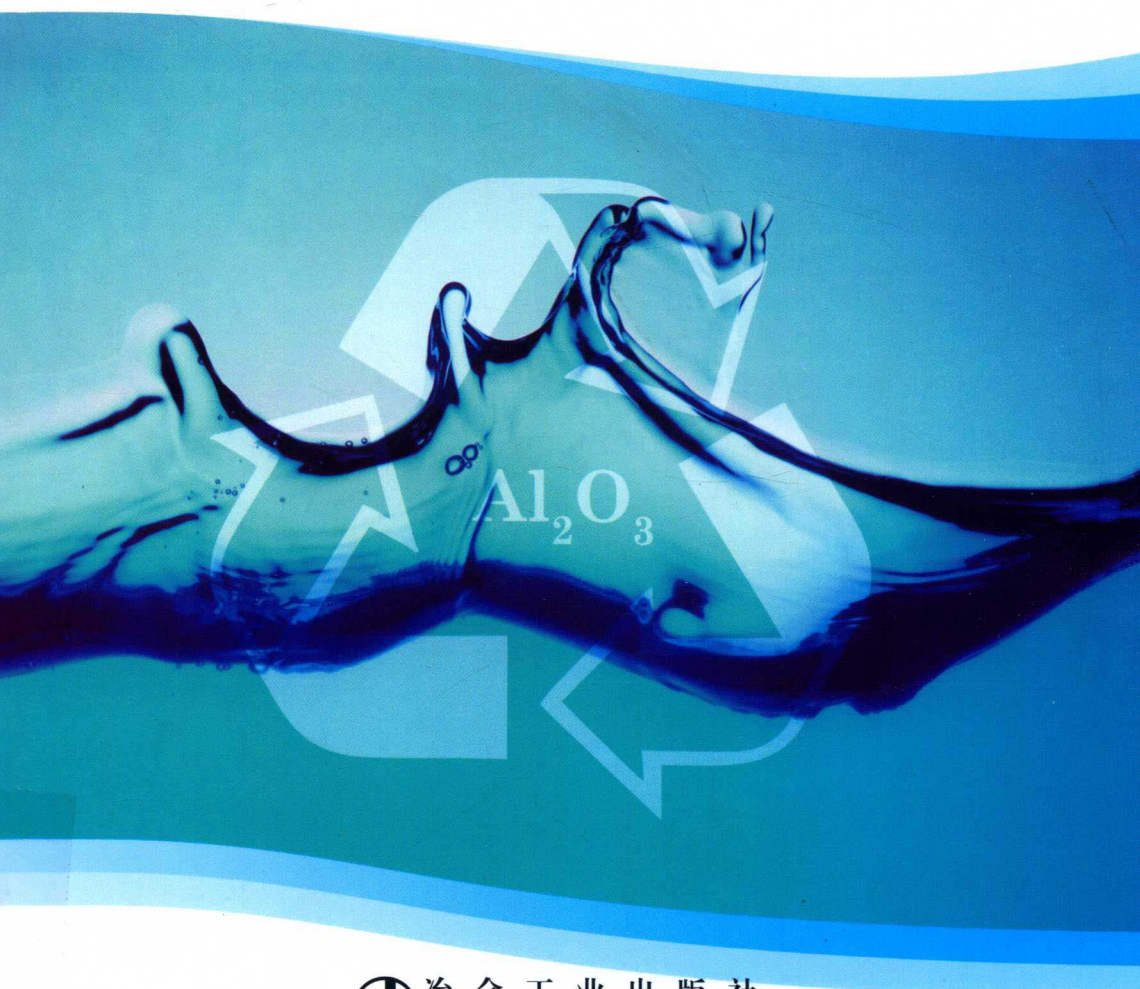


铝系无机材料

在含砷废水净化中的关键技术

罗永明 韩彩芸 何德东 著



冶金工业出版社
www.cnmip.com.cn

铝系无机材料 在含砷废水净化中的关键技术

罗永明 韩彩芸 何德东 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2019

内 容 提 要

本书共 6 章, 分别介绍了含砷废水处理的技术方法类型、吸附法除砷的基本理论和介孔铝基材料的合成方法, 重点就纯氧化铝、稀土改性氧化铝吸附剂、过渡金属改性氧化铝对砷的吸附性能和吸附机理进行了考察与分析, 并简述了含砷废水去除方面的成果等。

本书可供环境、化工、材料等领域的工程技术人员阅读, 也可作为高等院校相关专业的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

铝系无机材料在含砷废水净化中的关键技术 / 罗永明, 韩彩芸, 何德东著. —北京: 冶金工业出版社, 2019. 2
ISBN 978-7-5024-8013-4

I. ①铝… II. ①罗… ②韩… ③何… III. ①铝—无机材料—应用—废水处理—研究 IV. ①X703. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 023757 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 王梦梦 美术编辑 郑小利 版式设计 禹蕊

责任校对 李娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8013-4

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 固安华明印业有限公司印刷

2019 年 2 月第 1 版, 2019 年 2 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 8 印张; 155 千字; 118 页

48.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

我国是一个淡水资源严重短缺的国家。据专家预测,若干年后我国将成为联合国认定的中度缺水型国家之一。同时,我国经济正处于快速发展阶段,各工业生产所带来的污染也在加剧着我国的缺水形势。目前,类金属砷所引发的污染已成为我国乃至影响全球水环境污染的主要问题之一。世界卫生组织在 2004 年公布的数据显示,全球每年约有 5000 万人口面临着砷污染威胁,且这一数据会随着工业发展而继续增长,所以有效去除水体中的砷成为人们关注的热点问题之一。我国多地政府部门也在环境保护文件中将砷列为重点去除对象。

吸附法由于操作简单、去除效率高、不产生或很少产生二次污染、吸附剂可循环使用等优点而备受人们关注。在众多吸附剂中,氧化铝被联合国环境规划署 (UNEP) 划分为能够有效去除砷污染物的吸附剂之一。但传统活性氧化铝具有吸附容量和吸附速率较低以及有效使用 pH 值范围较窄等缺点,低吸附容量会增加其处理每吨水的用量,低吸附速率会延长水的停留时间,较窄的 pH 值使用范围 (5.5~6.5) 要求实际使用时对水体 pH 值进行严格调整。

本书根据环境学科和水处理工程应用的实际需求,叙述了针对氧化铝作为吸附剂处理砷污染问题时所面临的问题,提出用环境友好型非离子表面活性剂 P123 为表面活性剂、异丙醇铝为铝源来合成高砷吸附性能的介孔氧化铝,并用稀土和过渡金属来修饰所得介孔氧化铝,修饰所得复合材料分别从饮用水和工业废水两个角度来处理砷污染水体。

本书共6章,分别介绍了含砷(As(V))废水处理的技术方法类型、吸附法除砷的基本理论和介孔铝基材料的合成方法,重点就各材料对砷的吸附性能和吸附机理进行了考察与分析。研究成果可供化工和环境工程等领域的科研和工程技术人员参考使用,为后期砷吸附剂和其他吸附材料的研发提供理论指导。本书第1~3章由韩彩芸撰写,第4章由何德东撰写,第5章、第6章由罗永明撰写。

由于作者水平有限,书中谬误之处恳请专家学者批评指正。

作 者

2018年6月于昆明理工大学

目 录

1 含砷废水处理概述	1
1.1 含砷废水的来源与危害	2
1.1.1 砷及其来源	2
1.1.2 砷的危害	3
1.1.3 我国水资源现状	3
1.1.4 砷污染现况	4
1.1.5 含砷废水中砷的存在形式	5
1.2 含砷废水处理技术概况	5
1.2.1 沉淀法	5
1.2.2 电凝聚法	6
1.2.3 膜法	7
1.2.4 电渗析法	7
1.2.5 离子交换法	8
1.2.6 生物法	8
1.2.7 吸附法	9
1.2.8 萃取法	9
1.2.9 浮选法	10
1.3 国内外吸附剂发展概况	10
1.3.1 矿物吸附剂	10
1.3.2 炭类吸附剂	11
1.3.3 金属基吸附剂	11
1.3.4 树脂吸附剂	13
1.3.5 生物吸附剂	14
1.3.6 工农业废弃物	14
2 含砷废水处理方案与方法	16
2.1 药品与仪器	16
2.2 选用方案	17

2.2.1	砷去除及测定	17
2.2.2	铝基无机材料合成方案选择	19
2.2.3	材料合成方案的确定	23
2.3	材料表征方法	25
2.3.1	N_2 吸脱附等温线	25
2.3.2	X 射线衍射	26
2.3.3	扫描电子显微镜	26
2.3.4	透射电子显微镜	27
2.3.5	热分析	27
2.3.6	傅里叶红外光谱	27
2.4	材料吸附性能评价方法	28
2.4.1	吸附平衡和吸附容量	28
2.4.2	砷吸附过程影响因素	29
2.4.3	吸附实验方法	29
2.4.4	吸附等温线	30
2.4.5	吸附动力学	31
2.4.6	吸附热力学	32
3	纯氧化铝的合成及含砷废水处理	33
3.1	概述	33
3.2	不同合成方法所得氧化铝的结构性质	33
3.2.1	氧化铝的 N_2 吸脱附等温线	33
3.2.2	氧化铝的 XRD	36
3.2.3	氧化铝的热分析	37
3.2.4	氧化铝的 FT-IR	38
3.2.5	氧化铝的 TEM	39
3.2.6	氧化铝的 SEM	40
3.3	氧化铝对砷的吸附行为考察	41
3.3.1	合成方案对砷吸附的影响	41
3.3.2	焙烧温度对砷吸附的影响	41
3.3.3	吸附剂性能的比较	43
3.3.4	吸附操作条件对砷吸附行为影响的考察	43
3.3.5	吸附等温线研究	48
3.3.6	吸附动力学研究	50
3.3.7	吸附热力学研究	52

3.3.8 解析再生研究	52
3.4 吸附工艺参数的优化	54
3.4.1 响应曲面优化法实验方案的确定	54
3.4.2 回归模型	56
3.4.3 两因素间的交互影响	58
3.4.4 四因素对砷吸附容量影响能力的比较	60
3.5 砷在介孔氧化铝表面的吸附机理	60
3.5.1 吸附过程中 pH 值变化	60
3.5.2 吸附前后吸附剂官能团的变化	62
3.5.3 吸附机理	64
4 稀土改性氧化铝吸附剂的开发及含砷废水去除	66
4.1 概述	66
4.2 稀土金属改性氧化铝的结构性质	66
4.2.1 N_2 吸脱附等温线	66
4.2.2 稀土金属改性氧化铝的 XRD	68
4.2.3 Y 改性氧化铝的 TEM 和 EDS	68
4.2.4 Y 改性氧化铝的 FT-IR	69
4.3 稀土改性氧化铝对砷的吸附	70
4.3.1 不同稀土金属对吸附的影响	70
4.3.2 负载量对吸附的影响	70
4.3.3 吸附操作条件对砷吸附行为影响的考察	72
4.3.4 吸附等温线研究	76
4.3.5 吸附动力学研究	77
4.3.6 吸附热力学研究	82
4.4 吸附机理	82
4.4.1 吸附剂零电荷点	83
4.4.2 吸附过程中 pH 值的变化	83
4.4.3 吸附前后吸附剂官能团的变化	85
4.4.4 吸附机理	86
5 过渡金属改性氧化铝吸附剂的开发及含砷废水去除	87
5.1 概述	87
5.2 过渡金属改性氧化铝的结构性质	87
5.2.1 N_2 吸脱附等温线	87

5.2.2 不同铁盐改性氧化铝的 TG	90
5.2.3 铁改性氧化铝的 FT-IR	90
5.2.4 硫酸铁改性氧化铝的 XPS	91
5.3 过渡金属改性氧化铝对砷的吸附性能	93
5.3.1 不同过渡金属对吸附的影响	93
5.3.2 不同铁盐对复合材料吸附砷的影响	94
5.3.3 不同负载量对复合材料吸附砷的影响	94
5.3.4 不同操作参数对复合材料吸附砷的影响	95
5.3.5 吸附等温式研究	99
5.3.6 吸附动力学研究	101
5.4 吸附机理研究	103
6 结论及建议	105
6.1 内容总结	105
6.2 建议	106
参考文献	108

1 含砷废水处理概述

党的十九大报告指出，中国特色社会主义进入新时代，我国社会主要矛盾已经转化为人民日益增长的美好生活需要和不平衡不充分的发展之间的矛盾。人民在民主、法制、公平、正义、安全 and 环境等方面的要求日益增长。环境作为绿色发展的主要内容，已经成为解决新时期社会主要矛盾的重要手段之一。重金属污染是影响人民群众身心健康的突出环境问题之一，我国自 2007 年以来重金属污染日益凸显（见表 1-1），所以解决重金属污染问题已迫在眉睫。同时，随着各国饮用水中砷的最高容许浓度从 0.05mg/L 降至 0.01mg/L，含砷水处理已成为国内外水环境保护工作者关注的热点问题之一。为此，我国政府部门在 2011 年将《重金属污染综合防治“十二五”规划》作为国家第一个“十二五”专项规划，各省市也相继在完成“十二五”规划后制定出“十三五”重金属防治规划。其中，类金属砷由于其高毒和致癌性，被列为第一类控制对象，需要重点防治。

表 1-1 近年来我国发生的重金属污染事件

时间	地点	污染源	时间	地点	污染源
2007 年 12 月	贵州独山县	砷	2010 年 3 月	四川隆昌县	铅
2008 年 1 月	湖南辰溪县	砷	2010 年 3 月	湖南郴州	铅
2008 年 1 月	广西河池	砷	2010 年 6 月	湖北崇阳	铅
2008 年 6 月	云南阳宗海	砷	2010 年 7 月	福建闽西	铜
2008 年 8 月	河南大沙河	砷	2010 年 7 月	云南大理	铅
2009 年 6 月	湖南娄底	铬	2010 年 12 月	安徽怀宁	铅
2009 年 7 月	湖南浏阳	镉	2011 年 3 月	浙江德清县	铅
2009 年 8 月	陕西凤翔县	铅	2011 年 3 月	浙江台州	铅
2009 年 8 月	昆明东川区	铅	2011 年 5 月	广东紫金县	铅
2009 年 8 月	湖南武冈	铅	2011 年 8 月	云南南盘江	铬
2009 年 9 月	福建上杭	铅	2011 年 9 月	上海康桥	铅
2009 年 10 月	河南济源	铅	2011 年 10 月	河南义马	铬
2009 年 12 月	山东临沂	砷	2012 年 1 月	广西龙江河	镉
2009 年 12 月	广东清远	铅	2012 年 2 月	广东仁化县	铅
2010 年 1 月	江苏大丰	铅	2016 年 3 月	江西新余市	镉

铝基材料由于其优异的机械、化学等性能，目前主要被用作超高温窑炉绝热材料、石油化工工业用耐高温抗腐蚀炉衬材料、保温材料、陶瓷、热催化反应的催化剂载体和吸附剂等。在水处理中，由于其表面含有丰富的官能团，被广泛用来吸附分离溶质，如磷酸、钙离子、染料和氟等，并取得较好的效果^[1]。在水体重金属分离领域中，由于铝与砷所特有的亲和性，氧化铝被联合国环境规划署（UNEP）认定为能够有效去除砷污染物的吸附剂之一。近年来，随着介孔材料飞速发展，其在非线性光学、光电器件、催化、传感材料、生物医药和化工分离等领域卓有成效。所以对于介孔铝系材料在含砷水处理领域中的应用研究就显得尤其重要，还可为介孔材料的进一步发展和含砷水的进一步分离纯化提供技术支撑。

1.1 含砷废水的来源与危害

1.1.1 砷及其来源

砷（As）位于元素周期表第四周期，第Ⅴ主族，处于金属与非金属过渡的区域，俗称为类金属，是地壳中第20位最丰富且较分散的元素^[2]，在海水中的含量居于第14位，在人体中的含量居第12位。因此，砷可以说是广泛存在于自然界，地壳岩石中的砷化物经过自然风化而进入环境成为砷的自然源，并构成砷在环境中的本底值，其在自然环境中的平均含量见表1-2。

表 1-2 砷在自然环境中的平均含量^[3] (mg/L)

土壤	海水	海底沉积物	淡水	地下水	大气		
					芝加哥	多伦多	北京
5~6	0.003	10	1.5~2	3	12	12	0.022

20世纪50年代以来，随着科学技术的发展，我国矿业开采日益增大，砷矿和其他含砷矿（如硫化物矿中雄黄（As₄S₄）和雌黄（As₂S₃））被大量开采。但由于开采和选冶技术的落后，大量砷化物被释放并进入环境。此外，随着工农业生产和人们生活水平与需求的提高，砷化物被广泛应用于工业（燃料、颜料、材料防腐剂和半导体等）、农业（除草/杀虫剂、化肥等）、畜牧业（饲料）和医药卫生（牙科）等行业中^[4]。故而，砷可随着这些人类日常生产和生活活动以化合物形式通过化学和生物迁移转化方式进入水体、土壤、植物、底泥和各生物体中。其中含砷废水主要来源于冶金（尤其是铜、锌、铅、镉、金和银等^[5]的冶炼）、氧化锌与硫酸生产、燃煤和磷化工^[6,7]等工业生产。据Nriagu的估算，每年全球由于人类活动（采矿、化工和农业等）所排入水体的砷为12.0万吨^[8]，而由于自然作用（风化、侵蚀和溶解等）释放到环境中的砷仅为2.21万吨（其

中火山喷发 1.72 万吨,海底火山 0.49t)^[4]。由此可见,人为源是导致水环境中砷含量增高的主要原因。

1.1.2 砷的危害

正常情况下,砷可以通过食物、水源和大气进入生物机体,而适量砷具有利于血红蛋白合成、促进生物体生长发育、抑制皮肤老化和提高人体免疫力等作用^[9]。但过量砷的摄入可使人体砷中毒,细胞代谢发生障碍,导致细胞死亡。人体砷中毒的主要症状为呕吐、腹痛、腹泻、肠肌痉挛、虚脱,甚至严重时会导致死亡。如人体长期饮用含砷为 0.1~4.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的水会引起慢性中毒,出现疲劳、心悸、腹痛和呕吐等症状;1900 年在英国曼彻斯特因啤酒中含砷而造成超 6000 人急性中毒和多人死亡;1955 年在日本发生的森永奶粉砷中毒事件,致使过万人中毒、不少婴幼儿畸形残废;2014 年 2 月我国湖南石门县披露该范围雄黄矿区内砷中毒者在 60 余年中累计达 1200 余人。砷化物导致生物体中毒的主要原因是砷化物可与巯基酶结合,尤其是与丙酮酸氧化酶的巯基具有强的结合力,生成丙酮酸氧化酶和砷的复合体,这种复合体可以使酶失去原有的活性,影响细胞的正常代谢,大大降低甚至损伤细胞的功能^[10]。

砷化物有较强的稳定性,在自然条件下很难分解和去除。由于无机砷化合物能引发肝癌、肺癌、皮肤癌等,已被国际癌症研究所、美国环境保护局和国家毒理学计划等诸多权威机构公认为致癌物质^[11]。此外,由于砷酸盐与体内磷酸盐的拮抗作用,抑制了呼吸链的氧化磷酸化,进而抑制了细胞内的呼吸作用。再者,砷作为类金属,可在人体内富集,对人体造成长期危害,危害多个系统功能(主要是神经系统、毛细管渗透性和新陈代谢),造成非致癌性危害;当砷大量富集时,还会抑制人体正常的免疫功能,引起姐妹染色单体交换,抑制 DNA 修复等^[12,13]。对植物而言,砷还可以破坏植物叶绿素、阻碍植株体内水分的运行、影响植物对水分和营养的吸收,从而破坏生态系统的正常发展。

1.1.3 我国水资源现状

我国是一个干旱缺水严重的国家。我国的淡水资源总量为 28000 亿立方米,占全球水资源的 6%,仅次于巴西、俄罗斯、加拿大、美国和印尼,名列世界第六位。但是,我国的人均水资源量只有 2300 m^3 ,仅为世界平均水平的 1/4,是全球人均水资源最贫乏的国家之一,居世界第 109 位。而水资源的需求几乎涉及人民生活 and 国民经济的方方面面,如采矿业、制造业、建筑业、农业、林业和畜牧业等。严重缺水导致我国城镇化建设进程、GDP 增长和居民生活水平与幸福感的提高都受到限制。

据不完全统计,我国每年有大量的工业废水(约 6000 万立方米)、生活污水

(5000 万立方米) 和其他废弃物进入江河湖海等水体, 这些污染物远远超过水体本身的自净能力, 使得水体物理、化学和生物等方面的特征发生改变, 影响水体的利用价值, 致使我国 1/3 以上的河段受到污染, 约有 1.28 万千米的河段不能用于农业灌溉。

此外, 酸雨也在不断破坏我国水质, 使得我国的缺水问题日益严重。2016 年我国酸雨区面积约 69 万平方千米, 约占国土面积的 7.2%; 其中, 较重酸雨区和重酸雨区面积占国土面积的比例分别为 1.0% 和 0.03%。酸雨污染主要分布在长江以南-云贵高原以东地区, 主要包括浙江、上海、江西、福建的大部分地区以及湖南中东部、广东中部、重庆南部、江苏南部和安徽南部的少部分地区。

除了外界污染之外, 水资源的浪费现象在我国也很严重。如工业用水方面, 许多企业设备陈旧、工艺落后、水的循环利用率低, 仅为发达国家的 1/3; 农业灌溉方面, 由于灌溉技术落后、工程不配套、管理不善等原因, 我国灌溉用水的利用率不到 40%, 且灌溉总用水量的约 43% 通过渠道渗漏而流失; 在生活用水方面, 水龙头漏水现象也不同程度地存在着。

1.1.4 砷污染现状

水体中的砷污染主要有前述自然源和人为源。自然源主要是与含水层相邻的土表层, 它所引发的污染中含砷多为微量, 一般不会对人体健康造成危害。此外, 砷大多以硫化物的形式夹杂在锌、锡、镍、金、铜、铅和钴矿中。所以, 砷可通过人为途径——砷和含砷矿的开采、选矿、冶炼加工等, 以及在工农业生产和应用中造成二次砷污染。近年来, 随着经济、城市化进程和工农业的快速发展, 含砷工业废水、废渣、农药和大气沉降物等不断排入水体中, 致使水环境中的砷含量超出本身环境容量, 也大大超出国家标准。据 1990 年全国工业污染源调查结果显示, 全国工业废水中砷污染物排放量为 1697.85 吨/年, 其中化工行业年排砷量为 908.19t、有色金属矿的采选和冶炼每年分别排砷为 374.1t 和 181.7t。经计算, 这些砷化合物如不处理而直接排放, 会导致我国有 2 亿~33 亿吨水体中砷含量超过国家标准, 使得砷浓度达到 0.06~1mg/L。据中国有色金属工业协会对全国主要有色金属企业 (包括锡、锑、汞工业企业) 统计, 2001~2009 年有色金属工业废水排放总量已达到 25.57 万吨。

由于砷在水体中的大量排放, 近年来国内外砷污染事件频发。澳大利亚、加拿大、美国、印度、孟加拉国、日本和阿根廷等 20 多个国家都出现了水体砷中毒事件, 我国在近些年也成为砷污染严重的国家, 由表 1-1 可知, 仅 2008 年就在贵州独山县、湖南辰溪县、广西河池、云南阳宗海、河南大沙河 (先后 2 起砷污染事件) 发生 6 起砷污染事件, 又于 2009 年在苏鲁交界的邳苍分洪道先后发生两次由于企业排污造成的砷污染事件。这些污染事件不仅造成严重的环境影

响,还造成多人中毒和大量经济损失。

1.1.5 含砷废水中砷的存在形式

砷常以有机和无机两种形式存在于环境中,其中无机砷的毒性大于有机砷,且主要的有机砷化合物——单甲基砷和双甲基砷在自然环境中很容易被还原成三甲基砷逸散至空气中,所以人们更加关注对无机砷的去除。而无机砷在环境中以 As^{3-} 、 As^0 、 As^{3+} 和 As^{5+} 四种价态形式存在。四种价态中最常见的是 As^{3+} 和 As^{5+} ,但二者在水溶液中的存在形式主要取决于溶液 pH 值,具体见表 1-3。虽然 $\text{As}(\text{III})$ 的毒性很高,但其在水体中含量却小^[5],且目前人们对 $\text{As}(\text{III})$ 的去除主要是通过添加氧化剂将其氧化成 $\text{As}(\text{V})$ 来进行,所以对 $\text{As}(\text{V})$ 进行去除研究也成为除砷研究者的工作重点和热点。

表 1-3 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 在不同 pH 值下的主要存在形式

As 的价态	pH 值范围						
	1~2.24	2.25~6.76	6.77~9.23	9.24~11.6	11.7~12.1	12.2~13.4	13.41~14
$\text{As}(\text{III})$	H_3AsO_3	H_3AsO_3	H_3AsO_3	H_2AsO_3^-	H_2AsO_3^-	HAsO_3^{2-}	AsO_3^{3-}
$\text{As}(\text{V})$	H_3AsO_4	H_2AsO_4^-	HAsO_4^{2-}	HAsO_4^{2-}	AsO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	AsO_4^{3-}

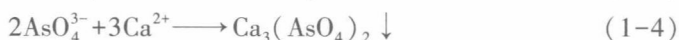
1.2 含砷废水处理技术概况

砷对人体和环境的危害引起了世界各国的重视。我国新修订的《生活饮用水卫生标准》(GB 5479—2006)和《污水综合排放标准》(GB 8978—1988)中都将砷列为重要的水质指标。前者规定饮用水中砷含量不得超过 0.01mg/L ,后者明确规定砷是一类污染物,不得使用稀释法来代替必要的处理。而一般企业的含砷废水在处理前的浓度都远高于国家标准——砷最高所容许排放浓度为 0.5mg/L ,所以,研究有效的除砷技术就显得尤为重要了。以下就国内外含砷水的处理技术现状进行阐述。

1.2.1 沉淀法

沉淀法是废水处理中应用最普遍的方法,它主要是通过添加药剂或能量,使之与水体中的呈溶解态的砷发生化学或物理化学作用,从而生成难溶的沉淀物或絮凝体矾花,通过沉淀从水中分离。该方法包括共沉淀法和絮凝沉淀法等。目前,在含砷水处理中应用比较多的沉淀剂有硫化物、铁盐、铝盐、钙盐等^[14]。如:





沉淀法在重金属废水处理中是工艺较为成熟的方法，它具有去除范围广、效率高、经济简便等特点。用此法除砷时，除有难溶盐生成，金属离子本身形成的氢氧化物沉淀还会与砷酸根发生共沉淀，这会大大提高砷的去除率，但由于需要投加大量化学药剂从而产生大量的污泥/废渣，而这些废渣现阶段仍然没有较好的处理方法，易引发二次污染问题，且处理后的水质由于外加元素的含量超标很难达到回用水的要求。

1.2.2 电凝聚法

目前，电凝聚法被用来处理各种类型的水。电凝聚又称电絮凝，在处理重金属废水过程中，具有凝聚、吸附、氧化、还原以及气浮等作用，可在处理重金属的同时去除其他悬浮物、有机物和浮化液等。

电凝聚处理废水的基本原理是，将金属电极放置在待处理的废水中，并通以直流电，废水在外电压作用下利用金属为溶解性阳极产生大量的金属阳离子，金属阳离子在水中水解、聚合、生成一系列多核水解产物而起到凝聚作用。在含砷水处理中，多以铝或铁作为阳极，阳极铁或铝在直流电作用下进行电解，铁或铝失去电子后溶于水，与富集在阳极区域的氢氧根生成氢氧化物，这些氢氧化物作为凝聚剂与砷酸根发生絮凝和吸附作用。与化学混凝法相比，它对三价砷的去除效率得以提高，但是对五价砷的去除基本上保持不变。它的去除机理是：三价砷被氧化成五价，然后再通过金属氢氧化物的吸附或络合作用来去除。此法可从含砷废水中去除 99% 的砷，但是去除效率与电荷密度密切相关，因此，电荷密度必须作为设计参数来考虑^[15]。

此外，影响电凝聚处理含砷废水的因素还有废水 pH 值、水温、离子种类和数量等。(1) 其中，pH 值主要影响阳极金属溶解出来的金属阳离子经水解和聚合等反应所形成的配位化合物形态：如 pH 值在 4~9 范围时，阳极铝溶解产物主要有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 等，它们表面所带电荷数量不同，但都可通过吸附网捕作用来去除 $\text{As}(\text{V})$ ；在 pH 值大于 9 的环境中， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可与水体中的 OH^- 反应生成 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ，所以阳极铝的溶解产物主要为 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ，但由于 $\text{As}(\text{V})$ 在此水环境中同时以负电荷形式存在，所以不能通过吸附网捕作用来去除 $\text{As}(\text{V})$ ，其主要除砷作用为压缩双电层作用。(2) 水温的影响主要体现在随着水温的改变，铝的电流利用效率会发生变化：当废水温度从 2℃ 升至 30℃，电流效率由于铝氧化膜的破坏而迅速增长，并降低电耗；而当废水温度高于 60℃ 时，电流效率由于阳极金属水解产物的容积紧密性变差而降低；但在相同电流密度下进行电凝聚时，提高水温可大大降低废水处

理的能耗。

电凝聚技术用来处理受污染水体时还有一个重要考虑方面——金属电极的钝化,即金属电极表面形成新的氧化膜或沉积物将金属的活性中心封闭在其内部,导致电凝聚反应不能进行。如金属铝阳极由于吸附氧生成氧化铝薄膜,而在其阴极由于析氢生成碳酸钙和氢氧化镁沉淀,它们的生成均会导致金属电极的钝化。为了防止钝化,一般需要倒换金属阴阳极。

1.2.3 膜法

膜法是一种物理分离过程,它通过使用一种特殊的半透膜并利用膜的选择透过性,在外界压力作用下,不改变溶液中化学形态的基础上将溶剂和溶质进行分离或浓缩的方法来去除砷。膜技术包括反渗透、超滤、纳滤、电渗析、液膜和渗透蒸发等。在各种膜技术中,人们主要运用纳滤膜技术和电渗析技术来除去水中的砷。

李菁等人研究运用戈尔薄膜过滤处理含砷废水,发现去除条件充分时,处理后的水质达到国家排放标准^[16]。Sato 等人^[17]研究表明:纳滤膜在相对低的压力且不添加任何化学物质情形下,即可去除 95% 的 As(V) 和 75% 的 As(III),并且由于它不受原来水质的影响,可用来去除各种类型的水。夏圣骥等人^[18]进一步研究发现:在用纳滤膜处理含砷水时,pH 值越高,纳滤膜对砷的去除率越高。曲丹等人^[19]用新型的膜蒸馏技术来去除水中的砷。实验结果表明,膜蒸馏技术对水中 As(III) 及 As(V) 具有较高的去除能力:当产水中砷含量超过 10 $\mu\text{g/L}$ 时,原水中 As(III) 与 As(V) 的浓度可分别高达 40mg/L 和 2000mg/L。这解决了以往膜处理技术对 As(III) 去除效率低的问题。

该技术的优点是:节能、无二次污染,且一般是在常温下操作。缺点是:该技术对设备、膜、操作条件的要求都很苛刻,膜组件昂贵导致其成本高、不经济,此外使用过程中会存在膜污染和膜通量下降问题。随着膜技术的发展,将膜技术与其他工艺组合起来使用将会成为未来的发展趋势。

1.2.4 电渗析法

电渗析法以选择性离子交换膜为分离介质,以直流电场作为驱动力,将电解质离子组分从水溶液和其他组分中分离出来。在分离水中溶质组分时,仅有溶质离子通过交换膜,而溶剂是不通过膜的,且各种溶质离子的迁移方向和迁移速率是取决于溶质离子的带电量、迁移性,溶液的电导率和操作电压等。离子的选择透过性还和离子交换半透膜的性质相关。

此技术是在插有不同电极性的两张半透膜之间通入含砷水,在直流电作用下,水体中的阴阳离子由于电场力的存在而向两极移动;阴膜只容许阴离子——砷

的酸根形式透过,这样就达到除砷和净化水体的目的。此法处理废水的特点是设备简单、操作方便且不需要消耗化学药品,但该技术主要用于物质的纯化,在含砷水处理中目前仍然处于实验阶段,其原因主要是该技术处理能力小,周期长,且需要消耗大量电能,对设备腐蚀大等。

1.2.5 离子交换法

离子交换法就是废水中的离子与离子交换剂上有相同电荷的离子进行交换,从而去除水中污染物的一种方法。在含砷水处理中,离子交换法主要是采用阴离子交换树脂与 As(V) 的阴离子存在形式发生离子交换,使砷被固定在树脂中,而树脂中的无害阴离子释放到水体中,并且处理过的废弃树脂还可用氢氧化钠等来实现树脂的再生和循环使用。胡天觉^[20]制备了一种螯合离子交换树脂。在常温下,该树脂能够高效的交换吸附 As(III) 离子,并且用含 5% 硫化氢的 2mol/L 的氢氧化钠来洗涤可完全回收 As(III) ,并使树脂再生循环使用^[20]。穆庆斌通过对氯离子形式的强碱阴离子树脂床研究发现:该树脂对废水中的 As(V) 能有效去除,但该树脂只能与 As(V) 发生交换反应,若水中含有 As(III) ,则在进入离子交换过程处理前要被氧化成 As(V) ^[21]。

离子交换法的处理量大,操作简单,交换反应快,分离效果好,有利于各种有价成分的回收利用,并且树脂可以再生使用。但是,水中存在的其他溶解固体或其他污染物会影响其去除效率,甚至于悬浮微粒会堵塞交换床,因此,需要预处理过程。但当原水含大量 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 等阴离子时,树脂处理效果受到很大的影响,所以它不太适宜多种污染离子共存水的处理。

1.2.6 生物法

生物法是在生物的作用下氧化、降解、去除重金属,它主要是依据一些对重金属有特殊忍受力的生物的吸收、催化转化、络合作用和沉淀作用等来去除水体中的重金属。生物法除砷不仅是通过生物将砷富集、浓缩,而且还将其甲基化,这在一定程度上降低了水体的毒性(水体中的砷主要是无机砷,而甲基化的砷,如甲基砷、二甲基砷、三甲基砷的毒性比无机砷低很多),所以生物对砷的富集是一个对含砷水体降毒、脱毒的过程。目前的生物除砷方法有:生物膜法、微生物胞内/外转化法、植物吸收法等。

人们常用的生物除砷方法是活性污泥法。由于污泥具有吸附能力,活性污泥对低浓度砷的去除率高于对高浓度砷的去除率;由于整个过程是微生物作用,且 As(III) 对活性污泥的毒性大于 As(V) 的,所以它在处理含砷废水时要将 As(III) 氧化成 As(V) 。但是,由于生物酶只有在适宜的 pH 值和温度下才能发挥最大活性,所以它受 pH 值影响较大——影响微生物对营养物的吸收、酶活性及