

吸附法处理含砷废水的研究进展*

韩彩芸 张六一 邹照华 罗永明**

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650093)

摘要 水体砷污染严重威胁着人类健康和生态系统, 砷污染防治成为全球性环境问题, 含砷水处理受到人们的普遍关注. 与其它除砷方法相比较, 吸附法具有去除效率高, 稳定性好, 不产生或很少产生二次污染, 吸附剂可重复使用等优点, 因而备受青睐. 本文简要介绍了吸附法除砷的原理与特点, 重点综述了矿物质、活性炭、金属(氢)氧化物、生物吸附剂、离子交换树脂和磷酸盐等吸附剂除砷的性能、特点和研究进展. 提出介孔材料和生物吸附剂由于其优良的性价比, 将成为未来的研发热点.

关键词 砷, 吸附剂, 吸附容量.

砷俗称为类金属, 是毒性最大的元素之一. 它可通过自然作用和一些人为活动进入水体. 据 Nriagu 估算, 全球每年由于人类活动排入到水体中的砷为 12.0 万吨^[1], 由于自然作用释放到环境中的砷为 2.21 万吨(其中火山喷发 1.72 万吨, 海底火山 0.49 万吨)^[2], 这些将会对人们赖以生存的水环境造成严重威胁. 目前, 在澳大利亚、加拿大、美国、日本和阿根廷等国都出现了砷中毒事件, 而我国近几年也成为砷污染严重的国家, 仅 2008 年就在贵州独山县、湖南辰溪县、广西河池、云南阳宗海、河南大沙河发生 5 起砷污染事件, 又于 2009 年 1 月在山东省和江苏省交界处的邳苍分洪道发生砷污染事件. 由于砷污染一旦形成, 就会通过食物链或地下水、地面水进入人体或其它生物体严重危害人类健康和整个生态环境. 因此, 含砷水的处理已成为全球普遍关注的研究热点.

本文详细介绍了吸附法处理含砷水吸附剂的研究进展, 并就其未来的研究热点进行展望.

1 吸附法除砷的特点

由于砷对人体和生态环境的危害, 如何将其有效地从水体中去除倍受人们的关注. 目前常用的去除方法有: 沉淀法^[3], 膜处理法^[4], 吸附法^[5], 生物法^[6], 离子交换法^[7], 氧化法^[8], 萃取法^[9] 和电凝聚法^[10] 等. 各种方法均有其自身的特点, 如: 沉淀法除砷技术较为完善, 应用较为广泛, 但它处理后会大量废渣, 造成二次污染; 膜处理法对设备和操作技术要求高; 生物法中微生物对周边环境的要求很严格; 离子交换法不适宜处理多离子污染的废水; 萃取法由于其自身特点, 目前还没有用于工业生产废水和生活饮用水除砷的报道. 吸附法利用吸附剂提供的大比表面积, 通过砷污染物与吸附剂间较强的亲和力达到净化除砷的目的. 吸附法由于简单易行、去除效果好、能回收废水中的砷、对环境不产生或很少产生二次污染, 且吸附材料来源广泛、价格低廉、可重复使用倍受人们关注, 现已成为研究热点^[11].

2 吸附剂种类

2.1 矿物吸附剂

沸石 沸石是由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 和铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 通过共享氧原子连接而成的一类具有规则笼形或孔道结构的硅铝酸盐晶体^[12]. 它具有排列整齐的晶穴、晶孔和孔道, 使其具有独特的选择吸附性. Chutia 等^[13]用合成的 H-MFI-24 和 H-MFI-90 两种沸石来去除 As(V), 实验数据经 Langmuir 等温线拟合所得的吸附容量分别为 $35.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $34.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 近些年来, 人们用 $\text{P}^{[14]}$ 、 $\text{La}^{[15]}$ 、 $\text{Ce}^{[16]}$ 、 $\text{Fe}^{[17]}$ 分别对斜发沸石、天然沸石(其组分为 $\text{Na}_2\text{O}:0.4\text{K}_2\text{O}:0.6\text{CaO}:2.9\text{Al}_2\text{O}_3:18.3\text{SiO}_2:3.2\text{H}_2\text{O}$)、P 沸石和天然

2010 年 1 月 7 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(20867003); 云南省学术技术带头人培养基金项目(2008py010); 昆明理工大学引进人才基金项目(KKZ3200822027).

** 通讯联系人, Tel: +86-871-5170905; E-mail: luoyongming@tsinghua.org.cn

沸石凝灰岩进行改性. 改性后的材料经除砷实验表明, 它们对砷的去除能力较原沸石都有所提高, 其中变化最明显的是 P 改性的斜发沸石, 它对 As(Ⅲ) 的吸附容量在 pH 值为 5 时较改性前提高 6 倍.

粘土矿物 粘土矿物是以铝、镁等为主的硅酸盐矿物, 具有粒径小、比表面积大、高的孔隙率和离子交换性能. 其中高岭土、蒙脱石和伊利石^[18] 是有效的 As(V) 吸附剂. 当 As(V) 浓度为 $6.7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在适宜的 pH 下, 对 As(V) 的最大吸附量在 $0.15\text{—}0.22 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内; 当溶液含有磷酸盐, 且 As(V) 和磷酸盐摩尔浓度相等或磷酸盐浓度比 As(V) 大 10 倍时, 对 As(V) 的吸附都有所降低. 翟辉等^[19] 也用高岭石和蒙脱石进行了砷吸附研究, 在 20℃ 无氧充氮的中性环境下, As 浓度较低 (小于 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 粘土矿物对微量 As(Ⅲ) ($100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 吸附 24h 后达到平衡; 二者对 As(Ⅲ) 的 Langmuir 最大吸附量分别为 $1.586 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.7557 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.

2.2 活性炭

活性炭是椰子壳, 木炭, 木质素, 石油, 焦炭, 骨-炭, 锯末等含碳原料经炭化和活化后制得的碳化物. 它具有丰富的孔隙结构和巨大的比表面积, 且其孔表面上还含有大量羧基、羟基、酚羟基、醌型羰基等官能团. Chuang 等^[20] 用燕麦壳制得的活性炭来去除 As(V), 但去除性能受 pH 影响较大. pH 值从 5 增至 8, 吸附容量从 $3.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $1.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当 pH 值增到 9 时, 吸附容量几乎为 0. 近年来, 人们用 Fe^[21]、Cu^[22]、Zr^[23] 改性的活性炭来吸附砷, 其中 Fe 改性的活性炭对砷的吸附效果最好. Chen 等^[21] 将活性炭中 Fe 含量从 9.4% 增到 16.9%, 其 Langmuir 最大吸附量: pH 6.0 时, 为 $51.3 \text{ mg As(V)} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $38.8 \text{ mg As(Ⅲ)} \cdot \text{g}^{-1}$; pH 8.0 时, As(Ⅲ) 吸附量无明显变化, 但 As(V) 吸附量降低 15%.

2.3 金属(氢)氧化物

复合铁铝氢氧化物 除常规单一铁、铝氢氧化物之外, 张学洪等^[24] 按不同铁、铝物质的量之比合成了复合铁铝氢氧化物. 在不同的初始浓度下, 该材料在 pH 4—8 范围内对 As(V) 都有较高的去除率, 但去除率随 pH 的增加而降低; 由 Langmuir 模型发现, Fe(Ⅲ)/Al(Ⅲ) 按 0.7:0.3 的物质的量之比所得样品 (BET 表面积为 $202.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 1.932nm) 对砷的处理效果最好, 其最优 pH 值为 5, 此时吸附量达 $0.7901 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

层状双氢氧化物 层状双氢氧化物是由两种不同价态的金属离子形成的, 其形成过程中晶格内部发生同晶置换, M^{II} 被 M^{III} 取代产生剩余正电荷, 同时吸附等当量的水化阴离子填充于层间以保持电中性. Wang 等^[25] 利用共沉淀法合成 Mg/Al 物质的量之比为 2:1, 3:1, 4:1 的硝酸型层状双氢氧化物, 并用它作为 As(V) 吸附剂. 由吸附实验知, 3 种吸附剂均能不同程度地去除砷, 它们对 As(V) 的最大吸附量分别为: 1.56, 1.08, $0.36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; 共存离子对吸附性能的影响顺序为 $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^-$, 且摩尔比为 4:1 的吸附剂受竞争离子影响最大. $\text{Cl}^-/\text{As(V)}$ 物质的量之比为 5 时, 2:1、3:1 和 4:1 的硝酸型双氢氧化物吸附容量分别降低 10.3%、13.9%、38.9%.

二氧化锰 由于 MnO_2 的氧化和吸附性能, As(Ⅲ) 在 MnO_2 表面被氧化为 As(V), 然后被吸附在 MnO_2 表面. 梁慧锋等人^[26] 研究了新生态 MnO_2 对水中 As(Ⅲ) 的去除效果, 结果表明, 新生态 MnO_2 对 As(Ⅲ) 的去除率高 (不需要专门的氧化过程和添加氧化剂), 当加入 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等阳离子时, As(Ⅲ) 的去除率接近 100%; 但当加入 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子时, 由于它们与 As(Ⅲ) 发生的竞争吸附, As(Ⅲ) 去除率降低.

二氧化钛 二氧化钛作为一种光催化剂, 具有活性高和稳定性好等优点. Pena 等^[27] 通过硫酸钛水解制备了纳米 TiO_2 晶体 (比表面积是 $330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积是 $0.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). 砷吸附实验发现, 由于光催化氧化作用, 在有光照和溶解氧, pH 4—13 条件下, TiO_2 可迅速将 As(Ⅲ) 氧化成 As(V); 砷吸附在 4h 内达到平衡, 砷吸附量大于 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Bang 等^[28] 用粒状 TiO_2 去除地下水中砷, pH 值为 7 时, 它对 As(Ⅲ) 和 As(V) 的吸附容量分别为 $32.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $41.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

氧化铝 活性氧化铝由于表面积大、孔隙结构合理、物理性能好、化学稳定性好等优点, 将水中砷固定在自身表面, 从而达到除砷的目的. Singh 等^[29] 用活性氧化铝除砷发现, 其除砷机理主要是表面吸附和内扩散, 吸附遵循一级动力学, 去除率受 pH、温度和时间的影响; 吸附最优 pH 值为 7.6, 此时 As(Ⅲ) 去除率达 96.2%, 且去除率随温度升高而降低.

介孔材料 随着介孔硅材料的不断发展, 人们发现介孔材料 (孔径介于 2—50nm 的具有巨大表面

积和多维孔道结构的新型材料)具有其它多孔材料所不具有的优异特性:介孔形状多样,孔隙结构比较规整、有序,孔壁组成和性质可调控;高的比表面积;通过优化合成条件可以得到高的水热稳定性. Kim 等^[30]用离子模板剂法合成介孔氧化铝(比表面达 $307\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径为 3.5nm),并将介孔氧化铝用在含砷水处理中,实验发现,它对 As 的最大吸附量($121\text{mgAs(V)}\cdot\text{g}^{-1}$, $47\text{mgAs(III)}\cdot\text{g}^{-1}$)是普通活性氧化铝(比表面约为 $200\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的 7 倍多,整个吸附反应时间减少到 5h,且可通过 $0.05\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NaOH 来实现其解吸.

其它金属氧化物 Martinson 等^[31]用合成纳米 CuO 晶体(表面积为 $85\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,直径为 12—18nm)在 pH 6—10 内除砷,它对 As(III)和 As(V)的最大吸附量分别为 $26.9\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $22.6\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,共存离子 SO_4^{2-} 和 SiO_3^{2-} 对 As(V)吸附没有影响,但却使 As(III)吸附稍微降低. Manna 等^[32]合成无定形水合氧化锡,并用其来去除饮用水中的砷,实验发现,吸附 As(III)的最优 pH 值为 3.0—8.0,吸附 As(V)的最优 pH 值是小于 3.0;当饮用水 pH 值在 6.5—8.5 时,单分子层吸附容量分别为吸附 $15.85\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.30\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Zhang 等^[33]将 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ce^{4+} 按 2:1:0.8 的物质的量之比混合 1h 合成 Ce—Fe 双金属氧化物. 当用其处理含 As(V) $1.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 3—7 的水溶液时,吸附容量恒定在 $16\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

2.4 离子交换树脂

阳离子交换树脂 现已用在含砷水处理中的阳离子树脂有:Ce(IV)、Cu(II)、Fe(III)、La(III)、Y(III)、Zr(IV)等改性的树脂. Shao 等^[34]用三价金属 La, Ce, Y, Fe, Al 对苯酚甲醛型阳离子交换树脂进行化学改性,并用改性后的树脂进行砷吸附实验,结果显示, Y(III)和 Ce(III)改性的树脂对 As(III)有较好的吸附性能,吸附容量分别为 36.26 和 $34.44\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Fe(III)改性的树脂对 As(V)有很好的吸附能力,其最大吸附容量是 $108.6\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;且共存离子 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 中, PO_4^{3-} 对砷吸附性能的影响较大(当 PO_4^{3-} 浓度为 $25.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Y(III)改性的树脂对 As(III)的去除率从 76.05% 降为 31.43%).

阴离子交换树脂 在含砷水体的处理中,人们对阴离子交换树脂也有一定的研究应用. 如:阴离子交换树脂 IRA-400^[35]和 BIO-RAD AG^[36]. Lenoble 等^[37]合成了负载氧化锰的聚苯乙烯型阴离子树脂,并用其进行动态吸附试验来去除砷,实验表明,该树脂对 As(III)和 As(V)的吸附容量分别为 $53\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $22\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

2.5 生物吸附剂

生物吸附是利用生物体及其衍生物来吸附水中砷. 虽然砷对生物体有很强的毒害作用,但有些生物由于本身或驯化而对砷有一定的耐受性,通过离子交换、表面络合、氧化还原和无机微沉淀等原理将砷从水中去除.

目前,人们除对传统的活性污泥除砷^[38]进行深入研究之外,进一步用壳聚糖^[39]、霉菌^[40]、植物提取物^[41]、纤维素^[42]和一些农林废弃物^[43]作为吸附剂来除砷. Boddu 等^[39]用壳聚糖涂层的材料为吸附剂来去除 As(III)和 As(V), pH 4.0 时, Langmuir 吸附容量分别为: $56.5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $96.46\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Pokhrel 等^[40]用氧化铁涂层的黑曲霉菌去除砷,吸附容量分别为: $880\mu\text{gAs(III)}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1080\mu\text{gAs(V)}\cdot\text{g}^{-1}$, 经 $0.25\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH 再生后的吸附剂对砷的吸附容量为: $1210\mu\text{gAs(III)}\cdot\text{g}^{-1}$, $514\mu\text{gAs(V)}\cdot\text{g}^{-1}$. Pandey 等^[41]用从苦瓜中得来的生物来吸附 As(III), 其最优 pH 值为 9, 此时吸附容量达 $0.88\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 吸附反应在 45min 内达平衡; 共存离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 As(III)吸附没有影响,但 Cd^{2+} 和 Se^{4+} 可提高 As(III)去除率,使其大于 85%. Huang 等^[42]用负载 Zr(IV)的胶原纤维来去除水溶液中的 As(III), pH 值在 9.0—12.0 内, 吸附剂均可有效去除 As(III), pH 值为 11.0 时, 吸附容量达到最大 $54.02\text{mgAs(III)}\cdot\text{g}^{-1}$. 橘子皮富含纤维素、半纤维素、果胶、木质素、水分, Ghimire 等^[43]通过对其进行磷酸化改性后又负载上 Fe(III), 合成了在碱性和中性条件下对 As(III)有较好吸附性能、在酸性条件下对 As(V)有良好吸附性能的吸附剂.

2.6 磷酸盐

在除砷中, 现已报道的磷酸盐吸附剂主要是磷酸铁. Lenoble 等^[44]合成了磷酸铁(无定形/晶体), As(III)被 Fe(III)氧化成 As(V), 磷酸盐被 As(V)所取代(可能是由于磷酸盐与砷酸盐有相似离子半径: AsO_4^{3-} 为 248nm , PO_4^{3-} 为 238nm), As(V)以沉淀 $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 两种形式存在, 吸附实验证明, 磷酸铁对 As(III)的去除能力大于 As(V), 且无定形磷酸铁去除能力大于晶体磷酸铁, 最

大吸附量分别为 $21 \text{ mg As(III)} \cdot \text{g}^{-1} \text{ FePO}_4$ (无定形), $10 \text{ mg As(V)} \cdot \text{g}^{-1} \text{ FePO}_4$ (无定形), $16 \text{ mg As(III)} \cdot \text{g}^{-1} \text{ FePO}_4$ (晶体), $9 \text{ mg As(V)} \cdot \text{g}^{-1} \text{ FePO}_4$ (晶体). 但用磷酸铁作为吸附剂要释放大量的铁和磷酸盐, 所以只能作为工业水处理中的备选材料, 不能用于饮用水处理.

2.7 工业废弃物

为了降低成本, 节约资源, 达到以废治废的目的, 人们不断对废弃物展开研究, 开发新吸附剂.

赤泥是氧化铝生产过程中产生的废物, Altundogan 等^[45]用它作为砷吸附剂, 其最大吸附容量分别是 $4.31 \mu\text{mol As(III)} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.07 \mu\text{mol As(V)} \cdot \text{g}^{-1}$. 后来, 他们又对赤泥进行了活化(加热和酸处理)^[46], 并将活化赤泥用在砷处理上, 实验证明, 当初始砷浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附剂添加量为 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除 As(V) 和 As(III) 的最优 pH 值分别为 7.25 和 3.50, 此时去除率相应为 96.52% 和 87.54%.

粉煤灰是废物处理中的一个重要问题. 而我国是个产煤大国, 以煤炭为电力生产的基本燃料. 随着电力产业的迅速发展, 粉煤灰的排放量急剧增加. Li 等^[47]用含铁较多的粉煤灰进行 As(V) 吸附实验发现: 该材料能有效去除水中的 As(V) , 其 Langmuir 吸附容量为 $19.46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 8h 时吸附达到平衡.

3 结语

作为传统的水处理技术, 吸附法以高效、简便、选择性好等优点在含砷废水处理中具有独特的应用. 目前, 吸附材料发展较为成熟, 人们已在砷吸附剂方面取得一定成果, 各种砷吸附剂吸附性能见表 1. 笔者认为以下 3 点将会成为未来研究的热点.

表 1 各类砷吸附剂吸附性能的比较

Table 1 Comparison of the adsorption performance of several types arsenic adsorbents

吸附剂类型及代表性吸附剂	价态	最大吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	主要影响因素	最佳吸附条件	吸附剂特点	吸附速率	吸附剂
再生矿物吸附剂	H-MFI-90 沸石 ^[13]	As(V) 35.8	pH, 吸附时间(t), 初始浓度(c)	pH = 3.15, $t = 100 \text{ min}$, $c = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	表面积为 $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	刚开始的 80min 较快, 100min 时达到平衡	可用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 HCl 再生
活性炭	铁改性活性炭 ^[21]	As(III) 38.8, As(V) 51.3	pH, 铁含量(n),	pH = 6, $n = 11.7\%$	床层体积为 25000	3h 内去除 80% 的砷, 6h 内达到平衡	未见报道
金属氢氧化物	活性氧化铝 ^[29]	As(III) 0.1803	pH, 吸附时间(t), 初始浓度(c), 反应温度(T)	pH = 7.6, $t = 6 \text{ h}$, $c = 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$	表面积 $370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 2nm	6h 内去除 85% 的砷	未见报道
	介孔氧化铝 ^[30]	As(III) 47, As(V) 121	pH	pH 值为 5	介孔结构, 比表面积为 $307 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 3.5nm	1h 内去除 85% 的砷, 5h 内达到平衡	可用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 再生
离子交换树脂	Fe(III)改性的阳离子树脂 ^[34]	As(V) 108.75	pH, 吸附时间(t), 磷酸盐含量(n), 初始浓度	pH = 4.60, $t = 3 \text{ h}$, $n = 0$	树脂有效直径 0.5—0.65 mm, 密度约 $785 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	初始 3h 反应快, 3h 时达到平衡	未见报道
生物吸附剂	壳聚糖涂层生物吸附剂 ^[38]	As(III) 56.5, As(V) 96.46	pH	pH = 4.0	表面积为 $125.24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.175 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平衡时间为 24h	可用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 再生
磷酸盐	无定形磷酸铁 ^[41]	As(III) 21, As(V) 10	pH	吸附 As(III) 的最佳 pH 值为 7—9, 吸附 As(V) 的最佳 pH 值为 6—7.5	表面积为 $35.9 \pm 0.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	未见报道	未见报道
工业废弃物	含铁粉煤灰 ^[44]	As(V) 19.46	pH, 吸附时间(t)	pH = 2.5, $t = 8 \text{ h}$	表面积为 $140.07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 2.3nm	开始 6h 较快	未见报道

(1)对吸附机理的研究. 一直以来,寻求更为高效、廉价吸附剂是吸附研究者的研究目标,但人们对吸附剂的吸附机理还不透彻,所以对吸附机理展开深入的研究将会成为未来的一个研究重点.

(2)介孔吸附材料的制备以及对介孔吸附剂进行更深层次的优化如改性等. 由表 1 对各类吸附剂吸附性能的比较可知,介孔氧化铝的吸附效果较好. 就介孔氧化铝与普通活性氧化铝相比而言,前者不仅表现出很好的吸附性能,且再生循环使用问题也相对比较容易解决. Iwamoto 等^[48]用六方晶体介孔硫酸铝来吸附砷,通过离子交换吸附作用,它对 As(V)和As(III)的饱和吸附容量分别是 $229.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $210 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

(3)生物吸附剂的研发. 生物吸附为含砷水处理提供了另一种经济可行的技术,特别是对来源广泛、价格低廉的富含羟基、木质素、纤维素类物质的工农业废弃物的开发和改性. 再者,可针对废水成分培养出特殊的、专门的生物吸附剂.

参 考 文 献

- [1] Nriagu J O, Pacyna J M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals[J]. *Nature*, 1988, 333 (6169):134-139
- [2] Matschullat J. Arsenic in the geosphere-a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 249(1/3):297-312
- [3] McNeill L S, Edwards M. Soluble arsenic removal at water treatment plants[J]. *Journal-American Water Works Association*, 1995, 87(4):105-113
- [4] Floch J, Hideg M. Application of ZW-1000 membranes for arsenic removal from water sources[J]. *Desalination*, 2004, 162:75-83
- [5] Guan X H, Wang J M, Chusuei C C. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide; Macroscopic and microscopic studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 156 (1/3):178-185
- [6] Pokhrel D, Viraraghavan T. Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass[J]. *Water Research*, 2006, 40(3):549-552
- [7] Ghurye G L, Clifford D A, Tipp A R. Combined arsenic and nitrate removal by ion exchange[J]. *Journal-American Water Works Association*, 1999, 91(10):85-96
- [8] Emmett M T, Khoe G H. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions[J]. *Water Research*, 2001, 35(3):649-656
- [9] Kim J Y, Davis A P, Kim K W. Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailing iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(1):189-195
- [10] Parga J R, Cocke D L, Valenzuela J L, et al. Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 124:247-254
- [11] Bissen M, Frimmel F H. Arsenic-a review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment[J]. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2003, 31(2):97-107
- [12] Cundy C S, Cox P A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time[J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(3):663-701
- [13] Chutia P, Kato S, Kojima T, et al. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(1):440-447
- [14] 李曼尼, 刘晓飞, 江雅新, 等. 改性斜发沸石在水处理中的应用[J]. *环境化学*, 2007, 26(1):21-26
- [15] Pu H P, Huang J B, Jiang Z. Removal of arsenic (V) from aqueous solutions by lanthanum loaded zeolite[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2008, 82(5):1015-1019
- [16] Haron M J, Ab Rahim F, Abdullah A H, et al. Sorption removal of arsenic by cerium-exchanged zeolite P[J]. *Materials Science & Engineering*, 2008, 149(2):204-208
- [17] Stanic T, Dakovic A, Zivanovic A T M, et al. Adsorption of arsenic (V) by iron (III)-modified natural zeolitic tuff[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, 7(2):161-166
- [18] Manning B A, Goldberg S. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1996, 44(5):609-623
- [19] 翟辉, 孙红霞, 李义连, 等. 微量 As(III) 在粘土矿物上的吸附模拟实验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(6):2246-2250
- [20] Chuang C L, Fan M, Xu M, et al. Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4):478-483
- [21] Chen W F, Parette R, Zou J Y, et al. Arsenic removal by iron-modified activated carbon[J]. *Water Research*, 2007, 41(9):1851-1858
- [22] Manju G N, Raji C, Anirudhan T S. Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water[J]. *Water Research*, 1998, 32(10):3062-3070
- [23] Daus B, Wennrich R, Weiss H. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study[J]. *Water Research*, 2006, 38

(12);2948-2954

- [24] 张学洪,朱义年,刘辉利. 砷的环境化学作用过程研究[M]. 北京:科学出版社, 2009: 60-80
- [25] Wang S L, Liu C H, Wang M K, et al. Arsenate adsorption by Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying the Mg/Al ratio[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 43(1):79-85
- [26] 梁慧峰,马子川,张杰,等. 新生态二氧化锰对水中三价砷去除作用的研究[J]. *环境污染与防治*, 2005, 27(3):168-171
- [27] Pena M E, Korfiatis G P, Patel M, et al. Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide[J]. *Water Research*, 2005, 39(11):2327-2327
- [28] Bang S, Patel M, Lippincott L, et al. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(3):389-397
- [29] Singh T S, Pant K K, Equilibrium kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 36(2):139-147
- [30] Kim Y H, Kim C, Choi I, et al. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(3):924-931
- [31] Martinson C A, Reddy K J. Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 336(2):406-411
- [32] Manna B, Ghosh U C. Adsorption of arsenic from aqueous solution on synthetic hydrous stannic oxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1/2):522-531
- [33] Zhang Y, Yang M, Huang X. Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent[J]. *Chemosphere*, 2003, 51(9):945-952
- [34] Shao W, Li X, Cao Q, et al. Adsorption of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using metal(III)-loaded amberlite resins[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 91(1/4):138-143
- [35] Basha C A, Selvi S J, Ramasamy E, et al. Removal of arsenic and sulphate from the copper smelting industrial effluent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 141(1/3):89-98
- [36] Jay J A, Keon Blute N, Hemond H F, et al. Arsenic-sulfides confound anion exchange resin speciation of aqueous arsenic[J]. *Water Research*, 2004, 38(5):1155-1158
- [37] Lenoble V, Chabroulet C, Shukry R, et al. Dynamic arsenic removal on a MnO₂-loaded resin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(1):62-67
- [38] 苏廷芝,顾国维. 活性污泥法处理含砷废水初探[J]. *四川环境*, 2006, 25(8):68-71
- [39] Boddu V M, Abburi K, Talbott J L, et al. Removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent[J]. *Water research*, 2008, 42(3):633-642
- [40] Pokhrel D, Viraraghavan T. Arsenic removal in an iron oxide-coated fungal biomass column: Analysis of breakthrough curves[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6):2067-2071
- [41] Pandey P K, Choubey S, Verma Y, et al. Biosorptive removal of arsenic from drinking water[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2):634-637
- [42] Huang X, Jiao L, Liao X, et al. Adsorptive removal of As(III) from aqueous solution by Zr(IV)-loaded collagen fiber[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(15):5623-5628
- [43] Ghimire K N, Inoue K, Yamaguchi H, et al. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste[J]. *Water Research*, 2003, 37(20):4945-4953
- [44] Lenoble V, Laclautre C, Deluchat V, et al. Arsenic removal by adsorption on iron(III) phosphate[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2005, 123(1/3):262-268
- [45] Altundogan H S, Altundogan S, Tumen F, et al. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud[J]. *Waste Management*, 2000, 20(8):761-767
- [46] Altundogan H S, Altundogan S, Tumen F, et al. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud[J]. *Waste Management*, 2002, 22(3):357-363
- [47] Li Y, Zhang F S, Xiu F R. Arsenic(V) removal from aqueous system using adsorbent developed from a high iron-containing fly ash[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(21):5780-5786
- [48] Iwamoto M, Kitagawa H, Watanabe Y. Highly effective removal of arsenate and arsenite ion through anion exchange on zirconium sulfate surfactant micelle mesostructure[J]. *Chemistry Letters*, 2002, 8(31):814-815

RESEARCH PROGRESS OF ARSENIC-CONTAMINATED WASTEWATER TREATMENT BY ADSORPTION METHOD

HAN Caiyun ZHANG Liuyi ZOU Zhaohua LUO Yongming

(Faculty of Environment Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093, China)

ABSTRACT

Arsenic pollution in water exerts great risks on human health and ecosystem, and arsenic pollution prevention has been recognized as a globally environmental challenge. Therefore, the removal of arsenic species from contaminated water has been brought into focus around the world. Compared with other conventional methods, adsorption has attracted considerable attention due to the following advantages such as high efficiency, reliability, not producing harmful byproducts. In this article, the principle and characteristics of adsorption were briefly introduced, and the performance, the features and the corresponding research advance of various kinds of arsenic adsorbents including mineral, active carbon, metal (hydr-) oxide, phosphate, biosorbent and ion-exchange resin were systemically reviewed. The results indicate that mesoporous material adsorbent and biosorbent would be the central issue in the future because of their excellent performance relative to the cost.

Keywords: arsenic, adsorbent, adsorption capacity.

“第六届全国环境化学大会”通知（第一轮）

近年来,我国环境化学研究发展迅速,在化学污染物的检测、环境行为、演变趋势、生态效应、毒理与健康风险和控制技术等方面都取得了新的进展,为保护生态环境、人类健康以及社会经济可持续发展做出了突出贡献.我国环境化学界群星璀璨、新人辈出,已经在国际学术界占有重要的地位.为进一步交流环境化学研究的最新成果,探讨环境化学发展的战略方向,促进环境化学研究的创新,经中国化学会环境化学专业委员会和中国环境科学学会环境化学分会研究,定于2011年9月21—24日在上海隆重举行“第六届全国环境化学大会”(The 6th National Conference on Environmental Chemistry, 6th NCEC).

“第六届全国环境化学大会”主题是“环境化学与可持续发展”,会议主要议题:1. 大气污染化学与控制技术;2. 水污染化学与控制技术;3. 土壤污染与修复、固体废物处理;4. 生态毒理与健康效应;5. 理论环境化学、环境模型;6. 环境分析方法与标准;7. 污染控制化学、环境友好过程与绿色化学;8. 环境管理与政策.会议将根据环境化学学科的最新进展而设置多种议题,举办环保与分析仪器展览、学术论文报告、研究生专题报告会,邀请国内外著名专家做大会和分会报告.将充分体现“创新、参与、合作、前瞻”的会议宗旨,促进环境化学学科的发展,推动国内外学术研究的合作,加快环境化学的科学建设与人才培养.联合国将2011年定为“国际化学年”,本届环境化学大会也是中国化学会组织的“国际化学年在中国”活动的一部分.

“第六届全国环境化学大会”由上海师范大学、复旦大学和上海交通大学共同承办.协办单位:上海市环境学会;上海市化工园区;环境化学与生态毒理学国家重点实验室;《环境化学》杂志.

会议时间:2011年9月21—24日,21日全天报到,24日下午可以离会.接收摘要时间:2010年11月1日—2011年7月15日.摘要及论文提交:摘要限制在A4纸1页之内.请按照“第六届全国环境化学大会”网站上的摘要模板准备,并通过网络提交摘要.

大会将优选一些论文在“环境化学”期刊上以专辑的形式优先发表.希望在“环境化学”上发表的论文作者,请同时提交全文.所提交的论文,须是未曾发表的结果,并依据“环境化学”期刊的格式要求撰写.

会议联系人:朱建老师,13564705849, E-mail: jianzhu@shnu.edu.cn

霍宇凝老师,13601862218, E-mail: huoyuning@shnu.edu.cn

会议网址:www. EnvironChem. org