

含砷废水处理研究进展

高小娟, 王 璠, 汪启年

(中国环境科学研究院环保部清洁生产中心, 北京 100012)

[摘要] 介绍了含砷废水的危害和处理技术发展现状, 分析了传统除砷工艺技术的特点及局限性。对吸附法处理含砷废水进行了重点阐述。结果表明, 吸附法是同时实现废水除砷和砷资源回收利用的有效技术, 而吸附法处理含砷废水的关键在于吸附剂的性能。因此为应对新的生活饮用水水质标准的要求, 开发廉价、高效、稳定的新型除砷吸附材料将是重点关注的研究方向。

[关键词] 含砷废水; 吸附法; 生物法; 膜技术

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2012)02-0010-06

Advances in the research on arsenic-bearing wastewater treatment

Gao Xiaojuan, Wang Fan, Wang Qinian

(Cleaner Production Center of MEP, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The hazard of arsenic-bearing wastewater and the present situation concerning the technology of its treatment are introduced. The characteristics and limitations of various traditional arsenic removing technologies are analyzed. The application of adsorption method to the treatment of arsenic-bearing wastewater is expounded emphatically in detail. The results show that adsorption method is effective on arsenic removal, as well as on the recycle of arsenic from arsenic-bearing wastewater, and the efficiency depends on the characteristics of the adsorbents. To answer for the requirements of new water quality standard, new materials with low-cost and high-efficiency and strong-stability should be mainly developed in future study.

Key words: arsenic-bearing wastewater; adsorption method; biological method; membrane technology

砷在自然界中广泛分布, 具有类金属特性, 其产品主要用于木材防腐剂、玻璃搪瓷工业、农药、合金材料、医药、饲料化工等领域, 特别是在医药、合金材料方面具有特殊用途。但砷多与其他矿物(如有色金属矿物)伴生存在, 由于自然释放和人为的开发, 尤其是对贫矿的大量开采和使用, 生产过程中大量砷随主元素被开发出来进入环境^[1]。采矿、有色金属冶炼、硫酸制备、化工染料及农药生产等工业领域排出的废水往往含有高浓度砷^[2-4]。

砷是一种原生质毒物, 可通过与蛋白和酶的巯基(—SH)相互作用(使蛋白质和酶在细胞内变性)以及增加细胞内的活性氧引起细胞损伤而产生毒性^[5], 已被美国疾病控制中心(CDC)和国际癌症研究机构(IARC)确定为第一类致癌物质^[6]。砷还具有遗传毒性, 属于世界卫生组织(WHO)优先控制污染物^[7]。国内外都曾发生过由于含砷废水污染饮用水源而引起的砷中毒事件^[8], 另外国外还报道过由于长期职业性暴露而导致的砷中毒事件^[1]。由于砷在

生物体内的毒性蓄积效应, 砷污染对生态环境的破坏具有不可逆性^[1]。因此, 各国对饮用水中砷的标准有着严格的控制。我国 2007 年 7 月 1 日起实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)将砷的最高允许质量浓度由 50 $\mu\text{g/L}$ 修订为 10 $\mu\text{g/L}$, 与美国环保署(US EPA)、WHO 等规定的标准保持一致, 这给废水除砷工艺技术带来新的挑战。目前国内外除砷技术主要有沉淀法、离子交换法、膜分离法、生物法和吸附法等, 而沉淀法和吸附法应用最多。

1 沉淀法

沉淀法就是利用可溶性砷能够与钙、镁、铁、铝等金属离子形成难溶化合物的特性, 以钙、铁、镁、铝盐及硫化物等作沉淀剂, 经沉淀后过滤除去溶液中的砷。主要包括中和沉淀法、铁氧体法、硫化物沉淀法、混凝法(亦称吸附胶体沉淀法或载体共沉淀法)等^[9], 常用的沉淀剂有石灰、氯化铁、聚合硫酸铁、硫酸亚铁、明矾和硫化钠等。

由于铁盐尤其是三价铁与 $\text{As}(\text{V})$ 形成的砷酸铁(FeAsO_4)溶度积很小($K_{sp}=5.8\times 10^{-21}$),而且 $\text{As}(\text{V})$ 的毒性远高于 $\text{As}(\text{III})$,所以尽管一些药剂在适当的 pH 条件下也可以与 $\text{As}(\text{V})$ 反应生成沉淀物,但在实践中应用比较广泛的还是基于三价铁与 $\text{As}(\text{V})$ 的反应。首先将废水中的 $\text{As}(\text{III})$ 氧化为 $\text{As}(\text{V})$,控制适宜 pH 使三价铁与 $\text{As}(\text{V})$ 发生反应生成沉淀物而分离。常用的氧化剂有 O_3 、 H_2O_2 、 MnO_2 、高铁酸盐^[10-13]等,也有人采用光催化氧化技术^[14]对含砷废水进行预氧化处理。

Fe^{3+} 又可在 pH 适当的溶液中以 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ 等形式存在,并易水解形成多核络合物,能够强烈吸附废水中的胶体微粒,通过吸附、架桥、交联等作用促使胶粒相互碰撞而絮凝,并与生成的 FeAsO_4 发生吸附共沉淀,从而提高除砷效率;另外适当地添加高分子絮凝剂[如聚丙烯酰胺(PAM),PAM 具有水溶性高分子长链线结构],可在相距较远的各微小沉淀物颗粒间形成聚合物桥并逐渐增大,最终形成大絮凝体而快速沉降,大大强化了除砷效果^[15]。

高 pH 下部分砷酸铁沉淀会转化为氢氧化铁或针铁矿,使砷酸根离子重新被释放出来^[4],所以出水 pH 应控制在 6~9 为宜^[15]。有研究提出采用两段沉淀法除砷,即对一次中和沉淀后上清液再加药剂(如铁盐、含铁的钙铁复合絮凝剂、有机搜捕剂等)进行除砷,使最终出水砷达标。某大型铜冶炼企业采用石灰乳两段中和加铁盐除砷工艺处理含砷酸性废水,该方法不仅利于控制出水 pH,而且能够节省铁盐用量。生产实践证明,该工艺有效可行,在出水砷达标的同时还能保证其他重金属离子达标^[2]。

沉淀法工艺简单,投资较少,目前还是大多数企业含砷废水的主要处理方法。实际应用中往往采用 2~3 种沉淀剂组合使用,如应用最有效的氢氧化钙和氯化铁组合,其除砷效率可达 99%^[16]。高铁酸盐具有高氧化性和多相凝聚的特性,苑宝玲等^[17]利用高铁酸盐法取代氧化铁盐法,研究了其对饮用水中砷的去除效果,结果表明,在高铁酸盐与砷质量比为 15:1, pH 为 5.5~7.5,氧化时间为 10 min,絮凝时间为 30 min 的最佳实验条件下,处理后水样中砷残留量可以达到 10 $\mu\text{g/L}$ 的国家饮用水标准,而且处理效果不受盐度和硬度的干扰。该方法只添加一种试剂就起到了氧化和絮凝的双重效果,使处理方法得到简化。谢晓梅等^[18]研究了稀土元素铈作为絮凝剂对

废水中砷的去除效果,发现在最佳条件下,其对砷初始质量浓度为 100 mg/L 的废水的 $\text{As}(\text{V})$ 去除率>96%、 $\text{As}(\text{III})$ >99%,出水砷浓度能够满足排放标准的要求,而且所生成的污泥量从体积和质量上均比常用絮凝剂 FeCl_3 、 FeSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等要少许多。但是,该方法目前还多用于对高浓度的含砷废水的预处理,处理的深度尚需进一步提高;并且该法往往需要投加大量的化学药剂,最终以沉淀物的形式沉淀出来,产生大量的含砷废渣,量大且成分复杂,目前尚无较好的处理方法,对其中的砷也无法进行回收利用,长期堆存还很容易导致二次污染问题。

2 离子交换法

离子交换技术在水质软化及重金属离子的去除方面得到了广泛的应用。该法通常是通过离子交换树脂上的离子与废水中的目标离子进行交换而达到去除污染物的目的,实际上是一种特殊的吸附。国内外近几年出现了应用活性炭更换树脂、硫化物再生树脂、螯合树脂等处理含砷废水的方法^[19]。

F. G. A. Vagliasindi 等^[20]采用固定床离子交换吸附反应器装填强碱性阴离子交换树脂处理含砷废水,对砷的形态和去除效果进行了实验研究。刘振中等^[21]研究了离子交换纤维(IEF)去除 $\text{As}(\text{V})$ 的性能,结果表明,IEF 除 $\text{As}(\text{V})$ 的潜力较大,在 $\text{As}(\text{V})$ 初始质量浓度为 25 mg/L 时,其对 $\text{As}(\text{V})$ 的吸附量达到 285 mg/g,偏酸性环境利于吸附的进行,共存离子的存在影响 IEF 的除砷效率,可通过负载铁到 IEF 上而提高 IEF 对 $\text{As}(\text{V})$ 的选择性,有效解决共存离子的竞争问题。含硫基型螯合树脂对 $\text{As}(\text{V})$ 有高的亲和力,胡天觉等^[19]合成了一种对 $\text{As}(\text{V})$ 离子具有高效选择性的含氢硫基的选择性螯合树脂,对 $\text{As}(\text{V})$ 为 5 g/L 的溶液脱砷率高于 99.99%,脱砷溶液中砷含量完全达标。吸附饱和的离子交换柱用 2 mol/L 的氢氧化钠(硫氢化钠质量分数为 5%)作洗脱剂进行洗脱,可完全回收 $\text{As}(\text{V})$ 并使树脂再生循环利用。

离子交换技术的最大优点在于可以实现资源的回收利用,从而化害为利。但树脂价格较高,一次性投入较大,且受树脂选择性的限制,该方法处理含砷废水对原水水质要求较高,一般适用于处理离子成分单一而又对出水水质要求较高的工业用水或饮用水。当原水中有大量阴离子(SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 等)共存时,竞争吸附导致其除砷效率大大降低,需要对原水进行预处理,此时再用该法处理含砷废水就显得

不经济。

3 膜分离技术

膜分离法是利用膜的选择透过性,根据多组分流体中各组分在膜中传质选择性的差异,借助较高的外压,来实现对其的分离、分级、提纯或富集。根据膜孔径大小可分为微滤、超滤、纳滤和反渗透。无锡化工研究所曾采用醋酸纤维反渗透膜对农药含砷废水(质量浓度 500~700 mg/L)进行处理,除砷效率达到 97.9%^[1]。夏圣骥等^[22]在室温条件下用纳滤膜对含砷废水进行处理,发现纳滤膜对 As() 的去除率很高,一般大于 90%,且明显大于对 As() 的去除率。随着进膜水 As() 浓度的升高,纳滤膜对其去除率下降;而且进水的 pH 影响纳滤膜对砷的去除,pH 越高,纳滤膜对砷的去除率越高。P. Brandhuber 等^[23]用超滤膜处理含砷废水,采用一系列的梯次试验,研究了操作条件和水质对除砷效果的影响,实验结果表明,超滤膜对砷的去除规律和 Donnan 模型一致。用该方法进行废水处理,不涉及相变,不需投加其他物质,无二次污染,操作方便,不仅可以达到净化的目的,而且出水水质一般较高,可用作二次水源。但是该技术对设备、膜、操作条件的要求都很苛刻,目前还主要用于高纯水和超纯水的制备,工业规模的应用实例还比较少。

4 生物法

生物法由于其高效、无二次污染、处理费用低等优点,在污水处理中具有明显优势。砷可以被水体中某些微生物富集和浓缩,也可以被这些生物体氧化和转化,如甲基化,而甲基化后的砷毒性明显比无机砷的毒性降低。生物法就是利用这一特性来对砷降毒、脱毒,以解决水体砷污染问题。该方法目前主要是通过特定培养基上培养菌种,产生一种类似于活性污泥的絮凝结构的物质,与含砷废水充分接触,结合其中的砷而絮凝沉降,然后分离,达到除砷效果。

杨宏等^[24]用已培养成熟的生物除锰滤池对含 As() 为 0.05~0.25 mg/L、Mn²⁺为 0.5~3.0 mg/L 的原水进行处理,结果表明,经过 15 d 左右的运行培养后,滤池表现出了良好的除锰和除砷能力,出水 As()、Mn²⁺的质量浓度分别为 0.02 mg/L 和 0.05 mg/L 左右。

菌藻共生体中,藻类和细菌表面存在许多功能团,如羟基、氨基、羧基、巯基等,可与水中的砷共价

结合,而且藻类易于驯化,能够耐受高浓度毒物,因而被用于含砷废水的处理。廖敏等^[25]研究了菌藻共生体对废水中砷的去除效果,其培养分离所得菌藻共生体中以小球藻为主,菌藻共生体积累砷达 7.47 g/kg。在引入菌藻共生体并培养 16 h 后,其对无营养源的含 As()、As() 的废水除砷率达 80% 以上,并趋于平衡;含营养源的 As()、As() 的废水中,菌藻共生体对 As() 的去除率大于 As(),对 As() 去除率超过 70%,但对 As() 的去除率也在 50% 以上,在除砷过程中同时出现砷的解吸现象。在无营养源条件下,对 As()、As() 混和废水的除砷率超过 80%。

此外,还有活性污泥法,诸多研究表明,活性污泥 ECP(胞外多聚物)能大量吸附溶液中的金属离子,尤其是重金属离子与 ECP 的络合更为稳定。该方法的除砷效果受砷浓度和价态、有机负荷、pH、污泥龄以及污泥浓度的影响。而该方法的首要条件是筛选出对砷有强耐受力和高吸收能力的微生物,杨洁等^[3]就成功地筛选到一株菌,该菌株可以在 As() 质量浓度为 500 mg/L 或 As() 为 1 500 mg/L 的培养基中正常生长,并显示出对 As() 具有一定的氧化能力及对无机砷的甲基化能力。未来我们也有望从土壤中筛选出对砷有高耐受力及特殊处理效果的混合菌种制成液态或固态的产品,向活性污泥中投加来达到对砷的高效处理,用于工业含砷废水的净化。

5 吸附法

吸附法主要是利用吸附剂(具有大的活性表面积或吸附基团)的强大吸附作用吸附砷,然后通过过滤达到除砷的目的。该法处理含砷废水,可以将废水中砷浓度降至最低水平且不增加盐浓度,具有处理效率高、吸附干扰小等优点,一些性能优良的吸附剂还可以实现再生重复利用,不会或者很少产生二次污染问题,在治理污染的同时还可以实现对砷的资源化回收利用,常见的除砷吸附剂可以归纳为 6 类。

5.1 活性材料

活性炭、活性氧化铝等许多活性材料都是废水处理中常用的吸附剂,目前也被用来进行水体除砷。张萃等^[26]通过静态吸附实验,研究了活性炭对溶液中砷的去除率。研究表明,其对溶液(砷质量浓度为 10 mg/L)中砷的去除率最大可达 98.6%,另外 Cr() 离子的存在可提高活性炭对溶液中砷的吸附

去除率。张巧丽等^[27]以实验室制备的氧化铁、经硝酸和草酸铁改性的活性炭 12×40(AC 1)为原料,制成两种氧化铁/活性炭复合吸附材料[FeO/AC-H 和 AC/Fe₂(C₂O₄)]。采用静态吸附实验方法,对 AC 1、FeO/AC-H 和 AC/Fe₂(C₂O₄)这 3 种吸附剂的除砷效果进行了研究。孙迎涛等^[28]将电厂粉煤灰在 200 ℃ 下活化 0.5 h 后用于含砷废水处理,同时这也是固体废弃物资源化利用的一条有效途径。陈云嫩等^[29]用骨炭(由脱脂骨头在隔绝空气的条件下经脱脂、脱胶、高温灼烧、分拣等多道工序碳化制得的一种无定型碳)做吸附剂进行了除砷实验研究。该法处理含砷废水具有吸附和洗脱再生效率高、处理费用低的优点,但是一些活性材料如粉煤灰,处理后如何将其从溶液中有效分离还是一个问题。

5.2 黏土类材料

黏土是含铝、镁等元素为主的一类硅酸盐类矿物。其颗粒细小,且比表面积大,具有很好的物理吸附性和表面化学活性。有研究者就采用黏土材料或经过处理的黏土材料作吸附剂来处理含砷废水。那平等^[30]采用水热法制备了以四氯化钛为前驱物的未经热处理的钛柱撑蒙脱石,材料颗粒均匀,晶型完整,性能稳定,比表面积大,且表面羟基含量多,研究发现该材料对水体中的砷酸根有良好的吸附效果。刘建等^[31]以高岭土(主要成分是含水硅酸铝)为原料通过碱熔合得到类似于分子筛的笼状骨架结构,并将 Fe³⁺通过离子交换吸附负载在其骨架上实现改性,利用改性后的吸附剂对微量含砷水进行处理,发现改性高岭土具有良好的吸附除砷性能,对含 As(V) 5~40 mg/L 的原水,平衡除砷率可达 99% 以上,且水中常见共存离子不影响砷的去除效果,无二次污染。

5.3 稀土类材料

我国是世界第一大稀土资源国,利用稀土元素的水合氧化物和稀土盐类具有较高的吸附阴阳离子的能力的特性,开发以稀土元素为主要吸附成分的新型吸附剂(如将稀土氧化物直接加载在多孔载体上)极具发展前景。S. A. Wasay 等^[32]就以镧浸渍处理的硅胶作吸附剂研究了其对砷的吸附效果。谢晓梅等^[18]研究了稀土元素铈对废水中砷的去除效果。张昱等^[33-34]研制了一种由铈铁合成的新型稀土基无机除砷吸附剂,并与活性氧化铝进行了饮用水除砷对比试验,发现稀土基铈铁吸附材料除砷 pH 范围较后者宽,吸附量也较后者大得多,而且除砷效果不受硬度、盐度和氟离子的干扰;此外还初步探索了砷在

金属氧化物/水界面上的吸附机制,研究了金属表面羟基在这一过程中的作用。

5.4 纳米材料

纳米材料由于其微粒尺寸小(1~100 nm),因而具有一系列新异的物理化学特性和比传统材料更优越的特殊性能。如随着粒径的减小,表面原子数、表面积、表面能和表面结合能都迅速增大。由于表面原子周围缺少相邻的原子,较容易与其他原子相结合而达到饱和,因而具有很好的化学活性和很强的吸附金属离子能力。肖亚兵等^[35]研究了纳米二氧化钛对 As()和 As()的吸附行为,发现在 pH 为 1~10 范围内,纳米二氧化钛对二者的吸附率可达 99%。喻德忠等^[36]研究了纳米 ZrO₂ 对 As()和 As()的吸附特性,发现在 pH 为 1~10 范围内,对二者吸附率均大于 98%,纳米 ZrO₂ 所吸附的砷可用 0.5 mol/L NaOH 完全洗脱,而且纳米 ZrO₂ 对 As()和 As()的吸附具有较好的选择性。彭长宏等^[37]开展了离子液体负载型碳纳米管吸附除砷的研究,联合应用了萃取和吸附两种方法。但是该方法处理含砷废水,材料昂贵而且不宜选择,目前还未有工程上应用的报道。

5.5 二氧化锰

MnO₂ 是一种中等强度的氧化剂,同时也是一种新型吸附剂,对许多环境污染物有吸附降解性能。梁慧锋等^[38]用 MnSO₄ 和 KMnO₄ 反应制得的新生态 MnO₂ 作为吸附剂处理含砷废水,发现该吸附剂对 As()有很高的吸附率和较快的吸附速度,而且 1 mol/L NaOH 溶液作洗脱剂浸泡 1 h 后,As()的解吸率可达 82.7%。考虑到新生态 MnO₂ 为粉末状固体,在回收处理时容易损失,梁慧锋等^[39]制备了大孔和 DH 302 两种 MnO₂ 负载树脂,发现负载树脂对 As()的去除效果比原树脂有很大提高,尤其是原本对砷酸根几乎不具吸附能力的 DH 302 树脂负载 MnO₂ 后对 As()也表现出较强的吸附能力,而且吸附 As()后的 2 种负载树脂,均能较好地解吸而循环利用。

5.6 含铁矿物及载铁复合环境材料

相关研究表明,铁及水合氧化铁对砷具有很强的选择性配位能力。有关零价铁、铁屑、针铁矿、水合氧化铁(HFO)等^[40-43]作为吸附剂进行除砷的研究均有过报道,但是这些物质颗粒极细,实际应用时水头损失大,易堵塞,易流失,直接工业化应用比较困难。为解决这一问题,国内外学者开始研究将其固载到

多孔固相载体表面来制备异体复合环境材料。目前常见的载体有活性炭、藻酸盐凝胶、多孔纤维、生物质纤维素、硅藻土、树脂材料^[8,44-50]等。

赵雅萍等^[46]设计合成了一类新型载铁()-配位体交换棉纤维吸附剂[Fe()LECCA], 结合配位体交换和亲水性纤维素的优点, 用于饮用水中As()和氟的联合去除, 结果发现, 该吸附剂能够高效、高选择性地去除高砷和高氟饮用水中As()和氟, 且对As()显示出更高的亲和能力, 对As()质量浓度为1~40 mg/L的饮用水, 除砷效率高达99%以上, 用盐酸溶液洗脱, As()和氟的洗脱率均为98%。

K. N. Ghimire 等^[47]将橙子榨汁后残渣(OW)改性后作为载体, 然后将Fe()负载其上制得新型复合环境材料(POW), 研究了该材料作为吸附剂的除砷性能, 研究发现, POW对As()和As()都具有良好的吸附能力, 具有廉价、环境友好、无二次污染等优点。

离子交换树脂是一种常用的水处理材料, 但是目前还未见到有关对砷具有高度选择性和较大吸附容量的单一树脂材料的报道。基于铁及水合氧化铁对砷具有很强的选择性配位能力, 众多研究以树脂材料作为载体将铁固(负)载其中, 从而使树脂材料除砷性能大大提高。陈敬军^[8]制备了Fe()负载型D401螯合树脂用于去除As(V), 结果表明, Fe()负载型D401螯合树脂可将1 mg/L以下的含砷水降至0.01 mg/L以下, 并且可通过稀盐酸较为方便地再生, 再生率达到94%以上。但这种再生方法容易导致Fe()的流失而尚需进一步改进。另外, 铁负载于树脂材料比较常见的原理一是通过与阳离子交换树脂发生离子交换反应, 二是通过与螯合树脂上的功能原子发生配位反应。目前又有研究将铁负载于阴离子交换树脂上制得新型材料, 陈新庆等^[49]将水合氧化铁(hydrated iron oxide, HFO)固载于凝胶型强碱性阴离子交换树脂N201上并合成新型除砷吸附剂N201-Fe, 研究了该吸附剂对水体中微量砷的去除效果, 发现N201-Fe对As(V)具有很高选择性, 且对砷的吸附受pH的影响较小, 模拟水中的As(V)(2 mg/L)经N201-Fe处理后可达到中国和美国的饮用水标准。潘丙才等^[50]以大孔强碱性阴离子交换树脂D201为载体制备出一种基于Donnan膜效应的新型树脂基水合氧化铁D201-HFO。研究发现, 该材料对砷具有良好的吸附选择性和吸附动力

学性能。受污染水体经D201-HFO处理后, 砷质量浓度可降至10 μg/L以下, 且吸附后的D201-HFO可被NaOH-NaCl溶液彻底再生。

目前吸附法在含砷废水处理领域的研究还主要集中于水体中微量砷的去除或者饮用水除砷, 对高浓度含砷工业废水处理方面的应用比较少。加紧研发性能稳定、成本经济且对砷具备高选择性和高吸附能力的吸附材料, 对吸附法应用于工业含砷废水的资源化处理十分必要。

6 总结与展望

新的生活饮用水卫生标准给我国的含砷废水处理技术提出了更高的要求, 目前大多数企业普遍采用沉淀法进行废水除砷, 但是这种方法只是将污染物由一种形式转移到另一种形式, 并没有彻底的根除污染, 对环境还存在潜在的危害性, 同时对废水中存在的各种有价值物质无法有效回收, 这也是一种形式的资源浪费。吸附法由于除砷的同时能够回收资源, 有望成为含砷废水的主要处理方法。所以含砷废水处理的研究工作将围绕以下3个方面开展:(1)在企业实施清洁生产, 从源头和工艺过程尽量减少或避免含砷废水的产生;(2)结合企业现有情况, 采用传统工艺和新技术联合使用, 保证出水达标;(3)结合企业废水的水质特点, 研发成本低廉且对废水中不同成分具有高选择性的吸附材料, 在治理污染的同时实现废水中各种有价值物质的分类回收和利用。

[参考文献]

- [1] 牛秋雅. 砷污染治理及砷资源回收利用的清洁生产新技术研究[D]. 湖南: 湖南大学, 2001.
- [2] 龙大祥. 铜冶炼含砷污水处理[J]. 工业用水与废水, 2000, 31(41): 30-32.
- [3] 杨洁, 顾海红, 赵浩, 等. 含砷废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(6): 14-18.
- [4] 方兆珩, 石伟, 韩宝玲, 等. 高砷溶液中和脱砷过程[J]. 化工冶金, 2000, 21(4): 359-362.
- [5] 张永忠, 郭雄. 砷的地球化学与健康[J]. 国外医学(医学地理分册), 2007, 28(2): 49-51.
- [6] Jeffer A L, Robert F S, Christopher T D. Environmental Toxicants[M]. New York: National Academies Press, 1993: 20-50.
- [7] 张庆建, 张炜铭, 潘丙才, 等. 载铁复合环境材料的制备及对水体中砷的深度净化[J]. 离子交换与吸附, 2009, 25(3): 282-288.
- [8] 陈敬军. Fe()负载型螯合树脂吸附砷()的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2005.
- [9] 庄明龙, 柴立元, 闵小波, 等. 含砷废水处理研究进展[J]. 工业水处理, 2004, 24(7): 13-17.
- [10] Kim M J, Nriagu J. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone

- and oxygen[J]. The Science of Total Environment, 2000, 247(1): 71-79.
- [11] Pettine M, Campanella L, Millero F J. Arsenite oxidation by H_2O_2 in aqueous solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(18): 2727-2735.
- [12] 陈红, 方士. 用 MnO_2 氧化废水中 $As(III)$ 为 $As(V)$ 的特性[J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(1): 48-52.
- [13] 施建兵, 林集先, 邱凌峰. 高铁酸盐在微污染源水除砷中的应用效果及其影响因素研究[J]. 能源与环境, 2008(1): 80-82.
- [14] 闵世俊, 曾英, 韩璐, 等. 含砷工业废水处理现状与进展[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(8): 1-7.
- [15] 许根福. 处理高砷浓度工业废水的化学沉淀法[J]. 湿法冶金, 2009, 28(1): 12-17.
- [16] 杨力. 砷污染及含砷废水治理[J]. 有色金属加工, 1999, (4): 27-29.
- [17] 苑宝玲, 李坤林, 邓临莉, 等. 多功能高铁酸盐去除饮用水中砷的研究[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 281-284.
- [18] 谢晓梅, 廖敏, 石伟勇, 等. 稀土的应用研究——铈在含砷废水处理中的应用[J]. 广东微量元素科学, 1999, 6(6): 7-11.
- [19] 胡天觉, 曾光明, 陈维平, 等. 选择性高分子离子交换树脂处理含砷废水[J]. 湖南大学学报, 1998, 25(6): 75-80.
- [20] Vagliasindi F G A, Candidate D, Benjamin M. Arsenic removal in fresh and NOM-preloaded ion exchange packed bed adsorption reactors[J]. Water Science and Technology, 1998, 38(6): 337-343.
- [21] 刘振中, 邓慧萍, 韩瑛, 等. 离子交换纤维除 $As(V)$ 性能研究[J]. 工业水处理, 2009, 29(8): 62-66.
- [22] 夏圣骧, 高乃云, 张巧丽, 等. 纳滤膜去除水中砷的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(4): 565-568.
- [23] Brandhuber P, Amy G. Arsenic removal by a charged ultrafiltration membrane—influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection[J]. Desalination, 2001, 140(1): 1-14.
- [24] 杨宏, 尹瑞, 张杰. 生物除锰滤池对砷(III)的去除效果研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(7): 85-88.
- [25] 廖敏, 王锐. 菌藻共生体去除废水中砷初探[J]. 环境污染与防治, 1997, 19(2): 11-12.
- [26] 张萃, 李亚峰, 田西满. 活性炭吸附处理含砷废水的研究[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(12): 6-7.
- [27] 张巧丽, 高乃云, 乐林生, 等. 氧化铁/活性炭复合吸附材料去除水中砷的研究[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2006, 34(12): 1647-1650.
- [28] 孙迎涛, 姜雪松, 刘建国. 用活化粉煤灰处理含砷废水的试验研究[J]. 甘肃环境研究与监测, 2003, 16(4): 344-345.
- [29] 陈云嫩, 柴立元, 舒余德. 骨炭去除水中砷(III)的试验研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(2): 279-283.
- [30] 那平, 张帆, 杨曙峰, 等. 水热法制备钛柱撑蒙脱石及对水体中砷酸根的吸附[J]. 天津大学学报, 2007, 40(3): 275-279.
- [31] 刘建, 闫英桃, 王慧. 高岭土的改性及其从含砷水中除砷性能研究[J]. 应用化工, 2009, 38(8): 1100-1104.
- [32] Wasay S A, Haron M D J, Tokunaga S. Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on lanthanum-impregnated silica gel[J]. Water Environment Research, 1996, 68(3): 295-300.
- [33] 张昱, 杨敏, 王桂燕, 等. 利用稀土基无机合成材料去除饮用水中砷的研究[J]. 环境化学, 2001, 20(1): 70-75.
- [34] 张昱, 豆小敏, 杨敏, 等. 砷在金属氧化物/水界面上的吸附机制. 金属表面羟基的表征和作用[J]. 环境科学学报, 2006, 26(10): 1586-1591.
- [35] 肖亚兵, 钱沙华, 黄淦泉, 等. 纳米二氧化钛对砷(III)和砷(V)吸附性能的研究[J]. 分析科学学报, 2003, 19(2): 172-174.
- [36] 喻德忠, 邹菁, 艾军. 纳米二氧化钛对砷(III)和砷(V)的吸附性质研究[J]. 武汉化工学院学报, 2004, 26(3): 1-3.
- [37] 彭长宏, 程晓苏, 曹金艳, 等. 离子液体负载型碳纳米管吸附除砷研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2010, 41(2): 416-421.
- [38] 梁慧锋, 马子川, 张杰, 等. 新生态 MnO_2 对水中 $As(III)$ 的吸附作用研究[J]. 安全与环境学报, 2005, 5(1): 50-53.
- [39] 梁慧锋, 王秀玲, 马子川, 等. MnO_2 负载树脂的制备及对 $As(III)$ 的去除效果[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(10): 73-76.
- [40] 饶品华, 肖稳发, 徐菁利, 等. 天然有机物对零价铁去除水体中砷的影响研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(6): 43-49.
- [41] 张岚, 岳银玲, 李淑敏. 铁屑对饮用水中砷的去除效果评价[J]. 卫生研究, 2008, 37(3): 347-348.
- [42] 叶瑛, 季珊珊, 邬黛黛, 等. 针铁矿及其前体吸附亚砷酸根离子的反应及预处理方法的影响[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6): 551-555.
- [43] Driehaus W, Jekel M, Hildebrandt U. Granular ferric hydroxide—a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water[J]. Journal of Water Supply, 1998, 47(1): 30-35.
- [44] Gu Zhimang, Fang Jun, Deng Baolin. Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal[J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39(10): 3833-3843.
- [45] Min J H, Hering J G. Arsenate sorption by $Fe(III)$ -doped alginate gels[J]. Water Research, 1998, 32(5): 1544-1552.
- [46] 赵雅萍, 王军锋, 陈甫华. 载铁(III)-配位体交换棉纤维素吸附剂对饮用水中砷(III)和氟联合去除的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(4): 643-647.
- [47] 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.
- [48] Jang M, Min S H, Kim T H, et al. Removal of arsenite and arsenate using hydrous ferric oxide incorporated into naturally occurring porous diatomite[J]. Environ. Sci. Technol., 2006, 40(5): 1636-1643.
- [49] 陈新庆, 潘丙才, 潘丙军, 等. 新型树脂基水合氧化铁对水体中微量砷的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(1): 16-23.
- [50] 潘丙才, 张庆建, 陈新庆, 等. 基于 Donnan 膜效应的树脂基水合氧化铁的制备及对砷的吸附性能研究[J]. 中国科学, 2007, 37(5): 426-431.

[作者简介] 高小娟(1987—), 2009级中国环境科学研究院在读硕士研究生。电话: 010-84915040, E-mail: gaioxj1225@yahoo.cn。

[收稿日期] 2011-11-07(修改稿)