

水体脱砷技术的研究现状

徐英杰^{1,2,3}, 夏洪应^{1,2,3}, 蒋桂玉^{1,2,3}, 张 奇^{1,2,3}, 辛椿福^{1,2,3}

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093;

2. 云南省特种冶金重点实验室, 云南昆明 650093;

3. 非常规冶金教育部重点实验室, 云南昆明 650093)

[摘要] 随着矿床品位的降低, 有色金属冶炼产生的含砷废水排放量逐渐增加。由于砷化物具有剧毒性, 大量排放的含砷废液对人体健康产生巨大威胁。随着生活质量的提高, 人们对含砷废水的排放要求也越发严格。因此, 如何绿色、高效地脱除水体中的砷, 是目前研究的重点。介绍了水体中砷的来源与危害, 对国内外处理含砷液体的主要脱除技术进行归纳总结。水体脱砷技术按照脱除方式可分为化学法、物理法及微生物法。阐述了各种脱砷技术的基本原理, 对不同脱砷技术的适用性及其优缺点进行分析, 指出限制这些工艺在工业中应用的主要因素。同时, 对化学法与物理法等结合工艺的前景进行了展望, 以期对未来脱砷技术的发展提供一定参考。

[关键词] 脱砷; 有色金属; 冶炼废水

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0011-11

Research status of arsenic removal technology in water

XU Yingjie^{1,2,3}, XIA Hongying^{1,2,3}, JIANG Guiyu^{1,2,3}, ZHANG Qi^{1,2,3}, XIN Chunfu^{1,2,3}

(1. College of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Yunnan Provincial Key Laboratory of Intensification Metallurgy, Kunming 650093, China; 3. Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming 650093, China)

Abstract: As the grade of ore deposits decreases, the discharge of arsenic-containing wastewater from non-ferrous metal smelting gradually increases. Since arsenicals are highly toxic, the large amount of discharged arsenic-containing wastewater poses a great threat to human health. With the improvement of life quality, requirements for the discharge of arsenic-containing wastewater are becoming more and more strict. Therefore, how to remove arsenic from water bodies in a green and efficient way is the focus of current research. The sources and hazards of arsenic in water bodies were introduced, and the main removal technologies for treating arsenic-containing liquids at home and abroad were summarized. The arsenic removal technologies in water bodies included chemical method, physical method and microbial method according to the removal modes. The basic principles of various arsenic removal technologies were described, the applicability of these technologies and their advantages and disadvantages were analyzed, and the main factors limiting the application of these processes in industry were pointed out. At the same time, the prospect of combining chemical and physical methods was presented in order to provide some reference for the development of arsenic removal technologies.

Key words: arsenic removal; non-ferrous metal; smelting wastewater

近年来随着工业的快速发展, 有色金属冶炼过程产生的大量含砷废液对水体造成的污染日益严重^[1]。砷化物的长期积累会导致人体器官癌变, 危及生命^[2]。世界卫生组织(WHO)已将砷和无机砷

[基金项目] 云南省基础研究专项重点项目(202001AS070009); 云南省万人计划产业技术领军人才计划(云发改人事[2019]1096号); 云南省万人计划青年拔尖人才计划(云人社发[2018]73号)

化合物列入一类致癌物清单中,砷及砷化合物被列入第一类有毒有害水污染物名录^[3]。近年来饮用水砷中毒事件频繁发生,同时在海鲜等食品中也检测出高含量的砷,因此中国、日本等国已将饮用水标准的砷质量浓度由 0.05 mg/L 降至 0.01 mg/L,工业含砷废水排放标准修改为 0.5 mg/L^[4]。

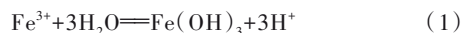
含砷废液主要来源于矿山开采排放的含砷废水^[5],以及冶炼行业洗涤烟气产生的污酸^[6]。因工艺特殊,这类含砷废水常以砷酸盐、亚砷酸盐的形式存在,具有高酸度、含砷量大、成分复杂等特点^[7]。为了控制砷污染,脱砷技术成为研究热点,国内外学者做了大量研究,针对不同的含砷水体形成多项成熟技术。目前国内外含砷废水的主要处理方法大致可分为化学法、物理法及微生物法。笔者对水体中砷的脱除方法进行综述,并分析了现有脱砷技术的优缺点,以期在水体脱砷提供一定参考。

1 化学法

化学法通常是在含砷废液中加入化学试剂,与砷离子反应生成沉淀物,从而达到脱砷的目的。因其处理量大、效率高、操作简便而被广泛用于工业废水脱砷。化学法包括铁盐法、石灰中和-铁盐法、硫化法、臭葱石法、还原法、混凝法和电絮凝法等^[8-14]。

1.1 铁盐法

铁盐法通常用于处理中性含砷废液,其利用 Fe(Ⅲ)与 As(V)反应生成 FeAsO₄沉淀,同时 Fe(Ⅲ)水解产生的 Fe(OH)₃发生共沉淀作用,从而达到脱砷的目的。主要反应式见式(1)~式(2)。



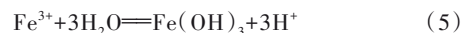
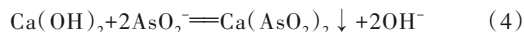
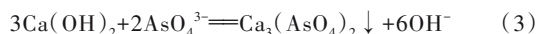
工业含砷废水中,As 往往以多个价态存在。相关研究表明,与 As(V)沉淀相比,As(Ⅲ)沉淀不仅在水溶液中有更大的溶解度,也具有更高的毒性。将 Fe(Ⅲ)直接加入中性溶液中会水解产生大量胶体,导致反应提前终止。因此通常加入 Fe(Ⅱ),并以氧化剂辅助沉淀^[15]。王永良等^[16]在硫酸烧渣的酸浸液中加入硫酸亚铁脱砷,加入双氧水氧化,当体系 pH 过碱性时,体系凝胶化程度严重,脱砷反应提前终止;而 Fe/As 偏小则造成脱砷效果差。因此探究合适的反应 pH 及 Fe/As 是十分重要的。张俊峰等^[17]对高砷梯烟灰的碱性浸出液进行脱砷,先加入硫酸调节 pH 使其中的 Na₃AsO₄生成 As₂O₃固体,然后

在亚铁盐的作用下使砷化物以砷酸铁或砷酸亚铁的形式被脱去,而加入的铁盐会在中性条件下水解产生氢氧化物吸附去除残余砷,最终砷的去除率可达 99.71%。铁盐脱砷过程中,反应体系中存在的 Ca²⁺、F⁻、PO₄³⁻等离子会对砷脱除产生影响。当反应体系中的 Ca²⁺稳定存在时,会与 AsO₄³⁻结合成 Ca₃(AsO₄)₂,从而促进砷离子脱除。而 F⁻与 PO₄³⁻大量存在,会与 AsO₄³⁻产生阴离子间的竞争吸附与沉淀,抑制砷离子脱除。因此使用铁盐脱砷时,探究反应的 pH、Fe/As 值,以及废液主要成分及离子状态,采用合适的铁盐沉淀剂等,是高效脱砷的关键。

由上述研究可知,铁盐法脱砷的优点是受温度影响小、反应时间短、操作简便。但仍存在只能处理低浓度含砷废水,以及会引入大量铁离子增加后序工艺负担的缺点,应用受限。

1.2 石灰中和-铁盐法

有色金属冶炼过程中会产生大量酸性废水,其成分复杂、砷含量高,对环境污染极为严重。往往需先加入石灰调整体系 pH,并沉淀一部分砷离子,然后再加入铁盐沉淀脱除剩余砷。此法弥补了铁盐法只能处理中性低浓度的含砷废液的不足。主要反应式见式(3)~式(6)。



刘永龙等^[18]采用石灰中和-铁盐法处理酸性含砷废水,在铁盐沉淀阶段加入双氧水促进沉淀。结果表明,pH 为 10.5 时,可将废水中的砷由 2 000 mg/L 降至 0.5 mg/L 以下,使废液中的砷含量达到理想范围。Jie CUI 等^[19]采用连续石灰中和-铁盐沉淀工艺脱除污酸中的砷。结果表明,在室温下控制 pH 为 5.5~6.5、n(Fe):n(As)=4 时,污酸中的砷质量浓度由 7 400 g/L 降低至 0.25 mg/L。此方法处理能力大,所加药剂少,对砷及重金属离子的处理效果较好,可以满足我国废水排放标准要求。与低分子铁盐相比,高分子铁盐在脱砷时易发生水解产生络合物,不仅可以吸附胶体,还能与砷酸等反应生成 FeAsO₄沉淀除砷。王维欢等^[20]采用石灰中和+聚合硫酸铁(PFS)脱除稀土矿焙烧烟气吸收尾液中的砷。结果表明石灰中和脱砷 pH 为 8~9 时,砷的去除率为 30%,然后加入 PFS 继续脱砷,控制 n(Fe):n(As)>5,体系 pH

为9~10时,砷的总去除率为98%。

采用石灰-铁盐法脱砷的优点是可处理高浓度的酸性废液,处理能力强、对水体适应性较强,在脱砷的同时,可有效地沉降废液中大部分重金属离子,因此被广泛用于工业废水脱砷。但石灰中和会产生大量难以处理的含重金属石膏渣,直接堆放会造成土壤与水体二次污染。开发石膏渣资源化利用工艺,生产化学材料及回收有价金属,是解决石膏渣问题的关键。

1.3 硫化法

依据金属硫化物的特性可知,在液体中加入金属硫化物往往会产生 H_2S 气体。而 As_2S_3 的 K_{sp} 仅为 2.1×10^{-22} ,因此利用该性质,在含砷废液中加入硫化物,废液中的砷会以 As_2S_3 沉淀析出,从而达到脱砷的目的。主要反应: $Na_2S + 2H_2O = H_2S \uparrow + 2NaOH$, $2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 \downarrow + 6H_2O$ 。

Na_2S 、 BaS 常被用作硫化脱砷剂。胡兆平等^[21]加入 Na_2S 脱除低浓度磷酸中的砷,结果表明加入占磷酸质量0.13%的 Na_2S ,在55℃下反应45 min,然后再陈化3 h,对砷的脱除率达95%以上。为处理高浓度含砷废液中的砷,蔡晨龙等^[22]采用两段 BaS 脱砷。一段先利用稀硫酸与 BaS 反应放出 H_2S 气体除去一部分砷,二段直接在一段的浸出液中加入 BaS 除去剩余的砷,最终将污酸中的砷由8 810 mg/L降低至0.5 mg/L以下。此法降低了生产成本,经过二段处理后,浸出液中未引入新的杂质离子,可减轻后续工序的负担。使用 Na_2S 、 BaS 等金属硫化物脱砷,产生的 H_2S 气体利用率低。因此熊义期等^[23]直接将 H_2S 气体通入高浓度污酸中脱砷。通过三级反应槽脱砷后,砷由200~1 600 mg/L降至30 mg/L以下。此方法除砷稳定,易于控制流量,同时避免引入 Na^+ 、 Ba^{2+} 等杂质离子,有益于后序深度处理。

硫化法脱砷的优点是可处理高浓度含砷废液,沉淀渣量小、脱砷率高。但硫化法更适于在酸性溶液中脱砷,如果直接排放,还需要进行中和反应。同时采用金属硫化物制 H_2S ,使得 H_2S 利用率低。而具有毒性的 H_2S 气体不仅污染空气,也会对操作人员造成较大的安全隐患。因此硫化法脱砷需要在严格密封的条件下进行,同时增加反应设备以循环利用产生的 H_2S 。

1.4 臭葱石法

臭葱石法是目前最常见的工业酸性废水固砷方法之一。该方法是利用 $As(V)$ 与 $Fe(III)$ 在酸性溶液中生成结晶度较好的臭葱石($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$),从而使砷离子从溶液中分离。主要反应为: $H_3AsO_4 + Fe^{3+} + 2H_2O = FeAsO_4 \cdot 2H_2O + 3H^+$ 。

臭葱石的合成通常要求反应体系中 $As(V)$ 质量浓度>20 g/L,而工业废水中的 $As(V)$ 浓度普遍较低,因此合成臭葱石固砷需要先通入氧化剂将 $As(III)$ 转化为 $As(V)$,再加入铁盐固砷。曹俊雅等^[24]在酸性含砷废水中通入臭氧,并加入 $FeSO_4 \cdot 2H_2O$ 合成臭葱石去除废水中的砷。结果表明在臭氧的强氧化作用下,臭葱石的合成速率及颗粒尺寸都有明显增大,最终89.64%的砷被固定在臭葱石中。Ming LU等^[25]以模拟 $As(V)$ 污水为研究对象,加入 $Fe_2(SO_4)_3$ 除砷。在酸性条件下,臭葱石具有较高的结晶度。实验结果表明,在超声波辅助下,控制pH为2,可将污水中的砷由652.7 g/L降至42.3 g/L。表明在合成臭葱石过程中采用超声等辅助手段可以提高固砷率。

在反应体系中加入臭葱石晶种诱导结晶是目前合成高结晶度臭葱石的主要方法之一。P. GONZALEZ-CONTRERAS等^[26]发现食硫菌在空气中既具有强氧化性,也会诱导臭葱石结晶,因此加入食硫菌与 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 共同作用合成臭葱石。结果表明,在pH为1、体系温度为80℃下,合成的臭葱石中的砷超过1 g/L。采用传统沉淀法及微生物法合成 $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$,因反应温度高、培养液昂贵,导致成本增加。G. POZO等^[27]向含 $As(III)$ 酸性废液中加入 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,采用气体扩散电结晶法(GDEX)以 $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ 的形式除砷。反应过程中通入 O_2 与 H^+ 生成双氧水,最终固砷率达70%。

臭葱石法固砷的优点在于得到的沉淀物具有低毒性、高结晶度、高稳定性,不会对环境造成二次污染。但臭葱石的结晶度随反应体系pH的增大而逐渐变差,当废水中砷的浓度越高,臭葱石固砷的效率越差,因此臭葱石法适宜处理低浓度酸性含砷废水。超声波会强化臭葱石结晶,这可能是因为超声波作用下,液体间的流动、碰撞速率增大,在一定时间内促进臭葱石晶体的生长。

1.5 还原法

还原法脱砷是指在酸性含砷废水中加入电解质

与金属单质(Cu),形成原电池,使砷被还原为零价,并与加入的金属形成合金,从而达到脱砷的目的。主要反应为: $\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{As} + 3\text{Cu} = \text{Cu}_3\text{As}$ 。

An WANG等^[28]在高酸性含砷废水中加入NaCl与Cu粉组成原电池体系,最终As以 Cu_3As 合金的形式被除去。实验结果表明铜粉粒径、氯砷比、铜砷比、体系pH及反应温度对砷的去除效率有显著影响,在初始 H^+ 浓度为5 mol/L, $n(\text{Cu}):n(\text{As})=8$, $n(\text{Cl}):n(\text{As})=10$,反应温度为60℃条件下,加入68~24 μmol/L铜粉,砷的脱除率接近100%。氯化钠等电解质的加入会引入大量杂质离子,可能会对后续有价金属的回收工艺造成不良的影响,因此Tianqi LIAO等^[12]以 CuSO_4 与Pb(0)还原脱砷,防止金属粉末钝化,反应提前终止,使用超声波辅助脱除As(Ⅲ),废水中砷的脱除率达99.98%。

还原法可以有效地将废液中各种价态的砷离子还原为单质,并与加入的金属单质形成合金而被去除。通过加入适宜的添加剂并辅助外场手段,可以避免在废液中引入新的杂质离子。但此法可能存在生产成本较高的缺点,因此需要选择廉价的金属单质来替代铜、铅等金属。

1.6 混凝法

一般认为混凝法通过3种原理分离脱砷:(1)沉淀。混凝剂与砷酸根离子生成沉淀。(2)共沉淀。混凝剂发生水解、聚合时,可通过吸附、包裹、络合等作用使砷随混凝剂一起水解沉淀。(3)吸附。用混凝剂的水解产物吸附砷。

主要反应为: $\text{Me}^{n+} + a\text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_a + a\text{H}^+$, $\text{AsO}_4^{3-} + \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

常见的混凝剂有铁盐、铝盐及聚合物等。M. B. BASKAN等^[29]以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 作为混凝剂去除饮用水中的砷。研究发现阳离子电解质对砷的去除表现为可以增大絮凝物的颗粒,加快絮凝物的形成。此外硫酸铝的添加量对砷的脱除有至关重要的影响,硫酸铝添加量过剩会导致多种人体疾病,而少量硫酸铝则会造成脱砷效果不佳。因此在中性条件下,控制硫酸铝添加量为56 mg/L,饮用水中砷的最大去除率接近100%。有研究发现Fe-Mn二元氧化物可用于处理含砷废水。由于其产生的絮凝物颗粒尺寸小,且带负电荷,无法固液分离。Kun WU等^[30]

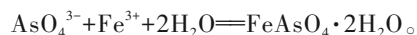
发现使用Fe-Mn二元氧化物时,加入聚氯化铝可以有效改善上述不足。这是因为聚氯化铝可以增大沉淀物颗粒尺寸,使表面致密,从而提高固液分离效率,可以高效地将废水中的砷由5.81 mg/L降至0.015 mg/L以下。

混凝剂可显著提升脱砷效率,降低脱砷过程中的二次污染程度,处理能力强,应用范围广。

1.7 电絮凝法

与混凝法不同,电絮凝法使用两电极,在直流电的作用下,可溶性阳极失电子进入电解质,并与电解质中的砷离子、氢氧根离子分别结合生成难溶砷酸盐与絮凝剂,通过沉淀-共沉淀-吸附作用达到脱砷目的。

反应式如下: $a\text{Me} + (2+an)\text{H}_2\text{O} = (2+an/2)\text{H}_2 + \text{O}_2 + (an)\text{OH}^- + a\text{Me}^{n+}$



Fe是常见的电极,在电絮凝过程中会产生大量氢氧化物与羟基氧化物,并将As吸附在表面。同时砷酸根离子会与水合氧化铁产生臭葱石与共沸石,从而将砷除去。Wei WAN等^[31]以铁片作为可溶性阳极,采用电絮凝法去除地下水中的砷。研究发现Fe以纤铁矿的形式吸附共沉淀砷,在中性条件下,砷的去除率超过99.9%。邵谱生^[32]以铁片作为阳极,铜片作为阴极采用电絮凝法模拟去除溶液中的砷。研究发现当体系pH呈弱碱性时,不利于砷的去除,这是因为碱性条件下会产生带负电的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 基团,其与带负电的 H_2AsO_4^- 产生排斥。最终结果表明,在电流密度为0.043 68 A/cm²、pH=5、极板间距为5 cm时,将两极板串联,砷的最大去除率为97.7%。

Al与Fe混合使用会产生高效的除砷效率,是由于二者混合使用产生的聚合氢氧化物提供了更大的吸附比表面积。张浩等^[33]以Fe-Al为电极去除水中的砷,研究发现随着电流密度增大,溶液中会产生更多羟基配合物及无定型的絮凝剂,加强对砷的吸附-共沉淀作用。而适宜的极板间距不仅会减弱固液相之间的黏滞影响,同时可以防止极板短路。控制极板间距为20 cm,在3 mA/cm²的电流密度下,砷的去除率达到99.75%。

电絮凝法除砷操作简单,不会对水体造成二次污染,同时对As(V)表现出优异的去除效果,较高

的电流效率使得电絮凝法具有明显的经济效益。

2 物理法

根据脱砷机理的差异,物理法脱砷又可分为吸附法、萃取法、离子交换法与膜分离法。物理法脱砷具有环保、高效等特点,但通常处理能力小、对溶液性质要求严格,因此广泛用于地下水、饮用水脱砷等方面。

2.1 吸附法

吸附法是依靠范德华力、化学键力、静电引力将吸附质从溶液中分离并聚集在吸附剂上的过程。活性炭、沸石等传统吸附剂因比表面积大、价格低廉、可回收利用等特点,被广泛用于净化污水。但因其选择性差、吸附能力有限的缺点,吸附效果较差。因此吸附剂改性脱砷已成为近年来的研究热点。部分吸附剂及其工艺性能见表1。

表1 吸附剂性能比较
Table 1 Comparison of adsorbent performance

吸附剂类型	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	pH	吸附温 度/℃	吸附时 间/min	C ₀ / (mg·L ⁻¹)	Q _{max} / (mg·g ⁻¹)	竞争吸附	等温线模型	动力 学模型
污泥 ^[34]	—	7	室温	720	5	0.17	—	Langmuir	—
改性铝土矿 ^[9]	—	4	25	60	25	19.2	PO ₄ ³⁻	—	—
RH-FeOOH ^[35]	—	4	23	180	5	2.5	SO ₄ ²⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、NO ₃ ⁻	Freundlich	二阶
GFeN ^[36]	—	7	50	—	0.1~550	431	SO ₄ ²⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、NO ₃ ⁻ 、SiO ₃ ²⁻ 、HCO ₃ ⁻	Langmuir	二阶
Zr负载果胶 ^[37]	7.25	10	30	140	100	130	Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、CO ₃ ²⁻	Langmuir	二阶
MnO ₂ -SiO ₂ -AC ^[38]	7.83	3	22	180	150	12	—	Langmuir	二阶
FeOOH/γ-Al ₂ O ₃ ^[39]	207.6	6.2	10	90	10	4.264	—	Freundlich	二阶
CeO ₂ -GO ^[40]	—	—	—	10	0.1~200	212	—	Freundlich	二阶
La(NO ₃) ₃ -AC ^[41]	108.1	7	30	1 440	200	9.2	—	Sips	—
DPM-OP ^[42]	—	5	30	120	20	25	—	Freundlich	二阶
X-WMR ^[43]	—	4.6	20	120	7	3.73	Cl ⁻	Langmuir	二阶
CMC-FeS ^[44]	—	5	27	180	10	210.5	—	Freundlich	二阶
Al-Fe ₅ H ₈ ·4H ₂ O ^[45]	350.9	6~6.5	25	4 320	50	60.9	—	Langmuir	二阶
Fe ₃ O ₄ -mSiO ₂ -mCe-ZrO ₂ ^[46]	—	2	40	60	5.0	34.16	SO ₄ ²⁻ 、PO ₄ ³⁻	Langmuir	二阶
ALCS-Al-Fe ^[47]	—	7	25	120	1.0	20.24	SO ₄ ²⁻ 、SiO ₃ ²⁻	Langmuir	二阶
α-FeOOH QDs@GO ^[48]	255.24	3	25	480	10~500	147.38	SO ₄ ²⁻ 、Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、SiO ₃ ²⁻ 、HCO ₃ ⁻	Langmuir	—
C2 ^[49]	698	3	室温	120	0.5	—	—	—	—
Fe ³⁺ -AC ^[50]	1 066.2	7	25	120	1.35	9.39	—	Langmuir	二阶

碳基体的改性使得碳基体具有更大的比表面积及更丰富的孔隙,在特殊的合成工艺下,掺杂的物质非但不会堵塞孔隙,在协同等其他作用下,还会使碳基体表面产生更多的活性吸附点。然而碳基材料在吸附过程中往往会受到体系酸碱性的限制,这是因为当溶液呈酸性时带正电,而砷酸根、亚砷酸根带负电,会导致电中和与共沉淀作用变弱;当溶液呈碱性时带负电,不利于电中和与吸附,从而使脱砷率降低。碳基体改性表现出对As(V)的高效脱除率,因此在处理As(Ⅲ)时,需要加入氧化剂来强化吸附。金属氧化物及硅氧化物的相互结合可产生更多的活性位点及更高的稳定性,此外该复合材料与碳基材料相比对水体酸碱性的适应性更强,然而其比表面积更小,使得处理效率较碳基材料的更低。氧化锆因化学性能稳定,吸附容量大,对吸附质具有高度选择性,因此成为研究热点。随着稀土矿物的大量开

采,大量稀土化合物掺杂固体吸附剂逐渐被用于废水处理中。稀土元素的改性可使固体吸附材料产生抗氧化性及耐腐蚀性,同时由于稀土元素具有更高的活泼性,可改变固体吸附材料的晶格结构,提高其孔隙结构及空隙数量,从而增强吸附性能。此外,有学者发现一些自然矿物对砷等离子也有高效的吸附能力,原因在于这些矿物中存在高活性的官能团,增强对离子的吸附能力,然而此类矿物通常对溶液体系要求严格,无法广泛使用。

总而言之,吸附法脱砷具有绿色、高效、可重复使用等特点。但大多数吸附剂对溶液环境要求较高,使得吸附过程更适于中性、低温条件;吸附剂对成分复杂的水体选择性较差,当溶液中杂质过多时,无法进行选择吸附,使有价金属也被脱除,此外在吸附过程中,离子之间也可能出现相互抑制吸附的现象,导致吸附效果不佳。

2.2 萃取法

萃取法是利用废水中各物质在萃取剂中溶解度差异,使砷化物进入有机相,其余物质进入水相,从而达到脱砷的目的。萃取法具有良好的选择性,不会引入杂质离子,脱砷效率高,但存在处理能力小、成本昂贵的缺点,因此多用于实验室研究。

王放等^[51]采用 CO_3^{2-} 型甲基三辛基氯化铵(TOMAC)从碱性溶液中脱除硫代亚砷酸,以仲辛醇作为极性改善剂,磺化煤油作为稀释剂。当萃取剂浓度增加后,砷的脱除率虽然也随之增大,但会导致油水相分离时间延长,对萃取不利。因此需要综合考虑分离时间及脱砷率来选择萃取条件。此外该萃取过程会放热,在室温下进行萃取时砷的脱除率达91%。磷酸三丁酯(TBP)是一种常见的萃取剂,因其萃取重金属含砷废液时具有良好的选择性,而被广泛用于实验室脱砷研究。但有研究发现单独使用TBP萃取脱砷的萃取率较低,加入 N_{1923} 、 N_{235} 等协同萃取剂可以提高TBP的萃取效率。王瑞永等^[52]以铜电解液为母液,以磺化煤油为稀释剂,用 N_{235} 协同TBP,采用多级错流萃取+二级逆流反萃脱砷。研究发现当TBP体积分数>70%时分层变慢,可能是TBP黏度偏大导致。萃取完成后,采用相比为10的50℃热水洗涤有机相,然后用相比为2的水逆流萃取,砷的综合脱除率可达95.79%。在铜电解工艺中,当电解液存在大量砷离子时,会放电析出一种絮状的砷酸盐黏附在电极板上,造成产品质量差,电耗增大。而TBP与 N_{235} 等萃取剂虽具有高效的选择性,但单级萃取率往往较低。王瑞永^[53]以C923(一种以 PH_3 为原料合成的直链三烷基氧化膦混合物)作为萃取剂去除铜电解液中的砷,当C923体积分数超过60%时,砷去除率超过70%。

2.3 离子交换法

离子交换法是利用树脂上的离子与砷离子相互交换,使砷在树脂上富集,从而达到脱砷的目的。离子交换树脂易受有机物污染,因此被广泛用于纯水制备。在进行离子交换时,通常先过滤悬浮物、杂质等消除有机物的影响。

彭福全等^[54]使用大容量的201×7树脂脱砷,结果表明废水中的砷质量浓度由10 mg/L降低至0.01 mg/L以下。S. KARAKURT^[55]对Selion ASR3300FG阳离子交换树脂脱除饮用水中的砷进行了研究。研究发现

该树脂对砷化物具有优异的选择性,而水体中的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等阴离子会形成竞争吸附。最终控制溶液 $\text{pH}=4.69$,该树脂的最大吸附容量为8.177 mg/g。刘振中等^[56]对Fe(Ⅲ)改性D301树脂吸附As(V)进行了研究,发现D301-Fe脱砷的过程是一个自发的放热过程,而 PO_4^{3-} 的存在会与As(V)产生竞争吸附,使得D301-Fe对砷的去除率降低。最终结果表明控制 pH 在10以内,砷的去除率均>90%。E. ÇERMİKLİ等^[57]以菌毛状(2PTN)的N-甲基-D-葡萄糖胺官能团树脂来脱除地热水中的砷,该树脂的离子交换容量为0.7 mmol/g。研究发现提高树脂的浓度及置换率对砷的脱除有积极的促进作用,这主要归因于更多新鲜的树脂与砷接触,增加砷与树脂上官能团的接触时间,砷得以大量去除。结果表明,树脂质量浓度为2 g/L、树脂置换率为12 mL/min时,地热水中的砷由175.8 $\mu\text{g/L}$ 降低至64.2 $\mu\text{g/L}$ 。

离子交换法的脱砷效果好,操作简单,对溶液酸碱性约束小,树脂等材料可再生使用,通常被用于处理浓度低、组成单一的含砷溶液。

2.4 膜分离法

膜分离法脱砷是以选择性透过膜为屏障,借助膜两侧的压力差,达到脱砷的目的。主要分为超滤(UF)、微滤(MF)、反渗透(RO)、纳滤(NF)以及电渗析(ED)。由于各分离膜孔径大小及稳定性差异,膜分离法常被用于纯水及饮用水等的净化。

J. SÁNCHEZ等^[58]使用二甲基二烯丙基氯化铵辅助纤维素超滤膜脱除废水中的As(V)。废水中的阴离子会与砷化物在分离膜的结合点产生竞争,导致脱砷效果不佳。因此使用膜分离法脱砷时需要将部分阴离子除去。单独处理废水中的阴离子会造成工序烦琐,增加生产成本。为解决上述问题,M. D. VÍCTOR-ORTEGA等^[59]通过双重反渗透技术脱除饮用水中As(Ⅲ)与As(V),避免了阴离子造成的竞争过滤,该膜对As(V)具有较强的亲和性,一次膜过滤后As(V)的去除率接近100%,As(Ⅲ)去除率为80%左右,对As(Ⅲ)进行二次膜过滤,总去除率可达95%。S. AHMED等^[60]研究了振动剪切工艺(VSEP)对NF除砷性能的影响,发现VSEP可以加强膜对溶质的截留,以及增大膜的渗透通量,从而提高除砷率。对As(Ⅲ)的去除率达80%左右。

鉴于传统膜分离技术应用范围较窄,越来越多

的科研工作者将吸附剂与膜分离技术结合起来用于除砷。Xuan ZHANG等^[61]以PES膜作为支撑层,将 Fe_3O_4 微球负载在PES膜内使其具有RO膜与 Fe_3O_4 的共同特点。研究发现该新型膜具有良好的透过性与截留性,与原始膜相比处理能力也发生大幅改变,对水体砷的去除具有重要意义。然而在膜改性过程中仍需考虑:(1)分离膜的改性可能会使掺杂的物质渗透出来,造成二次污染;(2)过度掺杂可能会破坏膜结构,如增大传质阻力以及膜空隙堵塞等,导致其性能减弱;(3)改性膜的稳定性问题。

大部分分离膜对 As(V) 有较高的亲和性,因此通常需要对原液进行预氧化处理,会造成工艺烦琐,增加成本。而分离膜的改性虽有部分成功案例,但支撑层及改性物质的选择至关重要,目前该方面的理论研究较少,因此加强对支撑层改性的研究,将会为砷的去除提供新的研究方向。

3 微生物法

微生物法是近年来新兴的除砷技术,其除砷原理通常是利用微生物的运输系统使砷被吸附或进入微生物体内,然后通过呼吸作用使砷离子发生氧化还原反应沉淀一部分砷,此外微生物也可以分泌出相关的酶使砷甲基化,最后将其排出体外,从而降低砷的毒性及其危害性,如图1所示^[62-63]。

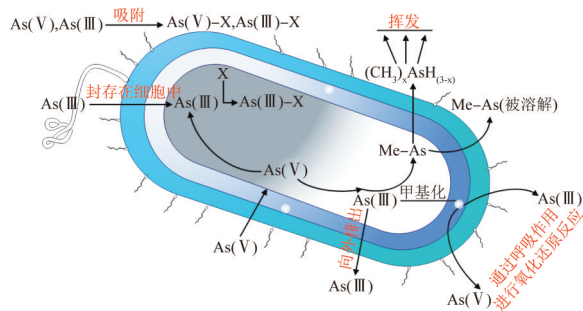


图1 微生物法除砷机理

Fig. 1 Mechanism of arsenic removal by microbial method

修伟^[64]对好氧铁氧化菌除砷效果进行了研究,发现当溶液中存在 NO_3^- 时会强化该菌株的氧化能力,这是因为菌株的生长需要额外的电子供体及能量。此外还发现 As(III) 主要是通过吸附作用被去除,而 As(V) 主要通过共沉淀作用被去除。目前微生物除砷仍面临菌株对高浓度砷的耐受问题,在高砷环境下,菌株可能存在致死的缺陷。方芳等^[65]采用嗜酸氧化亚铁硫杆菌去除砷金精矿的砷离子,该

菌株在高砷液体中会逐渐被驯化,耐砷极限及对 Fe^{2+} 氧化活性被提高,使得 As 最终以 As(V) 的形式被去除,最终结果表明在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=2$ 、矿浆质量分数为6%时,将该菌种与砷金精矿混合10 d,砷的最大去除率可达91.6%。针对酸性含砷废水污染严重、治理费用昂贵等问题,R. BRIONES-GALLARDO等^[66]以硫酸盐还原菌(SRB)脱砷,该菌体可将 SO_4^{2-} 还原为 H_2S ,进而去除水体中的砷及其他金属。研究发现高浓度砷液会灭活菌体,使其活性降低。O. L. ZACARÍAS-ESTRADA等^[67]以 Fe(0) 作为电子供体,采用SRB去除水体中的砷。研究发现体系中氧化态的砷会抑制微生物对砷化物的作用,使砷的去除率降低。此外在SRB的作用下砷也会与水体中的 Fe^{3+} 形成砷铁化合物沉淀。结果表明在初始质量浓度为 5 mg/L 的含砷水体中,该菌体的除砷率接近100%。A. BANERJEE等^[68]证明了假单胞菌(RJBB)可有效去除水体中的砷,然而当溶液体系 $\text{pH}<4$,RJBB对砷的去除效果降低,这是因为砷离子与微生物之间的结合力小于离子之间的静电作用力。 pH 偏大时, OH^- 会与砷离子产生竞争影响,导致砷的去除效果不佳。 $\text{pH}=4$ 时,RJBB对砷的累积量可达 0.465 mg/g 。A. F. VILLADANGOS等^[69]发现谷氨酸棒状杆菌对砷酸盐具有较高的亲和性,这主要归功于该菌体会产生一种酶基因与砷酸盐结合,使砷不断在菌体内积累,达到除砷的效果。通常菌体的培育需要较大的成本及严格的培育条件,导致更低的经济效益,因此R. M. ELSANHOTLY等^[70]通过嗜酸乳杆菌去除废水中的砷,发现溶液 pH 对菌体的除砷效果有显著的影响:在中性条件下效果最佳;当溶液体系呈酸性时,质子会与体系中的砷离子竞争微生物上的结合位点。此外,当溶液中存在带电荷的氨基基团时,会影响砷离子与微生物表面的阴离子基团结合,导致砷的去除率降低。该菌体易于培育,可有效处理水中多种重金属污染,从而达到环境治理的目的。

微生物法除砷的优点在于污染小、砷去除率高,因此逐渐成为研究的热点。但是其理论尚未成熟,存在菌体生长缓慢,处理周期长、能力小等缺点。此外多数菌体无法达到耐高砷、高酸等苛刻条件,在复杂溶液体系中容易失活,从而使得处理能力大幅减弱,因此目前尚处于实验室研究阶段。然而结合该

方法与其他物理或化学法的共同优点,联合使用除砷,并加强对其理论的研究,将会是今后研究的重点。

综上所述,化学法除砷已拥有多项成熟的工艺可用于工业生产。但需要指出的是有色冶炼过程中产生的含砷废水往往成分复杂,金属种类多,通常大部分化学工艺对As(V)有更优异的去除效率。因此在脱砷时,通常需要将As(III)转化为As(V),这必将使得该工艺更加繁琐。此外工业废水中的重金属及某些阴阳离子也可能对脱砷产生不利的影响,需要综合考虑,研发高稳定性、适用性强、能耗低、渣量小、可在常温常压下操作且有效处理砷及其他有毒金属的工艺。而物理法除砷更多是针对饮用水及地下水等的脱砷,几乎可避免化学试剂大量添加造成的二次污染问题。但随着生活质量的提高,某些物理法净化水体已无法满足人们对水体质量的需求而逐渐被摒弃。此外,物理法目前仍面临着稳定性较差,会将饮用水中部分对人体有益的金属离子一并去除的问题。因此通过研究各物理方法的除砷机理,将透过膜、树脂以及吸附剂等相互结合,择优补差,提高工艺的选择性及稳定性,是保证除砷质量的关键。需要指出的是,在保证经济效益的前提下,化学法与物理法相结合除砷应该被广泛研究。采用化学法可将高浓度含砷废液降至低浓度,物理法的结合既可以去除剩余砷及重金属离子,也可以净化化学试剂带来的二次污染物。微生物法的兴起提供了新的除砷技术与研究领域,然而理论研究严重欠缺,导致该方法暂时无法应用于实际。加强理论研究以支撑实际工艺发展仍是冶金工作者的迫切任务。

4 结语

(1)化学法已广泛用于工业除砷,各具优缺点:铁盐法对反应条件无苛刻要求,但更适宜处理低浓度含砷废液;石灰-铁盐法处理能力大,对砷液适应性强,但会产生大量石膏渣;硫化法产生的渣量小,但存在H₂S污染的问题;臭葱石法是工业生产广泛使用的方法,除砷效果明显,但更适宜处理酸性废液;还原法将砷以合金的形式脱去,但添加剂价格昂贵,成本较高;混凝法除砷效果好,但通常用于处理低浓度中性溶液。

(2)与化学法相比,物理法更加绿色环保,但通常对水体要求高,更适宜处理低浓度含砷水体,因此

在工业应用较少,广泛用于饮用水中砷的去除。

(3)在实际工业生产中,水体成分复杂,单一的脱砷方法往往达不到较理想的效果,因此化学法与物理法联合使用是今后的重要研究方向之一。这可以有效避免有毒金属直接排放带来的危害,也可解决化学试剂二次污染问题。

(4)研发高效率、高稳定性、绿色环保、可持续循环使用、渣量小的新技术是今后重要的研究方向。通过研究各工艺的机理,将物理法中的透过膜、树脂等结合起来或多种方法联合,把新工艺拓展至各种含砷水体,形成资源化处理是最终的研究目的。

参考文献

- [1] 刘力源,沈旭,王璐,等.硫酸盐还原菌在废水处理领域发展态势分析[J].工业水处理,2022,42(7):1-20.
LIU Liyuan, SHENG Xu, WANG Lu, et al. Development trend analyses of wastewater treatment by sulfatereducing bacteria[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(7): 1-20.
- [2] 李梦醒,潘瑞,徐冰洁,等.砷的还原热力学及纳米零价铁除砷初步探究[J].工业水处理,2021,41(4):37-42.
LI Mengxing, PAN Rui, XU Bingjie, et al. Preliminary study on the reduction thermodynamics of arsenic and removal of arsenic by nano zero-valent iron[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(4): 37-42.
- [3] 袁露成,龚傲,吴选高,等.过渡金属氧化物去除水中砷的研究进展[J].湿法冶金,2020,39(3):175-181.
YUAN Lucheng, GONG Ao, WU Xuangao, et al. Research progress on removal of arsenic in water using transition metal oxides[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(3): 175-181.
- [4] 曾辉平,于亚萍,吕赛赛,等.基于铁锰泥的除砷颗粒吸附剂制备及其比较[J].环境科学,2019,40(11):5002-5008.
ZENG Huiping, YU Yaping, LÜ Saisai, et al. Preparation and comparison of arsenic removal granular adsorbent based on iron-manganese sludge [J]. Environmental Science, 2019, 40 (11) : 5002-5008.
- [5] MORALES-SIMFORS N, BUNDSCHUH J, HERATH I, et al. Arsenic in Latin America: A critical overview on the geochemistry of arsenic originating from geothermal features and volcanic emissions for solving its environmental consequences[J]. Science of the Total Environment, 2020, 716: 135564.
- [6] 赵思佳.有色冶金工业含砷烟尘处理及利用研究进展[J].湖南有色金属,2012,28(3):20-24.
ZHAO Sijia. Research progress of arsenic dust treatment and utilization in nonferrous metallurgy industry [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2012, 28(3): 20-24.
- [7] WANG Chunbo, LIU Huimin, ZHANG Yue, et al. Review of arsenic behavior during coal combustion: Volatilization, transformation,

- emission and removal technologies [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 68: 1-28.
- [8] 刘鹏程,肖利,陈艺锋,等. 预氧化-亚铁盐除砷工艺研究[J]. 湖南工业大学学报, 2018, 32(5): 60-65.
LIU Pengcheng, XIAO Li, CHEN Yifeng, et al. Study on the arsenic removal process by pre-oxidation ferrous salt [J]. *Journal of Hunan University of Technology*, 2018, 32(5): 60-65.
- [9] 刘兴旺,陈建宏,胡晞. 改性铁矾土对废水中砷的吸附效能研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(10): 44-47.
LIU Xingwang, CHEN Jianhong, HU Xi. Research on the adsorption capacity of modified laterite for arsenic in wastewater [J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(10): 44-47.
- [10] 彭映林,肖斌. 两级中和-铁盐沉淀法处理高砷废水[J]. 工业水处理, 2016, 36(6): 64-68.
PENG Yinglin, XIAO Bin. Treatment of high arsenic content wastewater by two-step neutralization-iron salt precipitation [J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(6): 64-68.
- [11] INOUE K, OTANI H, HONMA Y. Scorodite-type iron-arsenic compound particles, production method thereof, and arsenic-containing solid; US, 8388927 [P]. 2013-03-05.
- [12] LIAO Tianqi, XI Yunhao, ZHANG Libo, et al. Removal of toxic arsenic (As(III)) from industrial wastewater by ultrasonic enhanced zero-valent lead combined with CuSO_4 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124464.
- [13] 陈建宏,刘兴旺,游志敏. 改性铁矾土深度处理含砷废水试验研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(4): 30-33.
CHEN Jianhong, LIU Xingwang, YOU Zhimin. Experimental research on the modified laterite for the advanced treatment of wastewater containing arsenic [J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(4): 30-33.
- [14] 廖家隆,张喆秋,陈丽杰,等. 含砷废水处理研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(1): 86-91.
LIAO Jialong, ZHANG Zheqiu, CHEN Lijie, et al. Research progress of arsenic-containing wastewater treatment [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2018, 9(1): 86-91.
- [15] GONZÁLEZ-CONTRERAS P, WEIJMA J, BUISMAN C JN. Continuous bioscorodite crystallization in CSTRs for arsenic removal and disposal [J]. *Water Research*, 2012, 46(18): 5883-5892.
- [16] 王永良,肖力,韩培伟,等. 针对含砷硫酸烧渣浸液铁盐沉淀固砷[J]. 环境工程学报, 2019, 13(1): 162-168.
WANG Yongliang, XIAO Li, HAN Peiwei, et al. Arsenic fixation in acid leaching solution obtained from arsenic-containing pyritic cinder by iron salt precipitation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(1): 162-168.
- [17] 张俊峰,王雷. 从高砷砷烟灰碱浸液中脱除砷[J]. 湿法冶金, 2021, 40(4): 338-341.
ZHANG Junfeng, WANG Lei. Removal of arsenic from alkali leaching solution of high arsenic antimony cigarette ash [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2021, 40(4): 338-341.
- [18] 刘永龙,郭庆民. 石灰-铁盐+双氧水法在铜冶炼酸性废水处理中的应用[J]. 硫酸工业, 2020(3): 42-45.
LIU Yonglong, GUO Qingmin. Application and practice of lime-iron salt deepoxidation method in acid wastewater treatment of copper smelting [J]. *Sulphuric Acid Industry*, 2020(3): 42-45.
- [19] CUI Jie, DU Yaguang, XIAO Hongxia, et al. A new process of continuous three-stage co-precipitation of arsenic with ferrous iron and lime [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 146: 169-174.
- [20] 王维欢,唐晓亮,李虎平,等. 稀土矿焙烧烟气吸收尾液除砷工艺研究[J]. 稀土, 2022, 43: 1-6.
WANG Weihuan, TANG Xiaoliang, LI Huping, et al. Study on Removal of arsenic from rare-earth mineral roasting gas absorption liquid [J]. *稀土*, 2022, 43: 1-6.
- [21] 胡兆平,刘阳,李玲,等. 硫化钠脱除磷酸中砷元素的研究[J]. 肥料与健康, 2020, 47(3): 29-31.
HU Zhaoping, LIU Yang, LI Ling, et al. Study of removal of arsenic from phosphoric acid by sodium sulfide [J]. *Fertilizer & Health*, 2020, 47(3): 29-31.
- [22] 蔡晨龙,杨应宝,陈全坤,等. 污酸两段硫化除砷工艺[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(4): 22-27.
CAI Chenlong, YANG Yingbao, CHEN Quankun, et al. Arsenic removal from waste acid by two-stage sulfurization [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2019, 10(4): 22-27.
- [23] 熊义期,李超,郭殿. 冶炼烟气制酸装置污酸硫化氢法除砷生产实践[J]. 硫酸工业, 2020(11): 41-43.
XIONG Yiqi, LI Chao, GUO Dian. Production practice of arsenic removal from waste acid by hydrogen sulfide insulphuric acid plant with smelter flue gas [J]. *Sulphuric Acid Industry*, 2020(11): 41-43.
- [24] 曹俊雅,张凯伦,李媛媛,等. 臭氧氧化合成臭葱石除砷[J]. 过程工程学报, 2018, 18(3): 517-521.
CAO Junya, ZHANG Kailun, LI Yuanyuan, et al. Arsenic removal by scorodite synthesis using ozone oxidation [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2018, 18(3): 517-521.
- [25] LU Ming, SUN Lifa, LI Qingchao, et al. Study on arsenic removal by scorodite [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 218: 012102.
- [26] GONZALEZ-CONTRERAS P, WEIJMA J, VANDER WEIJDEN R, et al. Biogenic scorodite crystallization by *Acidianus sulfidivorans* for arsenic removal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(2): 675-680.
- [27] POZO G, VAN HOUTVEN D, FRANSER J, et al. Arsenic immobilization as crystalline scorodite by gas-diffusion electrocrystallization [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2020, 5(6): 1118-1128.
- [28] WANG An, ZHOU Kanggen, ZHANG Xuekai, et al. Arsenic removal from highly-acidic wastewater with high arsenic content by copper-chloride synergistic reduction [J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124675.

- [29] BASKAN M B, PALA A. A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate[J]. *Desalination*, 2010, 254(1/2/3): 42-48.
- [30] WU Kun, WANG Hongjie, LIU Ruiping, et al. Arsenic removal from a high-arsenic wastewater using in situ formed Fe-Mn binary oxide combined with coagulation by poly-aluminum chloride[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 990-995.
- [31] WAN Wei, PEPPING T J, BANERJI T, et al. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation[J]. *Water Research*, 2011, 45(1): 384-392.
- [32] 邵谱生. 电凝法在处理湿法钨冶炼含砷废水中的研究与应用[D]. 南昌:南昌航空大学, 2014.
- SHAO Pusheng. Research and Application of electrocoagulation in the treatment of arsenic wastewater from wet tungsten smelting [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2014.
- [33] 张浩, 李诚, 顾悦, 等. 电絮凝法同步去除地下水中砷、锰、氟的效能及机理[J]. *工业水处理*, 2021, 41(7): 121-125.
- ZHANG Hao, LI Cheng, GU Yue, et al. Performance and mechanism of simultaneous removal of arsenic, manganese and fluorine from groundwater by electro-flocculation [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(7): 121-125.
- [34] 韩晓霞, 崔洋, 杨卫芳, 等. 剩余污泥吸附废水中汞和砷的研究[J]. *工业水处理*, 2015, 35(6): 50-53.
- HAN Xiaoxia, CUI Yang, YANG Weifang, et al. Study on the adsorption of residual sludge for mercury and arsenic in wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, 35(6): 50-53.
- [35] PEHLIVAN E, TRAN T H, OUEÐRAOGO W K I, et al. Removal of As(V) from aqueous solutions by iron coated rice husk[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 106: 511-517.
- [36] PEHLIVAN E, TRAN H T, OUEÐRAOGO W K I, et al. Sugar-cane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of As(V) from aqueous solutions[J]. *Food Chemistry*, 2013, 138(1): 133-138.
- [37] DAS T K, SAKTHIVEL T S, JEYARANJAN A, et al. Ultra-high arsenic adsorption by graphene oxide iron nanohybrid: removal mechanisms and potential applications [J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126702.
- [38] OUEÐRAOGO I W K, PEHLIVAN E, TRAN H T, et al. Removal of arsenic (V) from aqueous medium using manganese oxide coated lignocellulose/silica adsorbents [J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2016: 1-12.
- [39] 王舟. 绿色介孔 FeOOH/ γ - Al_2O_3 复合球形颗粒的构筑及其吸附水溶液中有害物质的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2018.
- WANG Zhou. Fabrication of green mesoporous FeOOH/ γ - Al_2O_3 composite spherical particles and their adsorption of hazards from aqueous solutions [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2018.
- [40] Sakthivel T S, DAS S, PRATT C J, et al. One-pot synthesis of a ceria-graphene oxide composite for the efficient removal of arsenic species [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(10): 3367-3374.
- [41] MERODIO-MORALES E E, REYNEL-ÁVILA H E, MENDOZA-CASTILLO D I, et al. Lanthanum and cerium-based functionalization of chars and activated carbons for the adsorption of fluoride and arsenic ions [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2020, 17(1): 115-128.
- [42] AMIN M, ALAZBA A, AMIN M. Adsorption behaviours of copper, lead, and arsenic in aqueous solution using date palm fibres and orange peel: Kinetics and thermodynamics [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2017, 26(2): 543-557.
- [43] SHAKOOR M B, NIAZI N K, BIBI I, et al. Arsenic removal by natural and chemically modified water melon rind in aqueous solutions and groundwater [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 645: 1444-1455.
- [44] 张华夏, 石林. 羧甲基纤维素钠稳定纳米硫化亚铁吸附砷研究[J]. *水处理技术*, 2019, 45(4): 37-42.
- ZHANG Huaxia, SHI Lin. Study on adsorption of arsenic on carboxymethylcellulose sodium stabilized ferrous sulfide nanoparticles [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(4): 37-42.
- [45] 黄博, 郭朝晖, 肖细元, 等. 铝代水铁矿协同吸附砷镉的机制[J]. *环境科学*, 2019, 40(5): 2287-2294.
- HUANG Bo, GUO Zhaohui, XIAO Xiuyan, et al. Mechanism of synergistic adsorption of arsenic and cadmium by aluminium substituted ferrihydrites [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(5): 2287-2294.
- [46] 胡燕玲. 核壳型稀土掺杂氧化锆的制备及其砷吸附性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- HU Yanling. Preparation of core-shell rare earth doped zirconia and its arsenic adsorption properties [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [47] 冯静. 给水厂污泥制备纳米铁铝材料及其对饮用水中氟和砷吸附性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- FENG Jing. Study on preparation of sludge-based iron-aluminum nanomaterials and its removal of fluoride and arsenic from drinking water [D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [48] PERVEZ M N, WEI Y, SUN P, et al. α -FeOOH quantum dots impregnated graphene oxide hybrids enhanced arsenic adsorption: The mediation role of environmental organic ligands [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 781: 146726.
- [49] ISLAM A, TEO S H, AHMED M T, et al. Novel micro-structured carbon-based adsorbents for notorious arsenic removal from wastewater [J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129653.
- [50] 曹秉帝, 徐绪笋, 王东升, 等. 三价铁改性活性炭对水中微量砷的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(5): 2321-2328.
- CAO Bingdi, XU Xuzheng, WANG Dongsheng, et al. Adsorption properties of low concentration arsenic in water by modified activated carbon with ferric iron [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(5): 2321-2328.
- [51] 王放, 赵洪兴, 肖燕飞, 等. CO_3^{2-} 型 TOMAC 自碱性溶液中萃取硫代亚砷酸[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(2): 14-18.

- WANG Fang, ZHAO Hongxing, XIAO Yanfei, et al. Solvent extraction of thioarsenite by CO_3^{2-} type TOMAC in alkaline solutions[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7(2): 14-18.
- [52] 王瑞永, 罗婷. TBP- N_{235} 协同萃取铜电解液中的砷[J]. 矿冶工程, 2015, 35(6): 89-92.
- WANG Ruiyong, LUO Ting. Synergistic extraction of as from copper electrolyte with TBP and N_{235} [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(6): 89-92.
- [53] 王瑞永. C923 萃取铜电解液中砷和铋的试验研究[J]. 黄金科学技术, 2015, 23(1): 90-94.
- WANG Ruiyong. Experimental investigation of using C923 to extract arsenic and bismuth in copper electrolyte [J]. Gold Science and Technology, 2015, 23(1): 90-94.
- [54] 彭福全, 熊正为, 王志勇. 离子交换法除砷实验研究[J]. 湖南科技学院学报, 2010, 31(4): 94-96.
- PENG Fuquan, XIONG Zhengwei, WANG Zhiyong. Experimental study on arsenic removal by ion exchange [J]. Journal of Hunan University of Science and Engineering, 2010, 31(4): 94-96.
- [55] KARAKURT S. Removal of carcinogenic arsenic from drinking water by the application of ion exchange resins [J]. Oncogen Journal, 2019, 2(1): 5.
- [56] 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.
- LIU Zhenzhong, DENG Huiping, HAN Ying, et al. Research on As(V) removal performance of ion exchange fiber [J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(8): 62-66.
- [57] ÇERMİKLİ E, ŞEN F, ALTIOK E, et al. Performances of novel chelating ion exchange resins for boron and arsenic removal from saline geothermal water using adsorption-membrane filtration hybrid process [J]. Desalination, 2020, 491: 114504.
- [58] SÁNCHEZ J, RIVAS B L, ÖZGÖZ S, et al. Ultrafiltration assisted by water-soluble poly (diallyl dimethyl ammonium chloride) for As(V) removal [J]. Polymer Bulletin, 2016, 73(1): 241-254.
- [59] VÍCTOR-ORTEGA M D, RATNAWEERA H C. Double filtration as an effective system for removal of arsenate and arsenite from drinking water through reverse osmosis [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, 111: 399-408.
- [60] AHMED S, RASULMG, HASIBMA, et al. Performance of nanofiltration membrane in a vibrating module (VSEP-NF) for arsenic removal [J]. Desalination, 2010, 252(1/2/3): 127-134.
- [61] ZHANG Xuan, FANG Xiaofeng, LI Jiansheng, et al. Developing new adsorptive membrane by modification of support layer with iron oxide microspheres for arsenic removal [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 514: 760-768.
- [62] MAZUMDER P, SHARMA S K, TAKI K, et al. Microbes involved in arsenic mobilization and respiration: a review on isolation, identification, isolates and implications [J]. Environmental geochemistry and health, 2020, 42(10): 3443-3469.
- [63] JAVANBAKHT V, ALAVI S A, ZILOUEI H. Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent [J]. Water Science and Technology, 2014, 69(9): 1775-1787.
- [64] 修伟. 耐砷铁氧化菌的除砷特征及其机理研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2016.
- XIU Wei. Characteristics and mechanisms of arsenic bioremediation by arsenic-resistant Fe(II) -oxidizing bacteria in aqueous environment [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016.
- [65] 方芳, 钟宏, 江放明, 等. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌的耐砷驯化与浸矿能力 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2013, 44(10): 3977-3983.
- FANG Fang, ZHONG Hong, JIANG Fangming, et al. Domestication for arsenic-tolerant ability and bioleaching of *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 44(10): 3977-3983.
- [66] BRIONES-GALLARDO R, ESCOT-ESPINOZA V M, CERVANTES-GONZÁLEZ E. Removing arsenic and hydrogen sulfide production using arsenic-tolerant sulfate-reducing bacteria [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2017, 14(3): 609-622.
- [67] ZACARÍAS-ESTRADA O L, BALLINAS-CASARRUBIAS L, MONTERO-CABRERA M E, et al. Arsenic removal and activity of a sulfate reducing bacteria-enriched anaerobic sludge using zero valent iron as electron donor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121392.
- [68] BANERJEE A, SARKAR P, BANERJEE S. Application of statistical design of experiments for optimization of As(V) biosorption by immobilized bacterial biomass [J]. Ecological Engineering, 2016, 86: 13-23.
- [69] VILLADANGOS A F, ORDONEZ E, PEDRE B, et al. Engineered coryneform bacteria as a bio-tool for arsenic remediation [J]. Applied microbiology and biotechnology, 2014, 98(24): 10143-10152.
- [70] ELSANHOTY R M, AL-URKI I A, RAMADAN M F. Application of lactic acid bacteria in removing heavy metals and aflatoxin B1 from contaminated water [J]. Water Science and technology, 2016, 74(3): 625-638.
- [作者简介] 徐英杰 (1996—), 在读硕士研究生。E-mail: 997392877@qq.com。通讯作者: 夏洪应, 教授, 博士生导师。E-mail: hyxia81@163.com。
- [收稿日期] 2023-02-25 (修改稿)