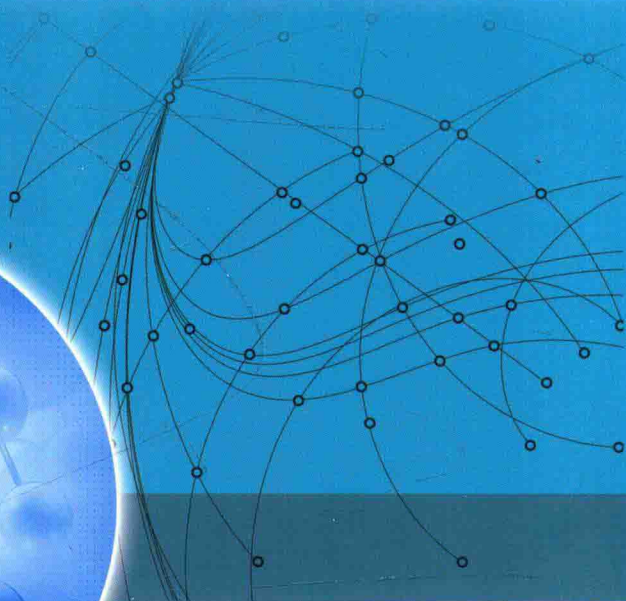
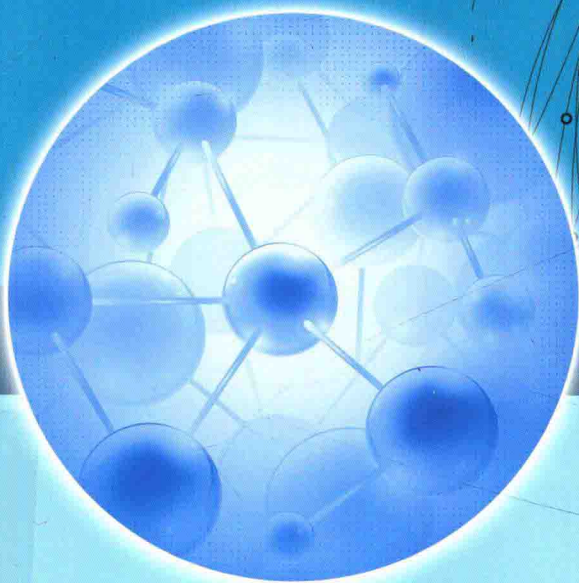


Arsenic In-situ Remediation Technology and Application
in Underground Aquifers of Shanyin Region

山阴地区地下含水层 中砷的原位修复技术与应用



邓天天 著



黄河水利出版社

山阴地区地下含水层中砷的 原位修复技术与应用

邓天天 著



黄河水利出版社

· 郑州 ·

内 容 提 要

原生高砷地下水的存在是当今社会面临的最为严重的地质环境问题之一,也是环境科学界研究的热点。以往地下水中砷的去除都集中使用异位抽出处理的方法,但该技术自身存在操作复杂、运行难度大和维护费用昂贵等问题,因而并不能得到推广,受高砷水威胁的人群依然众多。和异位修复法相比,原位修复技术不但费用相对节省,而且能最大程度地减少污染物的暴露和对土壤环境的扰动,是一种极有发展前景的地下水修复技术,也逐渐成为高砷地下水处理的方向之一。本书以浅层地下水中砷含量较高的大同盆地山阴地区作为研究对象,在对区域水文地球化学调查研究的基础上,对不同形态的砷在四种典型沉积物表面的吸附行为和影响因素做了相关分析,介绍了研究区内高砷地下水的形成机制,迁移与富集规律及直接注入 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{O}_2 - \text{Fe}(\text{II})$ 协同作用两种模式对含水层中砷的原位修复技术与实际应用。

本书为研究地下水中砷的原位修复技术相关科研人员提供了基础性理论数据参考和借鉴。

图书在版编目(CIP)数据

山阴地区地下含水层中砷的原位修复技术与应用/邓天天著. —郑州:黄河水利出版社,2018.6
ISBN 978-7-5509-2061-3

I. ①山… II. ①邓… III. ①砷-地下水污染-污染防治-研究-山阴县 IV. ①X523

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 142126 号

策划编辑:湛莉 电话:0371-66025355 E-mail:113792756@qq.com

出版社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市顺河路黄委会综合楼 14 层 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371-66026940、66020550、66028024、66022620(传真)

E-mail:hhslebs@126.com

承印单位:河南瑞之光印刷股份有限公司

开本:787 mm × 1 092 mm 1/16

印张:8.75

字数:213 千字

版次:2018 年 6 月第 1 版

印数:1—1 000

印次:2018 年 6 月第 1 次印刷

定价:32.00 元

前言

地带性砷中毒主要指的是特定地区的居民由于自然地质原因而摄入过量的砷化物所引起的地方病,主要特征表现为空间分布上的群集性和时间延续上的累积性。美国环境总署及疾病控制中心(CDC)将砷列为环境 A 类致癌物质,但砷的含量标准却因实际原因而存在一定的地域性的差异,世界卫生组织及美国环境保护协会都将饮用水中砷物质含量标准定为 $10\text{ }\mu\text{g/L}$,若按此标准计算,我国饮用地下水超过该标准的人口预计达数千万。

自 20 世纪 80 年代国外开展地下水污染治理至今,地下水污染修复技术在大量的实践中得以不断改进和创新。较典型的地下水污染修复技术主要有异位修复(Ex-situ)、原位修复(In-situ)和监测自然衰减修复(Monitored Natural Attenuation)等技术。近年来,地下水污染原位修复技术因其经济费用相对低廉、环境扰动小等优点而逐渐成为一种具有发展前景的有效的地下水修复技术,但这种技术应用对于高砷地下水的修复则相对较少。由于地下水系统本身的复杂性,其相关大量研究也仅停留在理想的实验室模式之上。向浅层地下含水层注入铁盐,有助于增加地下介质中铁的氧化物(注入氧气使地下介质中二价铁离子转化为三价铁,同样具有增加铁的氧化物的作用),对于铁质含量较少的含水层将得到修复,使砷固定性增加。因此,若能增强地下水氧化环境,改变砷的存在形式,增加地下介质铁的氧化物含量,就可以从根本上修复高砷地下含水层,使砷固定于地下介质中不能随水发生迁移。本书主要以大同盆地山阴地区作为研究区域,在对前人研究结果总结借鉴的基础上,通过对该地区开展相关的水文地质调查,结合研究区高砷地下水和沉积物的特征,介绍含水层内各化学组分的空间分布规律及相关地球化学过程;从区域地质构造等方面阐述该研究区高砷地下水的成因和来源。通过对比分析直接注入 Fe(III) 和 $\text{O}_2 - \text{Fe(II)}$ 协同作用两种模式下铁盐对地下水氧化还原环境的改善、地下含水层介质表面铁氧化物含量的增加与砷价态及含量的变化,阐明了铁盐对含水层中砷的稳定化技术效果,为今后大规模原位固砷技术的相关科研人员提供了一定的基础关键性参数及应用指导。

本书共分为 7 章。第 1 章介绍高砷地下水处理技术的研究基础,第 2 章介绍山阴地区水文地质概况,第 3 章介绍山阴地区沉积物对地下水中砷的吸附特性,第 4 章介绍铁元素在含水层中的迁移转化规律,第 5 章介绍不同形态铁对砷的固定化效果及影响因素,第 6 章介绍含水层中砷的稳定化环境研究,第 7 章介绍山阴地区高砷地下水处理技术应用与发展趋势。

本书内容包含本人在中国地质大学(武汉)(2007—2012 年)攻读硕士与博士学位期间的部分研究成果,感谢李义连老师、韩鸿印老师、王焰新老师、祁士华老师、陈华清老师、房琦老师、杨国栋老师等专家学者在不同时间阶段对我的教导和帮助,感谢宁宇、陈华清、梁艳

燕、武荣华等博士、硕士研究生的贡献。

由于本人水平和精力所限,书中不足之处在所难免,恳请读者不吝指教。

作 者
2018 年 2 月

目 录

第 1 章 高砷地下水处理技术的研究基础	(1)
1.1 砷的基本性质与污染现状	(1)
1.2 高砷地下水的来源与成因	(2)
1.3 砷的地下水环境条件	(3)
1.4 富砷水处理技术和方法	(5)
1.5 砷的氧化技术研究进展	(6)
1.6 铁盐对砷的稳定化研究进展	(9)
1.7 高砷地下水的原位稳定化技术发展	(10)
第 2 章 山阴地区水文地质概况	(13)
2.1 区域自然地理条件	(13)
2.2 区域地质概况	(15)
2.3 水文地质条件	(18)
2.4 区域水文地球化学	(20)
2.5 大同盆地高砷地下水成因分析	(28)
第 3 章 山阴地区沉积物对地下水中砷的吸附特性	(30)
3.1 研究区沉积物特性及其矿物化学成分分析	(30)
3.2 不同地层沉积物对砷的吸附特性	(34)
3.3 环境因素对沉积物吸附砷的影响	(47)
3.4 山阴地区高砷水形成机制	(53)
3.5 研究总结	(55)
第 4 章 铁元素在含水层中的迁移转化规律	(57)
4.1 铁的水文地球化学	(57)
4.2 不同含水层介质对铁的等温平衡吸附	(60)
4.3 铁元素在地下含水介质中的迁移行为	(64)
4.4 铁元素在砂质含水层介质中的迁移转化规律	(67)
4.5 铁元素在砂质含水层迁移过程中的相态变化	(72)
4.6 铁盐在砂质含水介质中的沉积特征	(73)
4.7 铁盐的聚沉与迁移特征	(76)
4.8 研究总结	(77)
第 5 章 不同形态铁对砷的固定化效果及影响因素	(78)
5.1 FeCl_3 对砷的固定化效果研究	(78)
5.2 FeCl_2 与 O_2 共存条件下对砷的固定化效果	(84)
5.3 覆铁砂对砷的稳定化效果	(86)

5.4 本章小结	(100)
第6章 含水层中砷的稳定化环境研究	(101)
6.1 砷在砂质含水层中的物理性迁移	(101)
6.2 砂质含水层中 Fe(Ⅲ)对 As 的固化行为	(102)
6.3 曝气行为对 As 价态的影响	(103)
6.4 Fe(Ⅱ)和 O ₂ 协同作用对 As 含量和价态的影响	(104)
6.5 铁盐固砷行为及机制	(108)
6.6 研究总结	(113)
第7章 山阴地区高砷地下水处理技术应用与发展趋势	(115)
7.1 山阴地区高砷地下水原位稳定化技术应用	(115)
7.2 高砷地下水现场抽出处理技术	(118)
7.3 高砷地下水的原位稳定化关键技术	(123)
7.4 高砷地下水原位处理技术发展趋势	(125)
参考文献	(127)

第1章 高砷地下水处理技术的研究基础

1.1 砷的基本性质与污染现状

砷的原子序数为33,位于第VA族第四周期。因位于典型非金属到金属的过渡区域而被称为类金属元素。砷在地壳中属微量组分,丰度为1.8 ppm($1 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-6}$),平均含量为 5.0×10^{-6} ,排第20位^[1]。单质砷极为少见,大多数砷会以硫化物的形式存在于沉积岩中,尤以页岩和片岩中含量相对较高。自然界中的砷大都以有机或无机砷化合物形式存在,例如难溶于水的氧化物、硫化物等,易溶于水的砷酸盐类等。通常情况下,自然界由于岩石风化和火山爆发产生的砷不会对人类及生态平衡构成威胁。然而,砷在矿业、制造业、化工产业等生产生活领域的广泛使用,使其能够通过各种物理化学过程得以转化并以各种形态存在于环境内。当砷在特定环境介质内含量的累积到一定限度时,便形成了砷污染。长期持续性摄入高砷地下水,会对人体的健康造成一定的危害,其临床医学表现主要为肝脏受损、心脏及神经血管相关发病率增加及手掌角质化等。植物吸收砷后,使水分和营养输送受到阻碍,轻者造成茎叶扭曲、植株萎缩,重者将使作物绝收或死亡。砷在动物和人体内排泄缓慢,常因蓄积而引起慢性中毒。砷可使血管和运动中枢麻痹,还会造成局部糜烂、溃疡和出血。 $\text{As}(\text{III})$ 的毒性远远高于 $\text{As}(\text{V})$ 的毒性,这是由于 $\text{As}(\text{III})$ 可以与蛋白质中的巯基反应。而 $\text{As}(\text{V})$ 在体内毒性较低,只有还原成 $\text{As}(\text{III})$ 后毒性才明显地表现出来。在生物体内无机砷还可能发生甲基化反应,生成毒性更大的三甲基砷。砷转化为三甲基砷的反应也可能在土壤微生物的作用下发生,三甲基砷具有挥发性,在通气条件下也不易被氧化,能在环境中累积,有剧毒。

地带性砷中毒主要指的是特定地区的居民由于自然地质原因而摄入过量的砷化物所引起的地方病,主要特征表现为空间分布上的群集性和时间延续上的累积性。原生地下水砷污染由于影响范围广、受砷暴露的人数多而备受各国政府和环境科学界的关注。较为典型的地方性砷中毒,如阿根廷科尔多瓦地区,其饮用水中砷含量高达 $900 \sim 3400 \mu\text{g/L}$,印度和孟加拉国则由于饮用高砷水而不断引发新的疾病,严重威胁到人类健康。我国的地方性砷中毒事件在20世纪60年代始见于台湾,80年代在新疆准噶尔西南部天山北麓山前冲积平原地区(奎屯地区)也逐渐开始流行,病区从西部的艾比湖延伸至东部的玛纳斯河,之间形成了一条长约250 m的深层地下高砷水带,涉及受害人口约10万。90年代后,陆续在内蒙古自治区和山西省北部发现砷中毒患者,宁夏、吉林、青海等地也被确立为饮水型地方性砷中毒病区^[1]。长期持续性摄入高砷地下水,可对人体的健康造成一定的危害,其临床医学表现主要为肝脏受损,心脏及神经血管相关发病率增加及手掌角质化等。

美国环境总署及疾病控制中心(CDC)将砷列为环境A类致癌物质^[2],但砷的含量标准却因实际原因而存在一定的地域性的差异,世界卫生组织及美国环境保护协会都将饮用水

中砷物质含量标准定为 $10 \mu\text{g/L}$, 若按此标准计算, 我国饮用地下水超过该标准的人口预计达数千万。

1.2 高砷地下水的来源与成因

近年来, 世界各国约 10 万科研人员在从事着有关高砷地下水的来源、形成机制以及其在含水层介质中的迁移转化规律的研究, 以便从根本上解决高砷地下水带来的人类健康问题。但由于问题本身的复杂性和不确定性, 学术界并未达成绝对一致的意见。全面掌握砷在地下水及沉积物环境中的行为特征是研究查清砷在含水层中赋存转化、迁移释放等地球化学行为的关键所在。目前, 研究的热点主要集中在微生物及有机物质对砷在地球化学循环中的作用机制等, 要解决上述问题, 需要进一步对典型高砷地下水地区进行调查并借助先进的分析手段进行微观层面的研究。

原生高砷地下水及其引起的地方性砷中毒, 引起了国际水文地球化学界的广泛关注。孟加拉国和印度的区域性饮用水砷中毒事件成为研究热点以来, 先后有大量文献报道关于高砷含水层中砷的分布、来源和释放机制^[3]。目前, 关于原生高砷地下水成因研究, 主要包括铁的氧化物或氢氧化物还原模式、黄铁矿含砷黄铁矿氧化模式、砷的吸附与解吸附模式及微生物作用模式等。

大量研究表明 As(III) 和 As(V) 能够快速吸附在各种铁铝氢氧化物^[4]、黏土矿物及云母之上^[5]。Fendorf 等利用 EXAFS 对 AsO_4^{3-} 在针铁矿表面上的吸附行为进行了研究, 结果表明, AsO_4^{3-} 在针铁矿表面形成了三种不同结构类型的配合形式: 单齿配合、双齿配合、双齿—双核配合形式^[6]。Waychunas 和 Fuller 等利用 EXAFS, 对 AsO_4^{3-} 在水铁矿表面上的吸附与共沉淀作用从表面结构方面进行了初步研究, 结果表明, AsO_4^{3-} 在水铁矿表面吸附存在内层单齿配合和双齿配合两种形式, 当 As/Fe 摩尔比最小时, 单齿配合所占比例最大^[7]。吸附量随水铁矿的老化结晶而减小, AsO_4^{3-} 在水铁矿表面上的吸附、解吸附符合扩散模式。Van 等的研究结果认为, 水铁矿 ferrihydrite 模型并不能很好地解释砷的来源^[8], 而 Foster 的研究结果则显示砷能够在混合含铁矿物形成的云母覆盖层中发生直接或间接的还原作用^[9]。由于地下水中砷含量较高的含水层与沉积物中铁氧化物的含量之间的相关性并不十分一致, 因此砷的来源依旧是学术界颇具争议性的研究热点之一。

孟加拉国的学者研究认为, 含水层中氧气的进入促使富含砷的黄铁矿氧化或部分氧化是导致沉积物中砷释放并渗透至地下水中的一个重要因素^[10]。此外, 矿业开采及灌溉活动也会加剧含水层沉积物与氧气的接触, 使得部分含砷硫化物矿物氧化释放大量的砷。然而这一说法并未得到学术界的广泛认可。首先, 地下水中较高的砷浓度一般集中在 20 ~ 30 m 甚至更深的层位, 而水位下降则局限于地下 3 ~ 5 m, 这并不足以使得大量的氧气进入高砷含水层。此外, 也有学者认为, 黄铁矿氧化产生的 FeOOH 会对砷产生强烈的吸附作用, 而不是将砷释放到地下水中^[11]。

关于微生物作用引起砷的还原性释放的研究成为近些年来的热点之一^[12]。这个理论最先由 Matisoff 等在 1982 年提出, 用于解释美国 Ohio 州东部的高浓度含砷地下水^[13]。该理论的核心内容是指含水层介质中的有机质在微生物作用下得到还原, 由于铁氧化物得以

还原的主要电子供体来源于沉积物中的有机质,因而这种微生物的还原作用促使原本吸附在 FeOOH 上的砷被解吸而进入地下。Islam 等在研究孟加拉国沉积物中铁矿物和砷的相互关系式则发现,二者之间的吸附过程还受到氧化还原电位和还原性铁氧化物的比表面积等因素的控制^[14]。Mcarthur 等在对恒河三角洲平原地区的砷污染的研究中则发现,地下含水层泥炭沉积物的分布是影响地下水砷污染的主要因素^[15]。这主要源于沉积物中微生物的还原反应导致砷的释放,且释放程度受到微生物降解能力及数量的影响。

1.3 砷的地下水环境条件

在自然条件下,含砷化合物可以通过风化、氧化、还原和溶解等反应,将砷释放到环境中。砷如果进入地下水,可导致地下水砷浓度升高,水质下降。当地下水中砷浓度超过人们的使用标准时,就形成了砷污染。地下水砷的形成、迁移、富集受多种因素的影响。

1.3.1 砷的地下水环境

地下水中砷的富集与迁移受控于污染区域的水文地质条件及地下含水层介质的性质、氧化还原环境、沉积物中有机质及铁锰氧化物含量等^[16]。

1.3.2 气候条件

全球高发砷中毒地带大都处在干旱一半干旱的气候环境中。在这种条件作用下,基岩强烈的风化作用能够加快风化带中的矿物分解速率并缩短相关生物的地球化学循环周期,为砷的富集创造有利条件^[17]。

1.3.3 地质条件

大多数砷污染地区位于盆地中心或三角洲地区,这主要是因为封闭一半封闭的低洼条件下水流交替缓慢,蒸发作用强烈,易形成利于砷富集的还原环境^[18]。较为典型的代表就是孟加拉国高砷地下水区域和我国的内蒙古、山西等地。此外,断裂凹陷的地质构造形成的储水区往往会成为砷的富集场所,例如印度及我国的大同盆地。

1.3.4 含水层介质性质

含水层介质的性质主要包含岩性和化学性质,它们共同构成控制地下水砷形成的基本和主要条件。我国长江中下游江汉平原东部地区地下水砷含量较高的地段含水层大都以粉细砂和含淤泥的砂砾石为主^[19]。三角洲南部地区含水层介质中构成主要矿物成分的菱铁矿和褐铁矿中伴随较高含量的共生砷元素。此外,砷的富集还与含水层介质颗粒物的粒径大小密切相关。一般而言,当颗粒物较为细密时,会导致水流减缓并在低洼地带形成砷聚集。

1.3.5 地下水径流条件

地下水径流条件对砷富集的影响主要体现在平原与山区。在地形坡度较大的山区中,

径流条件较好,水流通畅使得砷迁移性变好因而含量较低;相比之下平原地带则容易成为砷的富集区。

1.3.6 地下水 pH

砷在地下水中主要以砷酸盐或亚砷酸盐的形式存在,它们的解离常数分别为: $pK_1 = 2.3$, $pK_2 = 6.8$, $pK_3 = 11.6$, $pK_1 = 11.2$, $pK_2 = 12.7$ 。pH 条件的改变对于水体中砷的影响受控于含水层介质中能够吸附砷元素的各种铁锰氧化物及部分黏土矿物的零点电荷。偏酸性低 pH 值环境中,铁氧化物对 As(V) 有较好的吸附能力,但 pH 的增大则会造成砷的解吸^[20]。铝氢氧化物对砷的吸附研究结果显示,在由偏酸性到偏碱性的环境条件过渡中,As(III) 受到的影响并不明显,而 As(V) 在其表面的吸附作用主要发生在 pH=7 的中性条件下。此外,pH 的增大会使胶体和高岭石^[21]、蒙脱石^[22] 等黏土矿物带更多的负电荷,降低对以阴离子形式存在的砷酸和亚砷酸的吸附。

1.3.7 氧化还原电位

砷在氧化环境和还原环境中分别以五价形式和三价形式为主。但还原条件下存在的三价砷相对氧化条件下的五价砷化合物具有更活泼的化学性质,由于不带电荷而更容易发生迁移行为^[18]。对于砷含量较低的地下水而言,砷化合物在不同 Eh(氧化还原电位)条件下的溶解度对水体中砷含量的影响并不大,但由于氧化还原条件不仅控制着砷在地下水中的形态、迁移能力及吸附解吸行为,还对含水层介质中铁锰氢氧化物和黏土矿物有明显的调控,因而地下水所处的氧化还原条件也是地方性砷中毒的重要控制元素之一。

1.3.8 地下水中无机组分

一般以阴离子形式存在于天然水体中,因此环境中存在的其他阴离子成分必然会在一定程度上影响或干扰含水介质中砷的吸附作用的发生。常见的无机盐组分,如硝酸根、硫酸根、磷酸根、硅酸根等均对砷在矿物成分上的吸附有一定的抑制作用。例如,Waltham 和 Eick^[23] 等在研究砷在针铁矿上的吸附作用时发现,由于矿物表面的吸附点位竞争及 SiO_4^{4-} 与 AsO_4^{3-} 之间的静电排斥作用,致使硅酸盐存在时砷在针铁矿表面的吸附效率大大降低。此外,由于砷和磷属同族元素,理化性质较为相似,因而成为研究的热点之一^[24]。如果磷酸根进入黏土矿物的吸附表面,则原本吸附在黏土矿物表面的砷酸根或亚砷酸根就会脱离下来进入地下水中,因而地下水中砷含量与磷酸根含量往往表现出正相关的关系。除上述无机盐组分外,氟离子、钒酸盐与钼酸盐也会与砷化物的吸附产生一定影响,但在低浓度条件下,它们对砷的竞争较弱。相关研究表明,只有在 Mo 的物质的量为砷的 10 倍以上时,砷在蒙脱石、高岭石和伊利石上的吸附才会受到影响^[25]。

1.3.9 地下水中有机组分

在对河套平原地区砷的地球化学研究分析中,汤洁^[26] 等发现,富含腐殖质的沉积还原环境使得砷的价态发生改变并在此富集。王敬华^[27] 等对大同盆地内砷、氟富集机制时也指出,特定有机组分的物理化学性质对地下水中砷的富集起了关键性作用。许多自然界中存

在的有机酸都能对地下水中金属元素的迁移产生促进作用^[11]。这主要是因为有机酸胶体含有较大的比表面积和吸附能力,与许多元素之间可发生水合反应形成水溶性络合物发生迁移。然而,砷在沉积物中的行为会因有机酸的种类和特性而出现差异。Grafe 在比较柠檬酸、富里酸、胡敏酸对砷在针铁矿上吸附行为的影响表明,三种有机质对砷的吸附均具有抑制作用,使砷吸附量降低的程度为:柠檬酸>胡敏酸 $\approx$ 富里酸^[28]。Lei 等和陶玉强等通过 AsO_4^{3-} 在土壤中的吸附行为认为,草酸根、胡敏酸均可通过竞争吸附点位来抑制砷的吸附^[29]。Saada 等研究认为先被吸附在高岭石上的腐殖酸可以为砷提供新的吸附位点,促进高岭石对砷的吸附^[30]。而 Gustafsson 则认为腐殖质通过竞争吸附作用降低土壤对 As(V) 的吸附^[31]。

1.4 富砷水处理技术和方法

目前,关于地表含砷工业废水或尾矿高砷水的处理方法都比较成熟,主要集中在物理法、化学法和生物化学法上^[32]。尽管地表水与地下水的性质存在一定的差异,但我们可以通过对处理方法的总结而获得相关的启示来进一步探索适合于高砷地下水的模式。

1.4.1 化学沉淀与共沉淀法

沉淀法主要是通过氯化铁、氢氧化钙等金属离子沉淀剂与水体中可溶性砷形成难溶化合物后过滤而将砷从液体中去除^[33]。此法因经济成本较低而被大量应用在工业含砷废水中,但其也受到水体酸碱度的影响,且单一形式的沉淀剂往往不能满足出水砷含量的排放标准。

1.4.2 氧化法

As(III) 在 $\text{pH} < 9.5$ 的水体中主要以亚砷酸盐的形式存在,其电中性的状态使得对于 As(V) 的去除效率较高的很多方法都对 As(III) 的处理失效很多。此外, As(III) 的毒性高出 As(V) 近60倍,因此除砷工艺大都通过氧化预处理步骤将 As(III) 转化为 As(V) 再用常规方法将其去除。游离氯、臭氧、过氧化氢^[34]等都可以将 As(III) 氧化为 As(V) ,是有效的化学氧化剂。研究表明,高锰酸盐和Fenton试剂对于用化学沉淀法去除砷的效果较好。国外目前研究了利用溶解氧、高价铁盐、固定床催化氧化等新方法,但国内这些方面的研究工作进展较为缓慢。

1.4.3 离子交换法

离子交换法主要是利用树脂上相同电荷之间的离子脱落与水中的砷进行交换,发生反应。美国Houston大学与Albuquerque市共同研究发现,以聚苯乙烯为原材料做成的强碱性阴离子交换树脂,可以有效去除地下水中的 As(V) ,使之达到地下水标准砷浓度标准,但对 As(III) 的去除能力较差^[35]。国内学者胡天觉等研制的高效吸附螯合离子交换树脂则对 As(III) 有良好的去除效果,且该交换柱经洗涤后还可达到循环利用的目的^[36]。

1.4.4 膜分离法

膜分离法指的是通过膜作为分离介质,利用不同组分在传质过程中的差异性而实现分离、分级、提纯或富集的方法^[37]。它是具有前景的除砷技术之一,由于不需要任何的化学试剂而非常适合于小型水厂以及用水终端。Vrijenhoek 等采用 NF-45 型聚酰胺纳滤膜研究除砷效果时发现当砷浓度为 10~316 $\mu\text{g/L}$ 时,As(V) 的截留率为 60%~90%,而 As(III) 的去除率却远低于 As(V)。研究还发现,随着溶液 pH 的增大,As(V) 的去除率明显提高。这是由于 As(V) 由负一价离子形态转化为负二价,而二价离子的水合离子半径大于一价的离子。另外,温度、操作压力、膜的类型都会对砷的去除率产生影响。

1.4.5 生物法

生物法主要是利用某些微生物或植物对砷的吸收、蓄积和转化能力来降低水体中污染物浓度^[38]。郑凤英等在超富集植物蜈蚣草对水体中砷的吸附行为时发现,经 2 mol/L 的 HCl 洗脱处理后的 50 mg 粉末状蜈蚣草吸附剂,在 20 min 内对 As(III) 的去除效果就达到 86.1%^[39]。Katsoyiannis 等研究发现,在 As(III) 向 As(V) 的氧化转化过程中,铁氧化菌起到了加速作用^[40]。Anderson 从粪产碱杆菌中提纯得到的砷氧化菌既能有效用于浸矿工业提取预处理研究,也能对土壤中砷的转移转化过程产生一定的影响^[41],而氧化亚铁硫杆菌和乳酸硫杆菌等新菌种的产生则能将氧化法和吸附法相结合实现砷的去除。生物法处理含砷水的主要优点是环保和低能耗,在未来的研究中,需要进一步研究新的菌株来提高处理效率。

1.4.6 离子浮选法

离子浮选法是通过在含砷水体中加入表面活性物质使其在气液交界处形成水溶性的配合物或不溶性的沉淀物后借助形成的气泡浮于水面从而将砷去除的方法^[42]。相关学者研究表明,SDS 是模拟含砷废水中有效的捕收剂;Fe(III) 作为共沉剂,浮选最佳脱砷的 pH 为 7.5~8.5,且浮选速度快,效率高。但此方法具有处理量大,渣量少,净化深度高,适应性强,但是处理费用高,且泥渣含水量高,如何使之固化,减少二次污染,仍是未来研究的热点方向。

1.4.7 吸附法

吸附法主要以不溶性的固体材料作为吸附剂,通过物理吸附、化学吸附等作用将水中的溶解性砷固定在自身的表面上,从而达到除砷的目的。由于具有操作简单,除砷效果好,吸附剂种类多等优点而备受关注。可用的吸附剂有活性铝、活性铝土矿、活性炭、飞灰、黏土、赤铁矿、长石、硅灰石等。最新研究发现,改性吸附材料、纳米吸附材料以及某些含铁材料具有良好的除砷性能。

1.5 砷的氧化技术研究进展

As(III) 的毒性和迁移性远大于 As(V),但 As(III) 通常在 pH=3~10 的范围内以中性

分子形式存在,导致许多技术对 As(Ⅲ)的去除效率都远低于 As(V)。因此,为了有效去除地下水中的 As(Ⅲ),降低其毒性,大多数工艺都将 As(Ⅲ)预氧化为 As(V)。另外,研究表明砷化物的毒性有很大差异,各种形态的砷化物的毒性为 $\text{AsH}_3 > \text{As(Ⅲ)} > \text{As(V)} > \text{MMA} > \text{DMA}$,以亚砷酸盐类存在的 As(Ⅲ)比以砷酸盐形式存在的 As(V)的毒性要高出 60 倍。因此,将 As(Ⅲ)氧化成 As(V),既可提高砷的去除效率,又可降低毒性。目前,常用的氧化剂主要有氧气、臭氧、过氧化氢、液氯、次氯酸盐、高锰酸盐、高铁酸盐等。

1.5.1 空气或者纯氧氧化

根据 Clifford 等的观察,200 $\mu\text{g/L}$ 的 As(Ⅲ)溶液在空气中放置 7 d,只有很少一部分的 As(Ⅲ)被氧化。用空气吹洗 5 d,有 25% 的 As(Ⅲ)被氧化;用纯氧吹洗 60 min 将有 8% 的 As(Ⅲ)被氧化。根据 Böckelen 和 Niessner 的观察,最初砷浓度为 69 ppb 的 As(Ⅲ)溶液在纯氧存在下 15 min 将有 19% 的 As(Ⅲ)被氧化。Kim 和 Nriagu 分别用空气和纯氧来吹洗含有三价砷的地下水,发现在 5 d 时间里有 54% 和 57% 的砷被氧化。

1.5.2 臭氧及活性炭氧化

在 O_3 、 Cl_2 、 HClO 、 ClO_2 等氧化剂存在下,As(Ⅲ)的氧化速率会提高。据 Kim 和 Nriagu 观察含砷总浓度 55 $\mu\text{g/L}$ 、As(Ⅲ)的浓度为 40 $\mu\text{g/L}$ 的地下水,在 O_3 存在下 20 min 内可以将三价砷全部氧化,但这种方法并不廉价。

在活性炭和氧气存在下,三价砷可以被催化氧化。在 20 ~ 30 min 内,使用 5 g/L 到 10 g/L 的活性炭,就可以将最初浓度为 40 $\mu\text{g/L}$ 的 As(Ⅲ)溶液中 90% 的 As(Ⅲ)氧化为 As(V)。

1.5.3 铁和锰化合物氧化

As(Ⅲ)可以被锰的化合物氧化。Manning 等研究了铋(Bi)氧化 As(Ⅲ)以及用 MnO_2 吸附 As(V)的机制。研究发现,在接近自然 pH 情况下, MnO_2 氧化 As(Ⅲ)使得 MnO_2 对 As(V)的吸附能力有所增加,他们认为在氧化过程中, MnO_2 的表面发生了变化,从而形成了对 As(V)的新的吸附位。一些研究也表明在短的接触时间内,用装载有负载锰氧化物的石英砂的固定床来处理含有 As(Ⅲ)的饮用水,处理效果很好。高锰酸钾(KMnO_4)也可以被用来氧化 As(Ⅲ)。Viraraghavan 等用负载 KMnO_4 的石英砂来处理浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 的 As(Ⅲ)水溶液,能将 As(Ⅲ)的浓度降低到 25 $\mu\text{g/L}$ 。As(V)能够被 $\text{Fe(II)}/\text{O}_2$ 过程脱除。有人也开展了一些使用 Fe(III) 来氧化 As(Ⅲ)的试验,但是其氧化速率比锰氧化速率小很多,锰取代的针铁矿的氧化效果也比较好。

1.5.4 H_2O_2 和 Fenton 试剂氧化

Yang 等对在 H_2O_2 存在的情况下,As(Ⅲ)的氧化情况进行了研究。在 As(Ⅲ)起始浓度为 40 ppm,砷对过氧化氢的摩尔比为 1:1,在 10 min 之内,50% 的 As(Ⅲ)能被氧化。若摩尔比为 1:4,则 10 min 之内,就能够将 As(Ⅲ)完全氧化。Pettine 等发现双氧水氧化 As(Ⅲ)这

个反应很依赖于 pH。他们发现 H_3AsO_3 并不能够被双氧水氧化,而电离的 H_2AsO_3^- 和 HAsO_3^{2-} 能够被氧化,当 $\text{pH} > 9$ 时,氧化的速率很快。当在含 As(Ⅲ)的水中加入 Fe(Ⅱ)会使得氧化速率加快。

以上几种方法为氧化剂氧化法,不同的氧化剂在应用上存在着不同的优缺点,表 1-1 对它们做了一些比较。

表 1-1 不同氧化剂的优缺点对比

氧化剂	优点	缺点
氧气	随处可得,没有危害	氧化作用慢,需要附加设备提高氧化速度,增加投资与运行费用
臭氧	就地生产,接触减少	臭氧对人体健康有害,氧化系统的运行费用与维护费用高
过氧化氢	使用安全,溶液可以人工或自动计量加入	对于实际应用,氧化作用可能太慢,氧化剂氧化能力会失去
液氯	氧化作用非常快	储存与运载存在危险,会腐蚀系统部件
次氯酸盐	氧化作用相对很快	会腐蚀系统部件,随着时间推移,氧化剂溶液会失去氧化能力
高锰酸盐	使用安全,溶液可以人工或自动计量加入	生成的固态锰化合物可能会影响一些系统运行
高铁酸盐	氧化作用快,兼有混凝剂的作用	大规模的生产与应用还不成熟

1.5.5 微生物氧化

如果含有三价砷的地下水中有 Fe(Ⅱ)和 Mn(Ⅱ)存在,通常不需要什么额外的处理过程,微生物就能够将 As(Ⅲ)氧化。Hambsch 等研究表明,当 O_2 的浓度不小于 1 mg/L 时,细菌就可以将 As(Ⅲ)氧化。

1.5.6 光催化氧化

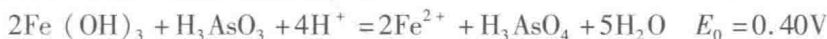
1972 年日本 Fujishima 和 Honda 在 Nature 杂志上发表的关于 TiO_2 单晶电极上光解水的论文,指出在光电池中光辐射 TiO_2 可持续发生水的氧化还原反应,开创了半导体光催化新时代。1976 年, J. H. Cary 报道了 TiO_2 水浊液在近紫外光的照射下可使多氯联苯脱氯,从而开辟了 TiO_2 光催化氧化技术在环保领域的应用前景。 TiO_2 作为一种高效低成本的光催化剂,将其应用于光催化氧化成为近年来环境领域新的研究热点。不少研究者用 TiO_2 作为催化剂通过光化学氧化来降解、处理有机污染物,得到了大量有价值的结果。就 As(Ⅲ)氧化的研究来看, Ement 和 Khoe 用紫外光照射氧化 As(Ⅲ),在体系中通入氧气,并加入可溶性的

Fe(Ⅲ)用来吸收氧化反应产生的 As(V),取得了较好的效果。用 TiO_2 作为催化剂催化氧化 As(Ⅲ)的研究在国内还未见报道。

1.6 铁盐对砷的稳定化研究进展

土壤中砷的存在和富集与铁氧化物密切相关。土壤中铁氧化物和微生物生物膜对砷的生物可利用性及迁移性有重要影响。砷主要以两种吸附态的形式存在,约 82% 是砷酸盐,18% 是亚砷酸盐,而且 As 与 Fe 呈时空分布。例如,在植物根表面形成一个连续的铁氢氧化物络合环时,砷则在根系的内部或外部以分散状态存在。与植物根表面结合的砷往往与铁富集区域相对应,这是铁的非均匀性和砷的植物优势吸收以及铁的优势吸附反应的直接结果。

目前,关于矿物对 As(Ⅲ)的氧化研究报道较少。Sun 研究了针铁矿对 As(Ⅲ)的吸附和氧化,发现 pH 为 5~7 时,针铁矿对 As(Ⅲ)有非常强烈的吸附,并且有 20% 的吸附态 As(Ⅲ)经过 20 d 后被氧化为 As(V)。同时,土壤中存在的 MnO_2 也可以氧化 As(Ⅲ)。土壤中主要含有的氧化物质为铁锰氧化物,按照热力学原理,可以推导出:



这充分说明了土壤中铁锰氧化物在砷的地球化学循环中具有重要作用。

铁、铝、锰(氢)氧化物具有良好的吸附阴阳离子的能力,以铁元素为主要吸附成分的吸附剂的开发、研制和应用已经得到了国内外的关注。在所报道的铁等金属(氢)氧化物吸附除砷的研究中,砷的吸附量与所用吸附剂的性质有关,如物理化学性质,表面结构,表面的电性质等。吸附表面积越大,吸附能力越强。同时,吸附量与吸附条件,如溶液的 pH、温度、吸附时间和砷的浓度等有关。

在许多氧化物表面,包括针铁矿和赤铁矿,在低 pH 时带正电荷,高 pH 时变为负电荷,随着 OH^- 含量的不断增加,其表面带有更多的负电荷,这样就可以吸附更多的阳离子。发生这种变化的 pH(矿物表面零电位)针铁矿是 7.8~8.1,赤铁矿是 6.5~8.6,纤铁矿是 7.8~8.0。As(V) 主要是 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} ,当矿物表面 pH 低于零电位 pH 时,矿物表面带正电荷,可以吸附 As(V)的氧化物。在 $\text{pH} < 9$ 时,As(Ⅲ)主要形式是 H_3AsO_3 、 H_2AsO_3^- 和 HAsO_3^{2-} ,As(Ⅲ)在强酸性和碱性溶液中最大吸附量会减少,此时铁氧化物表面带强正电荷或负电荷。有机砷在低 pH 时表现为高吸附,高 pH 时表现为低吸附,这种现象不能简单地归纳为正负电荷的静电引力作用,需要考虑有机砷的化学结构,应该与胶体类型的吸附有关。土壤中的富里酸充当阴离子,可与 As(V)竞争吸附点位,As(V)的吸附作用随着土壤中富里酸浓度的加大而降低。

在上述提及的除砷方法中,不难发现,铁、铝、锰(氢)氧化物因具有良好的吸附阴阳离子的能力,以铁元素为主要吸附成分的吸附剂的开发、研制和应用已经得到了国内外的关注。

Raven. K. P 等对砷酸盐等在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 表面上的吸附动力学、等温吸附反应及酸碱度的影响进行了相关试验,最终发现,在偏酸性低初始砷浓度条件作用下,As(V)在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 上达到吸附平衡的时间相对 As(Ⅲ)较短,但当溶液为偏碱性时,亚砷酸盐则先达到吸附平衡

点。此现象可用反应溶质的 pK 与溶液的 pH 相关性来解释^[43]。Vaishya 等在研究中则发现,两种价态的砷在反应中达到最大吸附率的 pH 范围为 4~7,且当亚砷酸盐在一定条件下转化为砷酸盐时,吸附率会得到一定程度的提高^[44]。吴萍萍等人比较研究人工合成的铁、铝矿对 $As(V)$ 的吸附性能时发现低初始浓度条件下, pH 对于吸附结果影响并不明显,仅在 $pH > 10$ 的极碱条件下才呈现降低趋势^[45]。随着研究的进一步深入,机制模型逐渐被建立起来,国内外众多学者通过借助于先进的微观分析手段 X 射线衍射(XRD)、表面电荷、红外光谱(IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)等得到了砷在不同矿物表面的精确的吸附模型。有关竞争性阴离子对砷吸附竞争的研究主要集中在磷酸盐、硅酸盐等上。

此外,铝氧化物及铁铝氧化混合物对砷的吸附行为也是研究的主要方向之一。国外关于矿物复合体的研究开始的相对较早,K. Inoue 在 1990 年前后就开展了有关羟基铝硅离子与蒙皂石合成物的特性研究,随后部分土壤学家通过制备新的复合物来探索其对砷酸根、磷酸根等阴离子的高效吸附性能。国内学者王雪莲等制备了低聚合羟基铁—蒙脱石复合体,结果表明,这种新的复合体具有有别于铁的水和氧化物与蒙脱石的独特物化性能,对于砷酸根阴离子的吸附能力受到环境因素的控制^[46]。基于 Fe 的很多改性材料也被广泛应用于含砷水的处理,Maeda^[47]等通过填充 $Fe(OH)_3$ 到具有一定缓冲性能的珊瑚内,实现了砷的高效分离和去除。常钢等利用溶胶—凝胶法制备了具有较高比表面积纳米氧化铝材料并对过渡金属离子在纳米氧化铝上的吸附行为进行了研究^[48]。

聚合的非稳定零价铁颗粒物因其价格低廉、材料易得且无毒害而在地下水污染修复中逐步受到关注。Leupin^[49]在对零价铁修复模拟地下水时发现,部分 $As(III)$ 能够在 Fe 被 O_2 氧化的过程中变为 $As(V)$ 后因吸附作用去除。Hsing 等以水和铁氧化物聚集体为载体获得的纳米颗粒被证明在稳定后具有较高的吸附能力^[50]。然而,因为纳米颗粒具有非常高的反应活性和相互作用力,零价铁纳米颗粒会快速团聚为微粒尺度甚至更大的颗粒,导致反应活性和流动性降低。

1.7 高砷地下水的原位稳定化技术发展

自 20 世纪 80 年代国外开展地下水污染治理至今,地下水污染修复技术在大量的实践应用中得以不断改进和创新。较典型的地下水污染修复技术主要有异位修复(Ex-situ)、原位修复(In-situ)和监测自然衰减修复(Monitored Natural Attenuation)等技术。对于高砷地下水,目前国内外主要集中抽取—处理的异位处理方法研究,而原位修复技术及其工程实践则较少。

抽出处理技术(Pump-Treat),也称异位修复技术,是出现较早且应用最广的地下水污染修复技术。较常用的地下水原位修复技术有:地下水曝气(Air Sparging)技术^[51]、电动修复技术^[52]等物理性修复方法,Fenton 氧化^[53]、臭氧氧化^[54]等原位化学修复方法,以及通过微生物作用的原位生物处理技术^[55]。

尽管原位修复是一种热门技术,但对于原位处理高砷地下水的研究非常少,应用工程则更少。例如,有研究使用零价铁构建 PRB 除砷,但该技术存在操作复杂、运行难度大和维护费用昂贵等问题,致使当今受高砷水威胁的人群依然众多^[56]。主要的处理技术包括化学、