

负载型纳米铁吸附剂去除饮用水中 As(Ⅲ)的研究

朱慧杰^{1,2}, 贾永锋^{1*}, 吴星^{1,2}, 王赫^{1,2}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 中国科学院陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:以活性炭为载体, 利用液相还原方法制备了一种负载型纳米铁吸附剂, 载量(Fe/炭)为 82.0 mg/g. 纳米铁在活性炭孔内呈针状, 其直径为 30~500 nm, 长度为 1 000~3 000 nm. 该吸附剂在 pH 6.5 (25±2)℃, As(Ⅲ)初始浓度为 2 mg/L, 吸附剂用量为 1.0 g/L 时, As(Ⅲ)的去除率为 99.86%, 吸附剂对砷的吸附容量为 1.997 mg/g, 吸附速率在前 12 h 较快, 可达 94.3%, 72 h 达到吸附平衡. 吸附过程中 As(Ⅲ)部分被吸附剂氧化. PO₄³⁻、SiO₃²⁻ 对 As(Ⅲ)的去除抑制较大, 而 SO₄²⁻、CO₃²⁻、C₂O₄²⁻ 等离子对砷的去除影响较小. 吸附平衡后的吸附剂可以用 0.1 mol/L NaOH 溶液洗脱再生, 再生效率较高. 室内初步实验数据表明, 该吸附剂在饮用水除砷领域具有较好的应用前景.

关键词: 纳米铁; 负载型吸附剂; As(Ⅲ); 吸附; 饮用水

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3304(2009)06- -

Removal of Arsenite from Drinking Water by Activated Carbon Supported Nano Zero-Valent Iron

ZHU Hui-jie^{1,2}, JIA Yong-feng¹, WU Xing^{1,2}, WANG He^{1,2}

(1. Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Nano zero-valent iron was loaded onto activated carbon by deoxidizing Fe²⁺ in aqueous solution and approximately 8.2% (wt) of iron was loaded it. The size of the needle-shaped iron particles in the pores of carbon was (30-500)×(1 000~3 000) nm. The adsorption capacity for arsenic was approximately 1.997 mg/g activated carbon supported nano zero-valent iron (NZVI/AC) in the 2 mg/L As(Ⅲ) solution at pH 6.5 and (25±2)℃. The uptake of arsenic by NZVI/AC was rapid in the first 12 h (94.3%) and equilibrium was achieved at 72 h (99.86%). As(Ⅲ) was partly oxidized by the absorbent in the process of absorption. The presence of phosphate and silicate ions significantly decreased arsenic removal rate while the effect of other common ions such as sulfate, carbonate and oxalate was insignificant. NZVI/AC was effectively regenerated after adsorption of arsenic when elution was applied with 0.1 mol/L NaOH solution. The results suggest that NZVI/AC is an ideal candidate for the treatment of arsenic contaminated drinking water.

Key words: nano zero-valent iron; supported adsorbent; As(Ⅲ); adsorption; drinking water

砷是剧毒元素之一, 近年来地下水中的砷污染已经引起人们广泛的关注. 仅我国受地下水砷污染影响的人口就高达1 500多万. 长期的砷暴露可引起皮肤、肺等多种器官的癌变. 我国、美国和欧盟已经把饮用水砷的含量标准下调为世界卫生组织建议的 10 μg·L⁻¹. 新的卫生标准对砷的去除和工艺提出了更高要求^[1].

水中砷的主要去除方法有(混凝)沉淀法^[2~4]、离子交换法^[5~7]、膜分离法^[8,9]以及吸附法^[10~16]等. 其中吸附法因效果可靠、操作简便等优点而成为饮用水除砷的首选方法. 含铁吸附剂具有良好的吸附阴阳离子的能力, 以铁元素为主要吸附成分的吸附剂的开发研制和应用得到了国内外的广泛关注^[17~21]. 其中纳米铁(包括零价铁、氧化铁和磁铁矿颗粒等)因其尺度小, 表面效应大、吸附能力强等优点而在含砷水处理中受到广泛重视^[22~24]. 但粉末状

的纳米铁颗粒细微, 在水中易失活和凝聚, 难以回收和重复利用, 而且处理后需要固液分离, 进一步增加了处理成本. 把纳米铁负载于氧化铝、氧化硅、沸石和活性炭等载体上, 制成一定形状的颗粒, 不但可以保持纳米材料的固有特性而且可以增强其稳定性, 提高回收率, 并适用于反应器操作^[25~28].

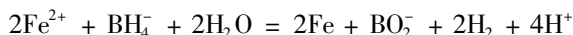
本实验以活性炭为载体, 负载并还原 Fe²⁺ 制备了负载型纳米铁吸附剂, 并研究了其对水中 As(Ⅲ)的吸附性能.

1 材料与方法

1.1 负载型纳米铁吸附剂的制备

收稿日期: 2008-07-02; 修订日期: 2008-09-26
基金项目: 中国科学院“引进国外杰出人才”项目
作者简介: 朱慧杰(1972~), 男, 博士生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: zhuhuijie@yahoo.cn
* 通讯联系人, E-mail: yongfeng.jia@iae.ac.cn

负载型纳米铁的制备是在无氧条件下进行.将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于少量水中,氮气保护下把活性炭浸泡在上述溶液中一定时间后再加入乙醇、水和适量的分散剂.将 KBH_4 碱性溶液缓慢滴加至上述溶液,搅拌,反应方程式为^[29]:



反应完成后,洗涤,氮气保护下烘干备用.

1.2 吸附剂表面特性的表征

用扫描电镜(Hitachi S23500N)观察吸附剂的外观形貌并测定元素组成,用比表面仪(ASAP2000型, Micromeritics Co)测定其比表面积和孔容、孔径等参数.

1.3 静态吸附实验

用亚砷酸钠(NaAsO_2)配制成1 000 mg/L储备液,使用时根据需要逐级稀释.本实验所用试剂均为分析纯.实验中所用水为去离子水,经硼氢化钾还原氢化-原子荧光法测定,无砷检出.

吸附实验在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, pH 6.5 ± 0.2 下进行,振荡器转速为150 r/min,铝箔包裹反应容器并充入 N_2 以防 $\text{As}(\text{III})$ 被氧化.吸附等温线实验是在各盛有100 mL 2 mg/L $\text{As}(\text{III})$ 溶液的玻璃瓶中加入0.005 0 ~ 0.600 g 吸附剂,吸附速率实验是在500 mL 2 mg/L $\text{As}(\text{III})$ 溶液中加入0.5 g 吸附剂,每隔一定时间取样,考察pH对吸附的影响时,把0.1 g 吸附剂加入各100 mL 2 mg/L $\text{As}(\text{III})$ 溶液中,用0.1 mol/L HCl 或 NaOH 调至所需pH,考察共存离子的影响时,在各盛有100 mL 2 mg/L $\text{As}(\text{III})$ 溶液中加入相应干扰离子(对应盐分别为 NaSO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2SiO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 AlCl_3 和 FeCl_2)的质量浓度分别为 $\text{As}(\text{III})$ 浓度的10倍.以上各实验平衡72 h后取样,过 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维膜后(因碱性环境下有铁离子检出)分析溶液中的总砷浓度(As_T).

吸附剂再生实验是在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, pH 6.5 ± 0.2 , 振荡器转速150 r/min时,先把0.1 g 吸附剂加入100 mL 2 mg/L $\text{As}(\text{III})$ 溶液中平衡72 h后,再用去离子水清洗吸附剂表面的游离砷离子,然后用100 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液解吸吸附剂12 h,取上清液过膜后检测其总砷浓度.考察吸附时 $\text{As}(\text{III})$ 被氧化的机制时,吸附平衡后(吸附过程同吸附剂再生实验),分别用pH 3.5和6.5的100 mL 0.1 mol/L NaH_2PO_4 以及100 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液解吸吸附平衡后的吸附剂12 h,取其上清液过膜后检测其相应 $\text{As}(\text{III})$ 和 As_T 浓度.

实验中发现与负载纳米铁经过同样处理的活性炭用量为1 g/L时,对 $\text{As}(\text{III})$ 的去除效率可忽略,不再详细给出.

1.4 砷的分析方法

采用硼氢化钾还原氢化-原子荧光法测定(北京科创海光 AFS-2202E).

2 结果与讨论

2.1 负载型纳米铁吸附剂的表征

图1为所制负载型纳米铁吸附剂在电子扫描电镜下的微观形貌.可以观察到活性炭内部有纳米铁出现.纳米铁呈针状,直径为30 ~ 500 nm,长度为1 000 ~ 2 000 nm,绝大多数直径<100 nm.炭表面部分所负载的铁部分发生了氧化,这是因为纳米铁的活性很高易被氧化.Kanel等^[24]制备纳米铁去除地下水中砷的时候也发现高达81%的铁被氧化.检测结果表明,负载纳米铁后的活性炭比表面积由 $821.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降为 $69.4 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径由4.52 nm减小到2.20 nm,这也证实了活性炭内部孔隙间包含有纳米铁.以上结果说明活性炭在铁盐溶液中浸泡时,部分 Fe^{2+} 进入了炭的内部并稍后原位被还原.

负载型纳米铁吸附剂的载铁量最高为91.4 mg/g,但实验表明此时对 $\text{As}(\text{III})$ 的去除率反而没有铁负载量82.1 mg/g时的高,这与通常认为铁的量越多,砷的去除率越高的规律相矛盾.一般来说,铁的量越大,可吸附砷的位点就越多.活性炭表面的铁一般都能吸附砷,但对于孔隙内的铁来说,如果活性炭表面负载铁量太大,就会阻碍砷进入到活性炭内部与纳米铁结合.所以,并非活性炭的载铁量越大,砷的去除效果就越好.

2.2 负载型纳米铁吸附剂对 $\text{As}(\text{III})$ 的吸附速率

从图2中可知,在前12 h内吸附速率较快.在1 h内, $\text{As}(\text{III})$ 的去除率为72.0%,3 h时达到了81.9%,12 h为94.3%,72 h为99.86%.对 $\text{As}(\text{III})$ 的吸附可以分为3个阶段:即开始的快反应、随后的中速反应及慢反应阶段.不同时间段的吸附速率不同,原因是纳米铁在溶液中发生腐蚀而在颗粒表面及内部形成了具有吸附能力的活性位点: $\text{As}(\text{III})$ 首先在外壳层吸附,速率很快,然后进入到与内扩散相关的壳层内表面吸附,其速率比第1阶段稍慢,最后需要通过活性炭的微小孔道才能扩散到颗粒的内部微孔,因前两阶段形成的化合物可能堵塞活性炭颗粒的微小孔道,这一阶段速率最小,也是整个吸附过程的控速步骤.在最后长达60 h的吸附过程中,其

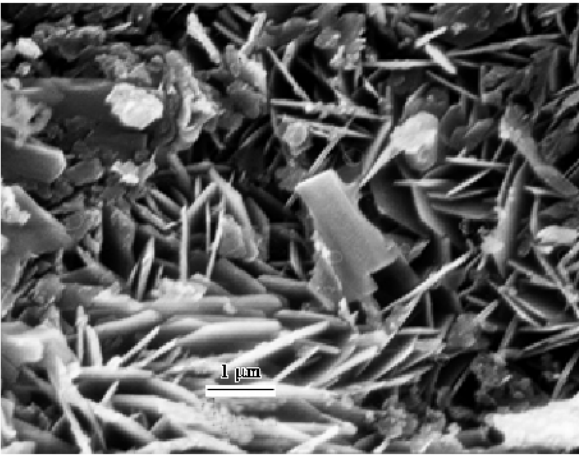


图1 负载型纳米铁吸附剂的电子显微镜扫描图(×20 000)

Fig.1 SEM image of the activated carbon supported nanoscale zero-valent iron (×20 000)

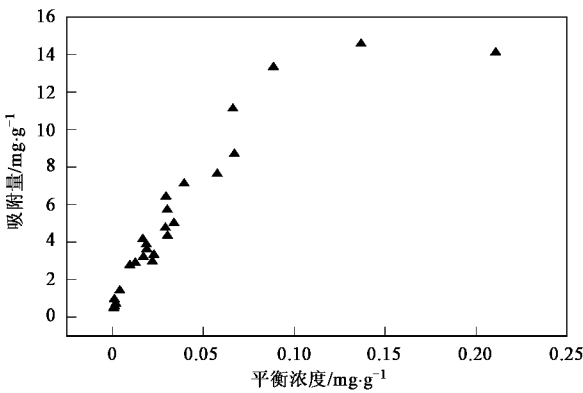


图3 As(Ⅲ) 吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms of As(Ⅲ) by NZVI/AC

吸附量仅为总量的5.5%。

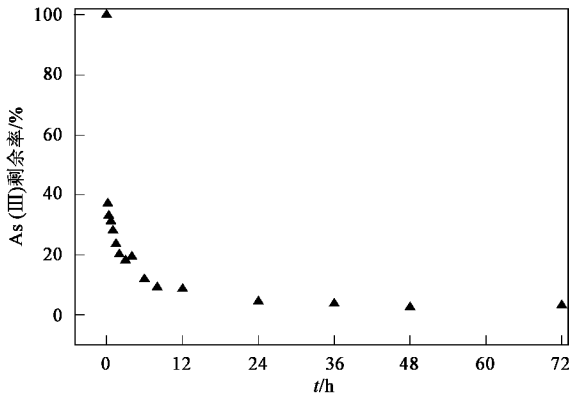


图2 As(Ⅲ) 吸附速率

Fig.2 As(Ⅲ) adsorption kinetics

2.3 吸附等温曲线

图3是负载型纳米铁吸附剂对As(Ⅲ)的吸附等温线。可以看出,吸附剂As(Ⅲ)的吸附容量随平衡溶液中As浓度的增加而快速上升,即使低平衡浓度条件(0.05 mg·L⁻¹),其吸附容量都在8.0 mg/g以上,在较高平衡浓度条件(0.1 mg·L⁻¹)下,该吸附剂对As(Ⅲ)的吸附容量为14.6 mg·g⁻¹,远远高于砂粒负载氢氧化铁的吸附量^[14-20]。

吸附等温线能反映不同平衡浓度下吸附剂的吸附容量,且通过模型拟合能得到吸附剂对污染物的最大吸附容量。通常用Langmuir方程来描述吸附等温线,其表达式为:

q = q_mc_ek_L / (1 + k_Lc_e) (1)

1/q = (1/q_mk_L) (1/c_e) + 1/q_m (2)

式中,k_L是Langmuir方程吸附强度系数,c_e表示吸附平衡时溶液浓度(mg/L),q为吸附平衡时与c_e对应的吸附量(mg/g),q_m为最大吸附量(mg/g)。用Langmuir方程对上述吸附过程进行拟合,从拟合得到的结果可以看出,Langmuir方程能较好地拟合负载型纳米铁对As(Ⅲ)的吸附过程(R² = 0.968),q_m为18.2 mg/g,k_L为0.01402。上述结果表明,As(Ⅲ)的去除主要以直接吸附到铁(水合)氧化物表面的方式实现。

2.4 水质条件对负载型纳米铁吸附As(Ⅲ)性能的影响

2.4.1 pH对去除As(Ⅲ)性能的影响

pH对该吸附剂去除As(Ⅲ)性能的影响见图4。结果表明pH值在5~10时,吸附剂对As(Ⅲ)都有良好的去除效果,去除率超过90%。最佳pH值范围为6~9,去除率达到95.4%~99.9%,在酸性环境pH为4和3时,去除率分别下降至70.5%和42.7%。碱性环境pH为11和12时,去除率分别下降至53.0%和38.0%。而且此时的As(Ⅲ)部分被氧化,这与其pH-Eh关系图中pH越高,Eh越低即越易被氧化相一致。因此本研究中以总砷去除率来表达吸附剂的除砷效果。当pH>9.2时,溶液中As(Ⅲ)以H₂AsO₃⁻形态为主,同时负载型纳米铁经腐蚀形成的铁(水合)氧化物表面由于pH值升高至超过等电点而带负电荷。静电斥力的增加将减少As(Ⅲ)在吸附剂表面的吸附,因此,偏碱性条件下(pH>9.2),As(Ⅲ)的去除率随pH升高而降低。实验发现强碱性环境下,溶液中有铁离子检出,说明吸附剂有部分铁释出。而天然水pH值在6.0~9.0之间,与负载型纳米铁去除As(Ⅲ)的最佳pH值范围吻合,因此去除实际饮用水中As(Ⅲ)时一般无需调节进水

pH 值.

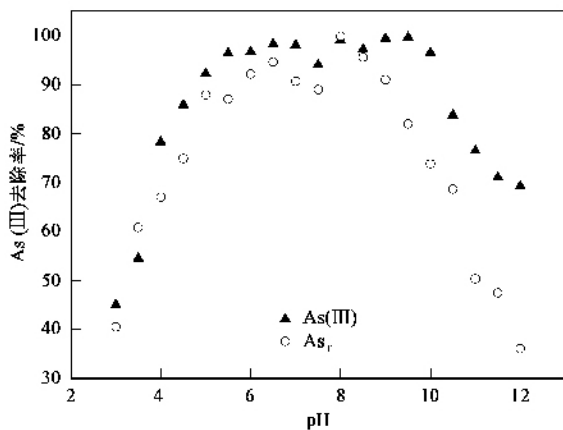


图4 pH对As(III)去除率的影响

Fig.4 Effect of pH on As(III) removal

2.4.2 离子强度和共存离子对去除 As(III) 的影响

在离子强度分别为 0、0.01、0.10 mol·L⁻¹ (用 NaCl 调节), As(III) 初始质量浓度为 2 mg·L⁻¹, 温度为 (25 ± 2) °C, pH 值为 6.5, 吸附平衡时间为 72 h 时, 考察离子强度对 As(III) 吸附的影响. 结果表明离子强度在 0 ~ 0.10 mol·L⁻¹ 范围对 As(III) 的吸附不明显, 说明砷吸附为专性吸附, 此结论与文献报道相符^[10].

图 5 为天然水中常见共存离子对 As(III) 去除率的影响. 可以看出, 只有 H₂PO₄⁻ 与 SiO₃²⁻ 离子明显降低了该吸附剂的除砷效率. pH 6.5 时, As(III) 的去除效率分别降低了 25.3% 和 33.6%, 这是由于 H₂PO₄⁻ 与 SiO₃²⁻ 与 (亚) 砷酸根结构相似, 可以与铁(水合)氧化物表面羟基或水合基进行配位交换而进入双电子层的 stem 层内形成内层络合物, 发生专性吸附, 从而与 H₂AsO₃⁻、HAsO₃²⁻、H₃AsO₃ 在纳米铁腐蚀生成的铁(水合)氧化物表面产生了竞争性吸附^[17].

2.5 负载型纳米铁吸附剂的再生

将已达吸附平衡的负载型纳米铁吸附剂用 0.1 mol/L NaOH 溶液洗脱再生 8 次, As(III) 的平均去除率随着吸附剂的再生次数没有明显的衰减. 每次的 As(III) 去除率都在 94.0% ~ 99.5%. 再生洗脱后, 没有观察到吸附剂的破损, 表明吸附剂具有良好的耐磨性和机械强度. 洗脱再生实验表明, 吸附剂的吸附性能稳定, 具有良好的洗脱再生性能.

2.6 吸附及氧化机制探讨

吸附机制: 零价纳米铁一旦进入溶液就会被水等氧化生成 Fe²⁺, Fe²⁺ 受溶液的 pH、氧化还原电位

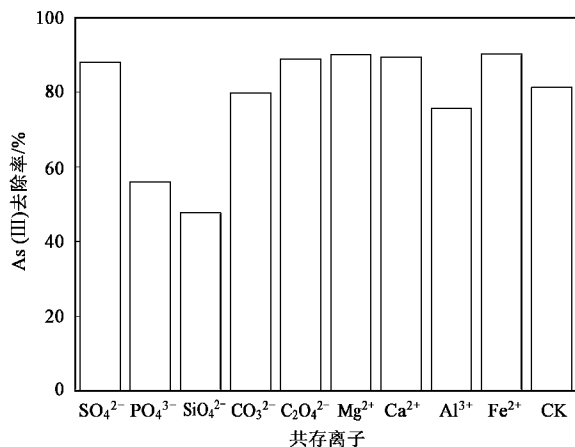


图5 共存离子对As(III)去除率的影响

Fig.5 Effect of co-existing ions on As(III) removal

等因素的影响进一步生成铁的(水合)氧化物^[30], 铁的各种(水合)氧化物与溶液中的砷生成 FeAsO₄·2 H₂O 等化合物^[19, 31], 液相中的砷被转移到吸附剂上而被去除.

氧化机制: 利用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液解吸吸附剂上的砷时, 发现解吸下来的砷基本上以 As(V) 形式存在, 即解吸下来的砷的氧化率为 100%. 图 4 也表明三价砷被部分氧化. 而当用 pH 分别为 3.5 和 6.5 的 0.1 mol·L⁻¹ NaH₂PO₄ 解吸时, 解吸下来的砷的氧化率分别为 36.8% 和 40.7%. As(III) 被氧化为 As(V) 既可能发生在吸附过程, 又可能发生在解吸过程. 由于 As(III) 在碱性环境下易被氧化, 故可以判定在吸附过程中部分 As(III) 被氧化. 本实验中无论是吸附还是解吸过程都采用了避光和氮气保护等防氧化措施, 所以 As(III) 被氧气氧化的可能性较小. As(III) 被氧化极可能是吸附剂自身的作用. 本吸附剂由载体活性炭和纳米铁构成, 纳米铁一旦和溶液接触就会发生腐蚀, 由单质形态转化为铁的(水合)氧化物, 起到吸附活性的也正是这些物质, 这些物质也可能氧化 As(III). 另外, 单质炭含有多种基团, 它们也可能起到氧化作用. 为确定究竟是何种物质把 As(III) 氧化成 As(V), 分别用纳米铁、活性炭、氢氧化铁为吸附剂对 As(III) 进行吸附, 其它实验条件同上. 活性炭、负载型纳米铁吸附剂和氢氧化铁对溶液中 As(III) 的氧化率分别为 98.8%、72.9% 和 23.9%, 不加任何吸附剂的对照组中没有检出 As(V), 即其氧化效果可以忽略. 由以上实验结果可以看出, 活性炭对 As(III) 氧化的影响最大. 这是因为活性炭的表面含有丰富的官能团, 当 As(III) 扩散吸附到活性炭表面上时被其氧化. 因 As(III) 的毒性比

As(Ⅴ)大,故利用本吸附剂不但可以去除As(Ⅲ),而且还可以将其转化为毒性较小的As(Ⅴ),更有实际意义.

3 结论

(1)研究制备的负载型纳米铁在pH 6~9范围内对As(Ⅲ)表现出良好的去除效果;在室温,As(Ⅲ)初始浓度为2 mg/L,吸附剂用量为1.0 g/L时,As(Ⅲ)的去除率为99.86%,吸附剂砷吸附容量为1.997 mg/g.

(2)天然水环境中常见的阴、阳离子中,磷酸根、硅酸根对该吸附除As(Ⅲ)效果有不同程度的抑制作用,其它离子影响不大.将负载型纳米铁吸附剂应用于饮用水中As(Ⅲ)的去除,具有很好的应用前景.

参考文献:

[1] Raven K P ,Jain A ,Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite : kinetics ,equilibrium ,and adsorption envelopes[J]. Environ Sci Technol ,1998 ,**32**(3) :344-349.

[2] Hering J G , Chen P Y , Wilkie J A , *et al.* Arsenic removal from drinking water during coagulation[J]. J Environ Eng(ASCE) ,1997 , **123**(8) :800-807.

[3] Borho M , Wilderer P. Optimized removal of arsenate(Ⅲ) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step [J]. Water Sci Technol ,1996 ,**34**(9) :25-31.

[4] 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.

[5] Kim J , Benjamin M M. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal[J]. Water Res ,2004 ,**38**(8) :2053-2062.

[6] Baciocchi R , Chiavola A , Gavasci R. Ion exchange equilibria of arsenic in the presence of high sulphate and nitrate concentrations [J]. Water Sci Technol ,2005 ,**5**(5) :67-74.

[7] 刘瑞霞 ,王亚雄 ,汤鸿霄.新型离子交换纤维去除水中砷酸根离子的研究[J].环境科学 ,2002 ,**23**(5) :88-91.

[8] Han B , Runnells T , Zimbron J , *et al.* Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration[J]. Desalination , 2002 ,**145**(1-3) :293-298.

[9] Ballinas M L , Rodriguez de San Miguel E , Rodriguez M T J , *et al.* Arsenic(Ⅴ) removal with polymer inclusion membranes from sulfuric acid media using DBBP as carrier[J]. Environ Sci Technol ,2004 ,**38**(3) :886-891.

[10] 廖立兵 ,Fraser D G. 羟基铁溶液-蒙脱石体系对砷的吸附[J].中国科学(D 辑:地球科学) 2005 ,**35**(8) :750-757.

[11] Khalid N , Ahmad S , Toheed A. Immobilization of arsenic on rice husk[J]. Adsorpt Sci Technol ,1998 ,**16**(8) :655-666.

[12] Altundoğan H S , Altundoğan S , Tümen F , *et al.* Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud[J]. Waste Manage , 2002 ,**22**(3) :357-363.

[13] 武荣成 ,曲久辉 ,吴成强.磁性吸附材料CuFe₂O₄吸附砷的性能[J].环境科学 ,2003 ,**24**(5) :60-64.

[14] 袁涛 ,罗启.运用涂铁砂粒进行分散式饮水除砷的效果[J].环

境科学 ,2001 ,**22**(3) :25-29.

[15] Zhang Y ,Yang M , Dou X M ,*et al.* Arsenate Adsorption on an Fe-Ce Bimetal Oxide Adsorbent : Role of Surface Properties[J]. Environ Sci Technol ,2005 ,**39**(18) :7246-7253.

[16] Zhang G S , Qu J H , Liu H J ,*et al.* Removal Mechanism of As(Ⅲ) by a Novel Fe-Mn Binary Oxide Adsorbent : Oxidation and Sorption [J]. Environ Sci Technol ,2007 ,**41**(13) :4613-4619.

[17] Guo X J , Chen F H. Removal of Arsenic by Bead Cellulose Loaded with Iron Oxyhydroxide from Groundwater[J]. Environ Sci Technol , 2005 ,**39**(17) :6808-6818.

[18] Jia Y F , Xu L Y , Fang Z ,*et al.* Observation of Surface Precipitation of Arsenate on Ferrihydrite[J]. Environ Sci Technol ,2006 ,**40**(10) : 3248-3253.

[19] Waychunas G A , Davis J A , Fuller C C. Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite and crystalline FeOOH : Reevaluation of EXAFS results and topological factors in predicting sorbate geometry ,and evidence for monodentate complexes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta ,1995 ,**59**(17) :3655-3661.

[20] Lo S L , Jeng T H , Lai C H. Characteristics and adsorption properties of an iron coated sand[J]. Water Sci Technol ,1997 ,**35**(7) :63-70.

[21] Gupta V K , Saini V K , Jain N. Adsorption of As(Ⅲ) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand [J]. Journal of Colloid and Interface Science ,2005 ,**288**(1) :55-60.

[22] 梁美娜 ,刘海玲 ,刘树深 ,等.纳米氧化铁的制备及其对砷的吸附作用[J]. 应用化学 ,2007 ,**24**(12) :1418-1423.

[23] Kanel S R , Manning B , Charlet L , *et al.* Removal of arsenic(Ⅲ) from groundwater by nanoscale zero-valent iron[J]. Environ Sci Technol ,2005 ,**39**(5) :1291-1298.

[24] Kanel S R , Grenèche J M , Choi H. Arsenic(Ⅴ) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material[J]. Environ Sci Technol ,2006 ,**40**(6) :2045-2050.

[25] Zhang Q L , Lin Y C , Chen X , *et al.* A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water[J]. Journal of Hazardous Materials ,2007 ,**148**(3) : 671-678.

[26] Mondal P , Majumder C B , Mohanty B. Effects of adsorbent dose , its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic , iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials , 2008 ,**150**(3) :695-702.

[27] Katsoyiannis A , Zouboulis H , Althoff H , *et al.* As(Ⅲ) removal from groundwater using fixed-bed upflow bioreactors [J]. Chemosphere ,2002 ,**47**(3) :325-332.

[28] Gu Z M , Deng B L , Yang J. Synthesis and evaluation of iron-containing ordered mesoporous carbon (FeOMC) for arsenic adsorption[J]. Microporous and Mesoporous Materials ,2007 ,**102**(1-3) :265-273.

[29] Wang C B , Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs[J]. Environ Sci Technol ,1997 ,**31**(7) :2154-2156.

[30] Manning B A , Hunt M L , Amrhein C , *et al.* Arsenic(Ⅲ) and arsenic(Ⅴ) reactions with zero valent iron corrosion products[J]. Environ Sci Technol ,2002 ,**36**(24) :5455-5461.

[31] 赵总 .氧化铁砷体系除砷机理探讨[J].中国环境科学 , 1995 ,**15** :18-21.