

# 运用涂铁砂粒进行分散式饮水除砷的效果

袁涛, 罗启芳 ( 同济医科大学环境医学研究所, 武汉 430030, E-mail: yuan\_tao@hotmail.com)

摘要: 采用铁盐处理普通河砂研制成涂铁砂粒( IOCS ), 通过静态和动态吸附试验观察其分散式饮水除砷效果, 并选取地砷病现场进行了验证. 结果表明, IOCS 性质较为稳定, 扫描电镜下可见铁氧化物呈片状分散的覆盖在砂粒表层; IOCS 无需活化处理, 其对砷的最大吸附发生在 30 min ~ 60 min; pH5 ~ 9 时, 五价砷的去除率随着 pH 值的升高而下降, 三价砷的去除率变化不明显. IOCS 对砷的吸附符合朗格缪尔( Langmuir ) 吸附方程; 5 次滤柱循环中, 75g( 50ml ) 的 IOCS 分别处理含砷  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的水样 408 ~ 426 床( 三价砷 ), 390 ~ 412 床( 五价砷 ), 用  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 进行再生处理, 砷回收率均在 94 % 以上. 充填 IOCS 3.0 kg 的家庭用模拟装置处理含  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的五价砷 209L 和 198L, 三价砷 196L 和 185L, 并在现场实验期间, 连续处理含砷  $0.202 \sim 1.733 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的水样 200L, 对水质亦无不良影响. 无论是经济上还是技术上, IOCS 均是适合于分散式饮水除砷的一种新型除砷剂.

关键词: 涂铁砂粒; 分散式饮水; 三价砷; 五价砷; 除砷

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)03-05-0025

## Removal of Arsenic from Dispersed Drinking Water by Iron Oxide coated Sand

Yuan Tao, Luo Qifang( Institute of Environmental Medicine, Tongji Medical University, Wuhan 430030, China E-mail: yuan\_tao@hotmail.com)

**Abstract:** The iron oxide-coated sand( IOCS ) was developed by treating normal river sand with molysite and investigated by batch, column tests and autoptic experiment to evaluate it's ability of eliminating arsenic from dispersed drinking water. The results showed that IOCS was relatively stable and can be seen iron oxide distributedly patched the surface of sand by scan electron microscope. IOCS needn't any activation pretreatment. It reached the maximum adsorption within 30 ~ 60 min. The removal percentage of arsenate was decreased but the one of arsenite had little change when the pH varied from 5 to 9. And the arsenic adsorption matched the Langmuir isotherm. In 5 circles of runs, it treated 408 ~ 426 ( arsenite ) beds and 390 ~ 412( arsenate ) beds volume of water with 75g( 50ml ) IOCS respectively when the influent arsenic concentration was  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . And the arsenic percentage recovery was above 94 % when regenerating the IOCS by  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH. The home simulation unit contained IOCS 3.0kg produced 209L and 198L, 196L and 185L of water when the influent arsenate or arsenite concentration was  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , and 200 L arsenic free water with the influent arsenic  $0.202 \sim 1.733 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  during the field experimental period. The water quality was not affected by the adsorbent. With low-cost and simple operation, the IOCS should be a promising novel medium for arsenic removal in dispersed drinking water.

**Key words:** iron oxide-coated sand; dispersed drinking water; arsenite; arsenate; removal of arsenic

砷广泛分布于大气、水、土壤、岩石和生物体中,是一种具有类金属特性的原生质毒物,已被美国疾病控制中心和国际癌症研究机构确定为第一组致癌物质. 砷的危险度评价一直是个热门问题,国际上对砷的饮水卫生标准也日趋严格<sup>[1,2]</sup>. 由于生物地球化学因素的影响,可形成局部高砷饮水环境,导致饮水型地方性砷中毒,对人们的健康构成了很大的威胁. 在我国的新疆、贵州、内蒙、山西、台湾等省、自治区以及美国、德国、日本等许多国家均有地砷病的报道<sup>[2]</sup>. 饮水除砷是防治地砷病的关键措施. 国内

外常用的除砷技术有混凝沉淀、石灰软化、活性氧化铝吸附等,而且每一种处理技术都有其相应的优点和适用条件<sup>[3,4]</sup>. 本文利用铁盐处理普通河砂,研制成涂铁砂粒( Iron oxide-coated sand, IOCS ),通过静态、动态吸附试验对其分散式饮水除砷性能进行了评价,并选取地砷病现场进行了验证.

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-906-04-02)

作者简介: 袁涛(1971 ~ ),男,博士,主要从事环境医学、环境工程研究,现为 National University of Singapore 博士后.

收稿日期: 2000-07-17

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂

砷酸钠、亚砷酸钠等均为分析纯试剂。

### 1.2 IOCS 的制备及性状分析

将 40 目筛分的普通河砂用清水冲洗干净, 酸泡 ( $\text{pH} = 1 \sim 2$ ) 24h 后再用去离子水冲洗, 于  $105^\circ\text{C}$  烘干。将铁盐与砂粒按一定质量比混合, 加入适量去离子水混匀后于恒温条件下加热, 然后于室温下冷却, 并用去离子水反复冲洗, 直至出水变清。  $105^\circ\text{C}$  烘干后, 置于带盖瓶中保存备用。取少量样品作扫描电镜观察以及稳定性分析。

### 1.3 静态吸附试验

含砷水样分别以砷酸钠(五价砷)和亚砷酸钠(三价砷)配制, 其中五价砷水样直接用自来水稀释, 三价砷水样用静置隔夜后的自来水稀释。试验条件: 在 250 ml 锥形瓶中加入 100 ml 含砷水样, IOCS 0.50g, 置于恒温摇床上持续振荡 6h ( $100\text{r}/\text{min}$ ), 静置 2h 后用中速滤纸过滤, 测定滤过液中残留砷含量。改变水样硬度、温度、pH 值、砷的初浓度等, 研究不同条件下砷的去除效果。所有结果取自 3 次平行试验的平均值。

### 1.4 动态吸附试验

(1) 滤柱试验 在 2 个内径 10mm 滴定管中各充填 75g (50ml) IOCS, 下端以玻璃纤维封口以防止砂漏出, 上端连接 500 ml 分液漏斗, 分别盛入  $1.0\text{mg}/\text{L}$   $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{As}^{5+}$  水样。用活动夹稳定流速, 连续监测滤过液砷残留量, 直至达到  $0.05\text{mg}/\text{L}$  (现行的饮水卫生标准) 为饱和, 记录处理水样的床数。饱和后用  $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 反冲洗进行再生, 然后用去离子水冲洗滤柱至流出液 pH 值恒定, 此为一次循环。2 滤柱分别连续运行 5 次循环, 记录处理床数, 并监测水质变化情况。

(2) 模拟装置试验 用长 50cm, 内径 12.5cm 的有机玻璃管制成如图 1 所示装置。底部铺上小碎石和棕树叶, 充填入 3.0 kg 的 IOCS, 以逆流方式通入含砷  $1.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  水样, 饱和后直接用  $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 进行原位再生,

对三价砷和五价砷各运行 2 次循环, 同时监测水质变化。

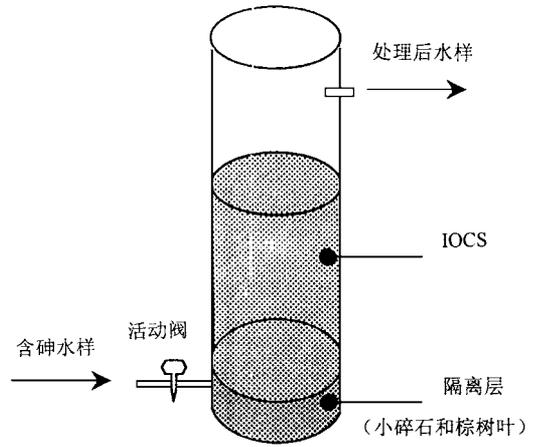


图 1 模拟装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the simulated device

### 1.5 现场试验

选取山西省山阴县为试验现场, 水样取自 4 个不同自然村的压水井。将水样以逆流方式通过模拟装置, 观察除砷效果。

### 1.6 分析方法

砷含量、pH、硬度、铁含量测定均用国家标准《生活饮用水标准检验法》规定的方法进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 IOCS 性状

肉眼观察 IOCS 为棕红色颗粒物, 扫描电镜下可见铁氧化物呈片状分散的覆盖在砂粒表层 (图 2~4)。

经测定, 铁附着量为  $\text{Fe } 8.1 \pm 0.4\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  砂。在振荡和暴露于酸性条件下, 铁的脱落率和溶出率均  $< 1\%$  (图 5, 6), 说明 IOCS 性质较稳定, 一般情况下铁能够以某种氧化物形式比较牢固地附着在砂粒表面。

### 2.2 静态吸附试验

(1) IOCS 吸附时间曲线 从图 7 可见, 大部分砷的吸附发生在  $30 \sim 60\text{min}$  接触时间内, 普通砂吸附过程缓慢, 且最大吸附率  $< 7\%$ 。

(2) 硬度对除砷效果的影响 用无水氯化钙和蒸馏水配制不同硬度的水样, 并分别以



图 2 IOCS 折光性增强和结晶物附着 (× 25)

Fig.2 The dioptric property risen of IOCS and with the crystallization (× 25)



图 3 铁氧化物散在覆盖于砂粒表面 (× 2000)

Fig.3 The iron oxide is distributed and patched on the surface of sand(× 2000)

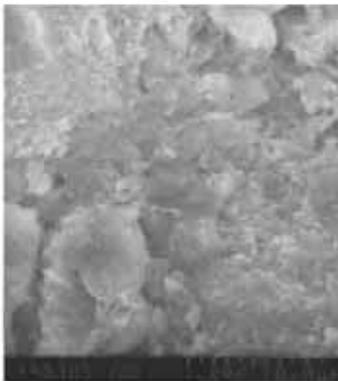


图 4 铁氧化物在砂粒表面呈片层状结构 (× 3000)

Fig.4 The layered flaky structure of iron oxide on the surface of sand(× 3000)

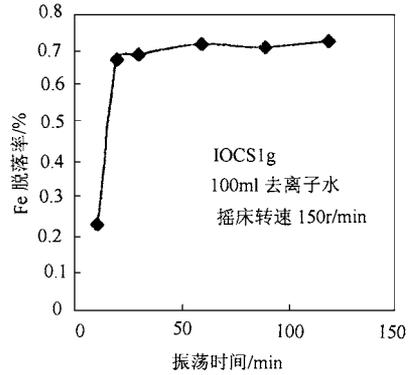


图 5 IOCS 耐振荡能力

Fig.5 The vibration strength of IOCS

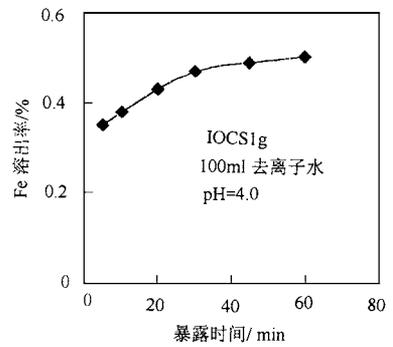


图 6 IOCS 的耐酸能力

Fig.6 The acid resistance of IOCS

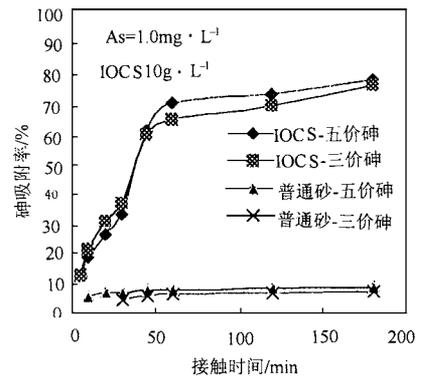


图 7 IOCS 吸附时间曲线

Fig.7 The adsorption-time curve of IOCS

0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 和 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 维持溶液离子强度和碱度.所配制的极软水、软水、稍硬水、硬水、极硬水的硬度(以 CaCO<sub>3</sub> 计)为 35.6、106.8、213.6、427.2、612.5 mg/L.由图 8 可见,IOCS 对极硬水中五价砷的去除效果最

好,而三价砷效果最差.提示在用 IOCS 处理含三价砷的极硬水时,有必要采取水质软化措施或将三价砷氧化成五价砷,以提高砷去除率.

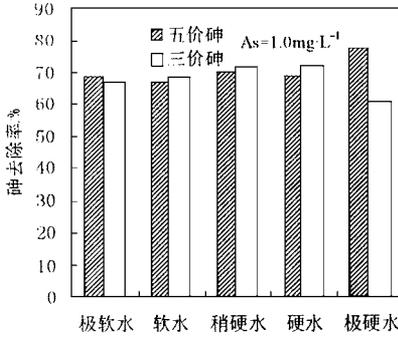


图 8 硬度对除砷效果的影响

Fig.8 The influence of hardness on the removal rates of arsenic

(3) 温度对除砷效果的影响 研究吸附反应与温度的依赖关系可提供吸附过程中焓变和熵变的重要信息.在用 IOCS 处理不同水温(5℃~25℃)的含三价砷或五价砷 1.0mg·L<sup>-1</sup>的水样时,未观察到除砷效果有明显差异.这并不能支持温度变化不影响 IOCS 对砷的吸附过程,因为水温变化会同时影响吸附率、溶质水解状况、水的电离常数等多个因素<sup>[5]</sup>.该结果至少可以说明水温对 IOCS 总的除砷效果无明显影响.

(4) pH值对除砷效果的影响 由图9可见,在

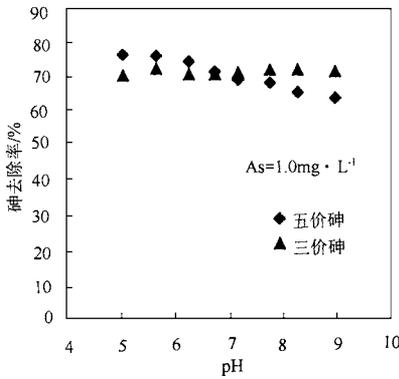


图 9 pH值对除砷效果的影响

Fig.9 The influence of pH on the removal rates of arsenic

pH值 5~9 时,随着 pH 值升高,IOCS 对五价砷的去除率有下降趋势.这有可能是由于在低 pH 时,H<sup>+</sup>可增加正电点位点,从而增强 IOCS 表面

与阴性氧合砷离子之间的吸附作用<sup>[6]</sup>,故而在 pH 值较低时,五价砷去除率高.而三价砷在水中可以中性分子形式存在,总的负电荷性比五价砷弱<sup>[7]</sup>,因此三价砷的吸附受 pH 值影响较小,变化不十分明显.

(5) 砷的初浓度对除砷效果的影响 在 pH 值 7.4±0.2,水温 14.5℃时,砷的初浓度 0.125~2.50mg·L<sup>-1</sup>范围内,IOCS 除砷率随浓度增加是下降的.除砷容量 q(mg/g)和水中砷的平衡浓度 c(mg/L)的关系符合朗格缪尔(Langmuir)吸附方程(图 10).五价砷吸附等温式为  $c/q = 8.3175c + 1.921$ ,  $r = 0.9875$ ;三价砷吸附等温式为  $c/q = 5.2829c + 3.9836$ ,  $r = 0.9009$ .说明 IOCS 对砷的吸附模式可能为单层分子吸附<sup>[8]</sup>.

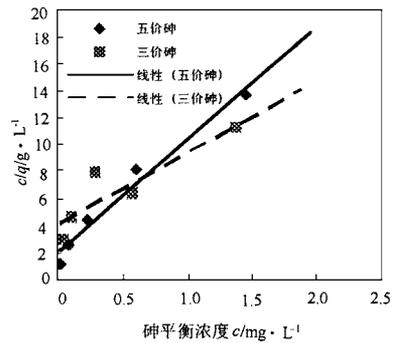


图 10 IOCS 吸附等温曲线

Fig.10 The adsorption isotherms of IOCS

### 2.3 动态吸附试验结果

滤柱装填好后,用蒸馏水冲洗 2 遍后即可直接用于除砷,不需进行活化预处理,因此操作上比活性氧化铝要简便得多<sup>[9]</sup>.由图 7 可见,30~60 min 接触时间内发生最大吸附,故将流速控制在 1 ml/min,及空床接触时间为 50 min.连续运行 5 次循环,处理五价砷水样 390~412 床,三价砷 408~426 床,(图 11,12).用 3.5 L 0.2 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 反冲洗再生,三价砷回收率 94%~98%,五价砷回收率 96%~98%,均显著高于活性氧化铝除砷的回收率<sup>[9]</sup>.

将含砷、含碱废液集中起来,加酸调节 pH 至 6.5~8.5,按质量比 Fe:As = 3.5~4.0:1 比例投加氯化铁溶液,混凝沉淀后,上清液砷浓度

0.38 mg/L,符合废水排放标准 ( $< 0.5 \text{ mg/L}$ ), 沉渣作填埋处理。

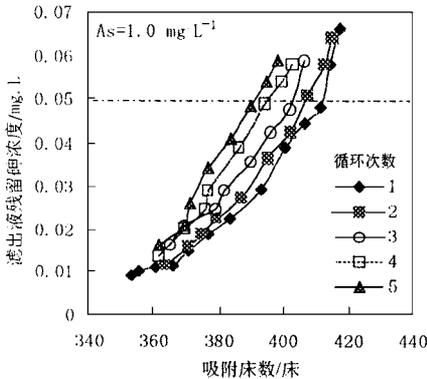


图 11 IOCS 对五价砷的动态吸附

Fig.11 The dynamic adsorption of arsenate-As by IOCS

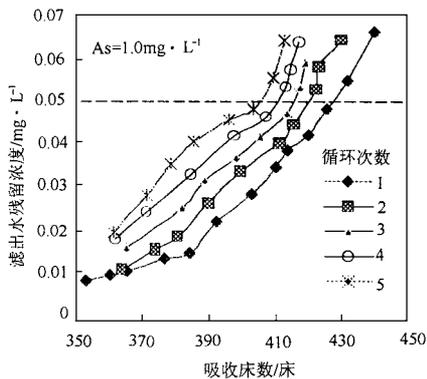


图 12 IOCS 对三价砷的动态吸附

Fig.12 The dynamic adsorption of arsenite-As by IOCS

## 2.4 模拟装置试验结果

如图 1 所示,以逆流方式通入含砷水样,控制流速  $50 \sim 60 \text{ ml/min}$  (空床接触时间  $30 \sim 40 \text{ min}$ ),连续进行 4 次循环,分别处理了五价砷 209L 和 198L,三价砷 196L 和 185L.用  $8 \text{ L } 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  原位直接冲洗以便有效再生,废液处理同前。

## 2.5 IOCS 对水质的影响

为观察 IOCS 的稳定性及对水质的影响,在进行动态吸附试验和模拟装置试验时,对水质进行了监测.在长达半年的试验期间,滤柱出水无臭和异味,铁含量未超标,IOCS 对水质无不良影响(表 1)。

## 2.6 现场试验结果

表 1 IOCS 处理含砷水样水质比较/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 The comparison of water quality of water samples containing arsenic by IOCS treatment/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

指标	处理前	处理后
pH 值	6.9 ~ 7.4	7.1 ~ 7.6
浊度/度	0 ~ 2	0 ~ 3
色度/度	< 3	< 3
砷	0.98 ~ 1.02	< 0.05
硬度(以 $\text{CaCO}_3$ 计)	167.7 ~ 224.8	145.2 ~ 198.5
Fe	0.031 ~ 0.083	0.030 ~ 0.112

现场水质条件为:水温  $16 \sim 18 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 6.91 ~ 7.22,硬度(以  $\text{CaCO}_3$  计)  $120.2 \sim 130.8 \text{ mg/L}$ ,浊度  $0 \sim 1$  度,色度  $< 3$  度,砷含量  $0.202 \sim 1.733 \text{ mg/L}$ .水质条件近似于实验室配制的水样.在试验期间共连续处理 200L 水样,出水砷含量未检出,水质亦无不良影响。

## 3 结论

(1) IOCS 性质稳定,一般情况下砂粒上附着铁不会脱落。

(2) IOCS 对水质无不良影响,对五价砷和三价砷均有良好去除效果,吸附模式符合 Langmuir 方程。

(3) IOCS 具备成本低廉,操作简便,再生简单,效果稳定等优点.实验室和现场试验结果表明,IOCS 应用于分散式饮水除砷在经济上、技术上均是可行的。

## 参考文献:

- Chappell WR, Beck BD, Brown KG et al. Inorganic arsenic: a need and an opportunity to improve risk assessment. Environ. Health Perspect, 1997, 105:1060 ~ 1067.
- 袁涛,罗启芳.环境砷对人体健康影响的研究进展.国外医学卫生学分册,1999, 26(6):321 ~ 323, 334.
- 杨皎兰,何公理.饮水除砷技术研究动态.中国地方病学杂志,1998, 17(5):338 ~ 340.
- 袁涛,曾欣,罗启芳.对混凝沉淀法分散式饮水除砷的研究.卫生研究,1999, 28(6):331 ~ 333.
- M. A. 安德森, A. J. 鲁宾著,刘莲生等译.水溶液吸附化学(第一版).北京:科学出版社,1989.120.
- Hsia TH, Lo SL, Lin CF. As(V) adsorption on amorphous iron oxide: triple layer modeling. Chemosphere, 1992, 25(12):1825 ~ 1837.
- Klaus PR, Amita J, Richard HL. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. Environ. Sci. Technol., 1998, 32:344 ~ 349.
- 北川浩,铃木谦一郎著,鹿政理译.吸附的基础与设计(第一版).北京:化学工业出版社,1983.31.
- 李树猷,何淑敏,郑宇.活性氧化铝吸附法饮水除砷研究.卫生研究,1990, 19(3):13 ~ 16.