 1963)、 10^{-41} (Gorkhova et al., 1974); $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ 溶度积为 $10^{-48.77}$ (Chukhlantsev, 1956a)、 $10^{-16.58}$ (Robins, 1985)、 $10^{-21.62}$ (Essington, 1988)、 $10^{-21.57}$ (Davis, 2000); BaHAsO_4 溶度积为 $10^{-4.70}$ (Robins, 1985)、 $10^{-24.64}$ (Essington, 1988)、 $10^{-3.86}$ (Davis, 2000)。同时,在含砷废水的化学固定过程中,随着 Fe/As、Ca/As 等比例以及反应环境,特别是 pH 的变化,所形成的砷酸盐的类型也各不相同。例如,在含砷废水中加入石灰,可能形成多种砷酸盐: $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ (arsenate-apatite)、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \frac{11}{3}\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \frac{17}{4}\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ferrarisite)、 $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (guerinite)、 $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。这些在特定条件下形成的砷酸钙盐在水环境中的稳定性与溶解度随着 pH 的变化会发生强烈的变化。所以,进一步详细地研究各种砷酸盐形成的条件(如 pH、 E_h 等),对于含砷废弃物的最终处置场所与方法的选择,避免砷被天然水体浸取出来具有实际的指导意义。

本书针对目前国内外在砷污染控制技术方面面临的问题,从吸附作用和沉淀作用两方面入手,首先研究了几种 Fe、Al、Mn 吸附剂在不同砷初始浓度和不同 pH 条件下对砷吸附作用的影响,并用饱和吸附量及吸附反应机理来阐明吸附剂对砷的作用机制,确定在不同条件下吸附剂对砷的吸附效果及吸附的稳定性,并由此分析被吸附的砷在地表水和地下水环境下的长期稳定性;通过几种砷酸盐(Fe、Ca、Ba 等)的沉淀-溶解作用,研究了其形成的条件及稳定存在的 pH 范围,确定了各种类型砷酸盐的溶度积和形成的自由能;分析砷酸盐化合物特别是其固溶体在地表水环境下的长期稳定性以及水中 CO_2 等组分对这一稳定性的可能影响,对含砷废弃物的最终处置场所与方法的选择,避免砷被天然水体浸取出来具有实际的指导意义。

本书是在国家自然科学基金(No. 40263001, No. 40773059)、教育部科学技术研究重点项目(教技司[2003]77-03102)、教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2003]14 号)和广西高校百名中青年学科带头人资助计划(桂教人[2003]97 号)等课题研究成果的基础上,进行提炼、总结与集成撰写而成的。刘海玲教授、陈余道教授、解庆林教授、王敦球教授、梁美娜高级实验师、张华讲师、梁延鹏助理实验师、卢洁硕士和王丹硕士等参与完成了本书,在此一并致谢。

限于作者水平,书中难免存在不足之处,敬请读者批评指正。

张学洪

2008 年 12 月于桂林

目 录

前言

第一篇 含砷废水处理与砷的测定方法研究

第一章 含砷废水处理方法	3
1.1 沉淀法	3
1.2 吸附法	4
1.3 氧化法	5
1.4 离子交换法	6
1.5 生化法	6
1.6 其他方法	7
第二章 石墨炉原子吸收光谱法测定水中微量砷	8
2.1 实验部分	8
2.1.1 主要试剂	8
2.1.2 主要仪器	8
2.1.3 标准系列的配制	9
2.1.4 测定条件	9
2.2 结果与讨论	9
2.2.1 基体改进剂的影响	9
2.2.2 基体改进剂量的选择	10
2.2.3 酸度的影响	10
2.2.4 灰化温度和原子化温度的选择	10
2.2.5 基体改进剂的选择	11
2.2.6 标准曲线的绘制	12
2.2.7 精密度	12
2.2.8 回收率	13
2.3 本章小结	13
第三章 流动注射氢化物发生-原子吸收光谱法测定水中的微量砷	14
3.1 实验部分	14
3.1.1 主要试剂	14

3.1.2 主要仪器	14
3.1.3 溶液的配制	15
3.1.4 仪器的条件	15
3.1.5 水样的测定	15
3.2 结果与讨论	15
3.2.1 还原剂浓度的选择	15
3.2.2 载液酸度的选择	16
3.2.3 载气流速的选择	16
3.2.4 预还原体系及浓度的选择	17
3.2.5 工作曲线的绘制	18
3.2.6 方法的可靠性	18
3.3 本章小结	19

第二篇 砷的吸附作用研究

第四章 砷吸附作用研究进展	23
4.1 国内对砷吸附作用的研究	23
4.1.1 等温吸附方程的拟合	23
4.1.2 化学动力学方程的拟合	24
4.1.3 影响吸附作用的因素	24
4.2 国外对砷吸附作用的研究	25
4.2.1 铁的氧化物和氢氧化物	25
4.2.2 黏土矿物	27
4.2.3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	28
第五章 氢氧化铁胶体对砷吸附行为的初步研究	29
5.1 实验部分	29
5.1.1 氢氧化铁胶体的制备及表征	29
5.1.2 吸附实验	29
5.2 结果与讨论	30
5.2.1 氢氧化铁胶体的表征	30
5.2.2 pH 对砷吸附的影响	30
5.2.3 铁与砷的物质的量比对吸附的影响	32
5.2.4 吸附等温线	32
5.3 本章小结	34
第六章 氢氧化铁对砷的吸附研究	35

6.1 材料与方法	35
6.1.1 主要试剂	35
6.1.2 主要仪器	35
6.1.3 实验方法	36
6.1.4 分析方法	36
6.2 结果与讨论	36
6.2.1 pH 和初始砷浓度对吸附效率的影响	36
6.2.2 砷初始浓度对吸附平衡时砷浓度的影响	37
6.2.3 吸附等温线	38
6.3 本章小结	41
第七章 纳米氧化铁的制备及其对砷的吸附作用研究	42
7.1 实验部分	42
7.1.1 主要试剂	42
7.1.2 主要仪器	42
7.1.3 纳米氧化铁吸附剂的制备	43
7.1.4 纳米氧化铁对砷的吸附性能实验	43
7.2 结果与讨论	43
7.2.1 纳米氧化铁的性能表征	43
7.2.2 纳米氧化铁对低砷溶液中砷的吸附研究	45
7.2.3 时间对吸附率的影响	45
7.2.4 体系 pH 对纳米氧化铁吸附 As(V) 的影响	46
7.2.5 吸附等温线	46
7.3 本章小结	47
第八章 氢氧化铝对砷的吸附作用研究	48
8.1 实验部分	48
8.1.1 主要试剂	48
8.1.2 主要仪器	48
8.1.3 实验方法	48
8.1.4 砷的分析方法	49
8.2 结果与讨论	49
8.2.1 pH 和初始砷浓度对吸附率的影响	49
8.2.2 砷初始浓度对吸附平衡时砷浓度的影响	50
8.2.3 吸附等温线	51
8.3 本章小结	53
第九章 二氧化锰对水中 As(V) 的吸附作用研究	54

9.1 实验部分	54
9.1.1 主要试剂	54
9.1.2 主要仪器	54
9.1.3 实验方法	54
9.1.4 砷的分析方法	55
9.2 结果与讨论	55
9.2.1 pH 和初始砷浓度对吸附效率的影响	55
9.2.2 砷初始浓度对吸附平衡时砷浓度的影响	56
9.2.3 吸附等温线	56
9.3 本章小结	59
第十章 复合铁铝氢氧化物的制备及其对水中砷(V)的去除	60
10.1 实验部分	61
10.1.1 主要试剂	61
10.1.2 主要仪器	61
10.1.3 复合铁铝氢氧化物吸附剂的制备	61
10.1.4 复合铁铝氢氧化物成分分析和表征	62
10.1.5 复合铁铝氢氧化物对砷的吸附性能实验	62
10.1.6 溶液中砷的测定	62
10.2 结果	63
10.2.1 吸附剂的制备和化学组成	63
10.2.2 吸附剂的结构表征和表面性能	63
10.2.3 部分复合吸附剂的电镜扫描图	64
10.2.4 复合铁铝氢氧化物对砷的吸附性能研究	65
10.3 讨论	67
10.3.1 不同初始 Fe(III)/Al(III)物质的量比对吸附剂化学组成的影响	67
10.3.2 复合物的结构和表面性质	67
10.3.3 静态吸附实验结果分析	69
10.4 本章小结	70
第十一章 复合铁铝氢氧化物对 As(V)的吸附作用	71
11.1 实验部分	71
11.1.1 主要试剂	71
11.1.2 主要仪器	72
11.1.3 复合铁铝氢氧化物吸附剂的制备及性能表征	72
11.1.4 等温吸附实验	72
11.1.5 溶液酸度对吸附 As(V)的影响实验	72

11.1.6 As(V)的解吸实验	73
11.1.7 溶液中砷的测定	73
11.2 结果与讨论	73
11.2.1 复合铁铝氢氧化物吸附剂的成分及性质	73
11.2.2 吸附剂的 Zeta 电位和等电点	74
11.2.3 不同 pH 条件下复合铁铝氢氧化物对砷的吸附特征	75
11.2.4 吸附动力学曲线	76
11.2.5 体系 pH 对复合铁铝氢氧化物吸附 As(V)的影响	76
11.2.6 共存组分及离子强度对吸附 As(V)的影响	78
11.2.7 吸附剂上 As(V)的解吸	79
11.3 本章小结	80

第三篇 砷的沉淀作用研究

第十二章 砷酸铁化合物(臭葱石)的溶解度与稳定性	83
12.1 引言	83
12.2 臭葱石在水中的溶解过程与溶度积	86
12.2.1 溶解平衡时 Fe、As 和砷酸盐	86
12.2.2 溶度积的重新计算	87
12.2.3 一致性溶解与不一致性溶解	88
12.2.4 砷的水文地球化学	90
12.2.5 臭葱石在不同 pH 条件下的溶解反应与溶度积	90
12.3 氢氧化铁对臭葱石在水中溶解的影响	94
12.4 本章小结	96
第十三章 砷酸钙化合物的溶解度与稳定性	97
13.1 引言	97
13.2 实验方法	98
13.2.1 沉淀	98
13.2.2 溶解	98
13.2.3 应用 PHREEQC 程序模拟计算	99
13.3 实验结果	101
13.3.1 XRD 和 SEM 分析	101
13.3.2 沉淀过程中 pH 与 As 浓度的变化	109
13.3.3 pH 对水中砷去除率的影响	110
13.3.4 溶解过程中溶液 As 含量的变化	111

13.3.5	溶度积和生成自由能的计算	112
13.4	讨论	116
13.5	本章小结	118
第十四章	砷酸钡化合物的溶解度与稳定性	120
14.1	引言	120
14.2	实验方法	120
14.2.1	沉淀	120
14.2.2	溶解	121
14.2.3	应用 PHREEQC 程序模拟计算	121
14.3	实验结果	123
14.3.1	XRD 和 SEM 分析	123
14.3.2	沉淀和溶解过程中 pH 与砷含量的变化	127
14.3.3	溶度积和生成吉布斯自由能的计算	130
14.4	本章小结	133
第十五章	砷酸铅化合物的溶解度与稳定性	135
15.1	引言	135
15.2	实验研究内容	137
15.2.1	沉淀实验	137
15.2.2	溶解实验	137
15.2.3	各种砷酸铅盐的溶度积(K_{sp})和形成的吉布斯自由能(ΔG_f°)确定	137
15.3	实验方法	137
15.3.1	混合沉淀实验	137
15.3.2	溶解实验	140
15.4	结果与讨论	141
15.4.1	砷的存在形态与 pH 的关系	141
15.4.2	沉淀实验生成的砷酸铅盐的鉴别	141
15.4.3	铅砷浓度分析	144
15.4.4	砷酸铅化合物溶解实验结果分析	146
15.4.5	砷酸铅盐溶度积计算	150
15.5	本章小结	152
第十六章	砷酸铜化合物的溶解度与稳定性	154
16.1	引言	154
16.2	实验研究内容	155
16.2.1	沉淀实验	155
16.2.2	溶解实验	155

16.2.3 各种砷酸铜盐的溶度积(K_{sp})和生成吉布斯自由能($\Delta G_f^\ominus$)确定	155
16.3 实验方法	155
16.3.1 混合沉淀实验	155
16.3.2 溶解实验	158
16.4 结果与讨论	159
16.4.1 沉淀实验	159
16.4.2 溶解实验	163
16.4.3 砷酸铜盐溶度积计算	169
16.5 本章小结	173
第十七章 CO_2 对砷酸钙稳定性影响的热力学分析	174
17.1 含砷废水中和沉淀过程中形成的砷酸钙的类型	174
17.2 PHREEQC 的应用与热力学参数	175
17.3 结果与讨论	175
17.4 本章小结	178
第十八章 水中除砷过程的模拟方法及其局限性	179
18.1 引言	179
18.2 模拟方法概述	180
18.3 砷形态分布与去除的模拟	181
18.3.1 形态分布	181
18.3.2 沉淀	182
18.3.3 吸附	183
18.3.4 动力学	184
第十九章 含砷污泥制砖的毒性浸出研究	186
19.1 实验方法	186
19.1.1 实验用砖的制备	186
19.1.2 浸出方法	187
19.1.3 仪器与分析方法	187
19.2 结果与讨论	187
19.2.1 浸出液中重金属浓度随时间的变化	187
19.2.2 污泥掺入量对浸出毒性的影响	190
19.2.3 污泥砖浸出的安全性分析	191
19.3 结论	192
参考文献	193
结束语	204

第一篇

含砷废水处理与砷的 测定方法研究

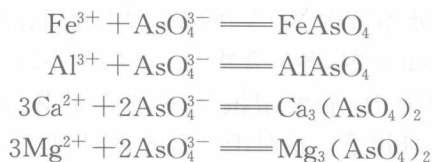
第一章 含砷废水处理方法

由于砷化物具有较大毒性且在工农业生产中应用广泛,砷对环境污染特别是对水质污染问题,已引起全世界环境科学工作者的普遍关注。另外,由于天然砷矿的蕴藏,目前我国某些地区地下水砷本底(背景)含量过高,超过饮水最大允许值,即 $25\sim 50\mu\text{g/L}$,会对居民造成慢性危害。据报道,全世界通过各种途径进入水圈的砷每年约 11 万 t(张晖等,2006)。因此,研究水质除砷技术对含砷废水处理和饮用水净化有着现实意义。

1.1 沉淀法

沉淀法主要是利用外加药剂或能量,与水体中的砷污染物发生化学作用或物理化学作用,形成沉淀或絮凝体砷花从水质中分离出来,从而达到除砷目的。该方法主要包括热沉淀法、共沉淀法、沉淀絮凝-上浮法等(梁慧锋等,2005)。

自然条件下堆放时较稳定的砷化合物有酸式或碱式金属亚砷酸盐和砷酸盐,包括常见的亚砷酸钙、砷酸钙、砷酸铁等。可溶性的砷能够与许多金属离子形成此类难溶化合物,如(冯德福,2000):



利用这一特性,沉淀法常以钙、铁、镁、铝盐及硫化物等作沉淀剂,再经过滤即可除去液相中的砷(杨洁等,2003)。

在沉淀除砷法中,应用最早、最广泛的沉淀剂是硫酸铁或硫酸铝。在合适的工艺条件下,投加适当比例的铁或铝离子与砷酸根和亚砷酸根形成沉淀或稳定的沉淀络合物,过滤使砷去除。同时在 pH 较高时铁离子还会产生大量的氢氧化铁胶体,这种胶体具有较大的比表面和较高的吸附能力,能和砷酸根发生吸附共沉淀,使砷的去除率明显提高(冯克亮,1994)。

直接采用石灰乳除砷是一种既简便又便宜的方法。在含砷的废水中加入石灰,使砷的可溶性化合物转变为难溶的砷酸盐或偏亚砷酸盐,沉淀分离即可除去废水中的砷。例如(邹图德,2000;项敏,1994):





目前,大多数企业含砷废水的处理多采用化学沉淀法,而且往往是2~3种沉淀剂同时使用或分段使用。例如,石灰-铝盐、石灰-镁盐、硫酸亚铁-苏打等组合絮凝剂都能获得良好的脱砷效果。多种絮凝剂混合处理方案最有效的是氢氧化钙和氯化铁混合使用,其除砷效率可达99%(杨力,1999)。化学沉淀法工艺简单,投资低,但是需要大量的化合物,而且在最终产物的处理上有很大的局限性。产生的大量含砷和多种金属的废渣无法利用,长期堆积则容易造成二次污染(杨洁等,2003)。

1.2 吸 附 法

吸附法是一种简单易行的废水处理技术,一般适合处理量大、浓度较低的水处理体系。该方法是以具有高比表面积的不溶性固体材料作吸附剂,通过物理吸附作用、化学吸附作用或离子交换作用等机制将水中的砷污染物固定在固体材料的表面,从而达到除砷的目的(梁慧锋等,2005)。

用吸附法来处理含砷废水,可将废水中的砷浓度降到最低水平而不增加盐浓度。可用的吸附剂有活性铝、活性铝土矿、活性炭、飞灰、中国黏土、赤铁矿、长石、硅灰石等。砷的吸附量与所用吸附剂的表面积有关,吸附剂表面积越大,吸附能力越强。同时,吸附量与吸附条件(如溶液的pH、温度、吸附时间和砷浓度等)有关。梁美娜等的研究表明,采用固定pH,改变Fe(III)/Al(III)值的方法制备出的9种复合铁铝氢氧化物,对水溶液中As(V)的吸附去除性能很好。在As(V)初始浓度为2mg/L、pH为5.0~9.0时,各复合物对砷的吸附率均大于99.5%,远高于铁或铝的氢氧化物的吸附能力,能使溶液中的砷含量降到世界卫生组织限制的0.01mg/L的饮用水标准以下。相对于已有的吸附剂,复合物对As(V)有较大的吸附容量(梁美娜等,2006)。赵素莲等研究了一种新型球状载铁(III)-配位体交换棉纤维吸附剂[Fe(III)-LECCA]对饮用水中As(V)进行去除,实验表明吸附剂具有较高的洗脱效率,吸附性能稳定。对于地下水中的As(III),可以用加氯等试剂氧化成砷(V),利用Fe(III)-LECCA加以去除。新型Fe(III)-LECCA能够满足实际家庭饮水需要,具有较好的实际应用前景(赵雅萍等,2003b)。大多数吸附剂对As(V)有很高的吸附选择性,但是对As(III)的吸附效果很有限。Gupta等在1977年的实验表明砷酸和亚砷酸在pH为4~7吸附率较佳,而且As(III)转化为As(V)能提高吸附率。Mastis等用赤铁矿吸附As(V)。Maeda等用经Fe(OH)₃充填处理过的珊瑚作为吸附剂,利用珊瑚本身的缓冲作用,实现了在pH3~10对As(III)和As(V)的同步分离。此吸附剂对As(III)的吸附作用与对As(V)的吸附作用相当。有人也曾用担载铝的火山灰作吸附剂,对As(V)、磷酸盐以及氟化物

进行有效吸附。Driehaus 等将颗粒状的三价铁的氢氧化物填入固定床反应器,此颗粒状的吸附剂能像活性铝一样方便地填入反应器。研究发现,Fe(III)对砷的吸附效率要高于 Al(III)。也有研究者从事新型吸附剂的开发,日本的 Tokunaga 等的研究表明,稀有元素镧和钇也可作为有效的吸附剂。Wasay 用镧浸渍处理二氧化硅凝胶作吸附剂,处理初始物质的量浓度分别为 0.55mmol/L 和 0.2mmol/L 的含砷溶液,在 pH 中性条件下砷去除率可达到 99.9%(杨洁等,2003)。

吸附法的优点是将废水中的有害物去除,而不增加水体的盐度,是高砷废水二次处理常用的方法。缺点是吸附剂与砷的化合物之间有较强的吸附作用,这往往使吸附剂的再生、回收和再利用存在一定的难度。另外,在废水处理时还要考虑到共存离子的竞争作用。例如,当溶液中存在磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐、氟化物等物质时,这些物质容易与砷竞争吸附位点,导致吸附效果降低。因此,在处理之前需要将这些物质除去,增加处理步骤。

1.3 氧化法

研究表明,三价砷的毒性高出五价砷 60 倍。各种形态砷化物毒性为 $\text{AsH}_3 > \text{As(III)} > \text{As(V)} > \text{甲基砷(MMA)} > \text{二甲基砷(DMA)}$, As(III) 的去除远比 As(V) 困难。许多试剂对五价砷有较好去除作用,但对三价砷去除作用较差。例如,50mg/L 的 FeCl_3 对 As(V) 的去除率可达 95% 以上,但对 As(III) 去除率为 50%~60%,而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对 As(III) 的去除率极低(李树猷等,1990)。所以通常用氧化剂将其氧化为五价砷,然后去除(梁慧锋等,2005)。

常用的氧化剂[如游离氯、次氯酸盐、臭氧、高锰酸盐和 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ (Fenton 试剂)]都是有效的化学氧化剂。在混凝沉淀除砷过程中最可行的氧化剂是高锰酸盐和 Fenton 试剂。但在饮用水中为尽量限制化学药品的使用,避免氧化剂的残留或在氧化过程中产生副产物,氧成为饮水除砷过程中首选的氧化剂。但溶解氧的氧化动力学很慢,需要合适的催化剂来促使反应的进行。

Driehaus 等用 MnO_2 作为氧化剂,对 As(III) 进行氧化。 MnO_2 在环境中具有相当强的氧化性,并且能控制自然界以及人体内铁、钴、铬和砷的移动性及其毒性。As(III) 与 Mn(III)、Mn(IV) 在 pH 为 7 的时候的氧化还原反应式如下:



Pettine 等(1999)用 H_2O_2 作为 As(III) 的氧化剂,发现在 pH 为 7.5~10.3 时,氧化率随着 pH 的升高而增大。As(III) 和 H_2O_2 的反应式如下:

