

环境矿物材料处理砷(As)污染水的研究进展

商 平, 孙恩呈, 李海明, 孔祥军

(天津科技大学 海洋科学与工程学院, 天津 300222)

摘 要: 由于砷化物具有较大毒性并且目前应用广泛, 它对环境特别是水环境造成的污染已较为严重。环境矿物材料以其经济、有效、易获得、无二次污染等特点, 在重金属污染水处理方面显示出了较大优势。本文综述了国内外在利用环境矿物材料处理砷污染水方面的研究进展并对此提出了几点建议。

关键词: 环境矿物材料, 砷(As)污染水, 吸附

中图分类号: X52; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)03-0232-09

Advances in the treatment of arsenic pollution by environmental mineral materials

SHANG Ping, SUN En-cheng, LI Hai-ming and KONG Xiang-jun

(College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Due to its toxicity and extensive application, arsenide has already caused serious pollution to the environment, especially to the aqueous environment. Being economical, effective and free from secondary pollution, environmental mineral materials have increasingly shown their superiority in the treatment of water subjected to heavy metal contamination. In this paper, the advances made in the treatment of arsenic pollution by environmental mineral materials are reviewed.

Key words: environmental mineral materials; arsenic-containing water; adsorption

1 概述

砷是常见的危害公众最严重的污染物之一。砷作为一种灰色类金属, 微量摄入时对人体不会造成危害, 但如果摄入过量则会引起慢性中毒, 并且可在人体内长期积蓄, 危害人体健康。含砷金属矿的开采和冶炼、砷或砷化物作为工业原材料的使用、含砷农药的使用和煤的燃烧等都会导致不同程度的砷污染。我国是世界上地方性砷中毒病区范围较广的国家之一, 内蒙古、山西、新疆等地的部分居民都在遭受着高砷饮水的危害(张荣等, 2005), 高砷饮水也已成为一个重要的公共卫生问题。随着现代经济的发

展, 砷对环境特别是水环境的污染日趋严重, 消除砷污染已经成为当前环境保护的重要任务之一。

目前, 对于砷污染水的治理方法主要有铁、铝、镁盐沉淀法、石灰法、硫化法、膜分离法、离子交换法、生物法等, 但是这些方法还存在诸多的问题, 例如需要较大的化学试剂量、大型的设备、处理效率低、处理后的废物易造成二次污染等。环境矿物材料是由矿物及其改性产物组成的与生态环境具有良好协调性或直接具有防治污染和修复环境功能的一类矿物材料(鲁安怀, 1997), 以其来源广泛、成本低廉和无二次污染等特点越来越被环境工作者关注和重视。因此, 近年来的许多研究致力于寻找一种适当的矿物材料来去除砷污染。本文就目前利用环境

矿物材料处理砷污染的研究进行了综述。

2 环境矿物材料处理砷污染水研究进展

2.1 环境矿物 (岩石) 材料

2.1.1 软锰矿

软锰矿为 $\beta\text{-MnO}_2$, 属金红石族氧化物矿物, 通常 MnO_2 含量约为 90%~98% (陈武等, 1985)。由于 $\beta\text{-MnO}_2$ 中存在化学结合的水分, 因而具有类似于 $\text{Mn}(\text{OH})$ 的特性。Chakravarty 等 (2002) 利用软锰矿去除地下水中砷的研究表明, 在 $\text{pH}=2\sim 8$ 时, 它可有效地吸附水中 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$, 并被成功地用于 6 个地下水样除砷, 吸附后不滤出砷、锰等元素, 并且一定水平 Mg^{2+} 等二价阳离子的存在, 有助于加强吸附性能。pH 值对吸附容量有很大的影响, 低 pH 值可提高处理效果 (Ouvrard *et al.*, 2002)。

关于 MnO_2 吸附砷的原理, Manning 等 (2002) 指出, $\text{As}(\text{III})$ 首先在 MnO_2 晶体表面被氧化为 $\text{As}(\text{V})$, 然后在晶体表面或层间与其形成复杂混合物。 MnO_2 对水中 $\text{As}(\text{III})$ 的去除是吸附和氧化共同作用的结果, 去除效果只受 pH 值的影响, 属非专性吸附过程 (梁慧锋等, 2005)。阳离子 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等的加入可以使 $\text{As}(\text{III})$ 的去除率接近 100%, 而 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等阴离子与 $\text{As}(\text{III})$ 发生竞争吸附, 使 $\text{As}(\text{III})$ 去除率降低。

2.1.2 针铁矿

针铁矿为 $\text{Fe}(\text{OH})$, 是一种氢氧化物矿物, 它对水中砷的吸附作用不是简单的颗粒间扩散的结果 (Zhang and Stanforth, 2005)。研究者普遍认为其对砷的吸附大体可分为两个阶段: 第一阶段, 在针铁矿表面快速形成联合体, 第二阶段在吸附层有沉淀物缓慢形成 (Zhao and Stanforth, 2001)。叶瑛等 (2005) 也对此进行了研究, 结果表明, pH 值在 6 min 内从 9.71 上升到了 10.36, 原因是亚砷酸根离子置换了针铁矿中的氢氧根, 40 min 后则持续下降, 这和亚砷酸根离子与吸附剂之间的缩合反应有关。

针铁矿对砷的吸附受 pH 值影响, 其对 $\text{As}(\text{V})$ 的吸附最佳 pH 值为 5 (Lakshmipathiraj *et al.*, 2006)。而某些共存物也影响砷在针铁矿上的吸附, 腐殖酸的存在使 $\text{As}(\text{V})$ 在针铁矿上的吸附率减小, 柠檬酸对其无影响, 两者都可使针铁矿对 $\text{As}(\text{III})$ 的吸附率减小 (Grafe *et al.*, 2001)。硅酸的存在使其对砷的吸附率和吸附量都有所下降 (Catherine and

Matthew, 2002)。而二氧化锰则可提高针铁矿对 $\text{As}(\text{III})$ 的去除率 (赵安珍等, 2006)。

2.1.3 磁铁矿

磁铁矿属尖晶石族氧化物矿物, 其对砷的吸附受 pH 值的影响, 303 K 时碱改性磁铁矿对 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 的吸附量分别在 pH 值为 6 和 5 时最大, 吸附量分别为 0.277 mmol/g 和 0.228 mmol/g, 吸附平衡常数分别为 $4.74 \text{ dm}^3/\text{mmol}^2$ 和 $12.1 \text{ dm}^3/\text{mmol}$ (Ohe Kaoru *et al.*, 2005)。减小磁铁矿颗粒的大小可以增大其对砷的吸附量 (Yean *et al.*, 2005)。氢氧化钠水溶液可脱洗掉吸附后的 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$, 使磁铁矿再生。磁铁矿的吸附机理, 对于 $\text{As}(\text{V})$ 和 $\text{As}(\text{III})$ 是不同的, $\text{As}(\text{V})$ 是通过静电力吸附在磁铁矿表面上的, 而 $\text{As}(\text{III})$ 则是通过酯反应作用被磁铁矿吸附的。

2.1.4 氧化铝

自从 Bellack (1971) 发现活性氧化铝能除掉水中的砷以来, 国内外许多学者对其除砷效果及影响因素进行了广泛的实验研究。李树猷等 (1991) 通过研究发现, 活性氧化铝的除砷效率很高, 平均可达 95.6%, 在进水平均砷浓度为 0.44~0.53 mg/L 和 pH 值为 6.2~6.5 的条件下, 除砷容量为 1.74 mg As/g Al_2O_3 。pH 值对其有很大影响, 最大吸附量分别发生在 $\text{pH}=8$ ($\text{As}(\text{III})$) 和 $\text{pH}=5$ ($\text{As}(\text{V})$) (Ghosh and Yuan, 1987)。1% 的 NaOH 可使使用后的氧化铝得到再生 (李树猷等, 1993)。

关于氧化铝的除砷机理, 主要以吸附为主, 且去除 $\text{As}(\text{V})$ 的效率显著高于 $\text{As}(\text{III})$ 。 $\text{As}(\text{III})$ 用氯氧化后的去除率和 $\text{As}(\text{V})$ 相同 (李树猷等, 1990)。若水中砷氟共存时, 虽砷优先被活性氧化铝吸附, 但因砷氟相互干扰, 其除砷效率会有所降低 (李树猷等, 1995)。

将氧化铝进行改性可提高对砷的吸附能力。Tony 和 Pan (2006) 的研究结果表明, 活性氧化铝经铁改性后可显著提高对砷的去除率和吸附能力。改性后对 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 的最大去除率分别为 96.8% 和 98.4%。动力学表明, 砷在改性后氧化铝上的吸附行为是一个复杂的过程, 包括孔扩散和表面扩散, 最初阶段表面扩散占主导地位, 随后是孔扩散。Siddhartha 和 Malay (2005) 也证明, 经锰改性的活性氧化铝去除饮用水中的砷比未改性的更加有效。

2.1.5 金属铁

铁对砷有较好的去除效果, 零价铁与水接触可

生成新生态氢氧化铁,也称为水合氧化铁(hydrous ferric oxides, HFO),对砷有吸附共沉淀作用。Ramaswami 等(2001)通过铁屑对饮用水中砷的去除实验结果表明,使用 2 500~625 mg/L 的铁屑可使 2 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的高砷水在较短的时间内(0.5~3 h)就有很高的去除率(>93%)。虽然处理过程中一小部分铁(100~300 $\mu\text{g}/\text{L}$)可溶入被处理的水中,但在饮用水安全限度范围之内,且铁屑至少可重复使用 100 次。降低水的 pH 值或提高溶解氧(dissolved oxygen, DO)可显著提高铁的除砷效率,温度对铁除砷影响不大,水体中的腐殖质、磷酸盐、硅酸盐的存在会由于竞争性吸附而导致铁除砷效率下降(陈春宁等 2007)。金属铁的颗粒减小,可以增大其对砷的吸附量,直径小于 100 nm 的零价金属铁对 As(V) 的最大吸附量可达 38.2 mg/g(Yuan and Lien, 2006)。

2.1.6 二氧化钛

二氧化钛对水中的砷有较好的去除效果(Paritam *et al.*, 2004)其对砷的吸附是由于具有较大的表面积和表面羟基氢氧基的亲合力。As(V)和 As(III)分别在 TiO_2 表面形成 $(\text{TiO})_2\text{AsO}_2$ 和 $(\text{TiO})_2\text{AsO}$ 复杂混合物(Pena *et al.*, 2006)。肖亚兵等(2003)研究证明二氧化钛对 As(III)和 As(V) 有较大的吸附能力,在 pH=1~10 范围内对 As(III)和 As(V) 的吸附率可达 99%,饱和吸附量分别为 2.94 mg/g As(III)和 2.89 mg/g As(V)。但也有不同的结论,Jezequel 和 Chu(2006)研究得出,二氧化钛在 pH=3~7 时对 As(V) 的最大吸附容量为 8~2.7 mg/g,且磷酸盐的存在使吸附量有显著的减小,硫酸盐的存在对其也有一定的影响。

2.1.7 沸石

沸石是一种含水架状铝硅酸盐矿物,在环境治理中有较多的研究。天然沸石由于硅氧骨架中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代形成一个带负电荷的中心,可吸附一定量的阳离子来平衡电价,使其往往被 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 等大半径碱及碱土金属阳离子占据,造成了沸石孔道堵塞等堆积缺陷,因而吸附能力较小(Barrer, 1978)。若对天然沸石进行改性,使小半径阳离子替换大半径阳离子,可使沸石孔径扩大,吸附能力得到提高。

沸石的改性有很多种方法,目前研究较多的是使用盐对其改性。Xu Yanhua 等(2002)将沸石进行了铝改性,结果表明其对 As(V) 有较高的吸附能

力,特别适合用来去除低浓度 As(V) 废水,而且 40 mmol/L 的 NaOH 溶液可使使用后的沸石有效的再生,但磷酸盐的共存对吸附有较大的影响。铁改性沸石对砷也有较好的去除效果,升高温度还可提高去除率(Payne and Abdel-Fattah, 2005)。使用硫酸、硫酸铜溶液改性破碎后的天然丝光沸石,可使内蒙古土左旗黑河村典型高砷饮水中含砷量由 1.94 mg/L 降至 0.04 mg/L(孙忠等, 2002)。Maurice 等(2003)认为,粒子内的扩散在对砷的吸附中可能起了重要的作用。

另外还有研究者以产于包头西白庙子附近的斜发沸石为原料,以 P_2O_5 为固体磷源对其进行微波法磷改性,结果改性前,沸石去除水中砷的能力很小,属表面物理吸附,改性后,沸石去除水中砷的能力明显增强,属阴离子交换,而且水介质的酸度和同晶取代方法对沸石除砷都有明显影响(李曼尼等, 2003)。张晖等(2006)也对斜发沸石进行了改性,改性后除砷效果显著提高,在 pH=7~8 的条件下,吸附容量可达 8.5 mg/g。负载壳聚糖的天然斜发沸石在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、pH=7~8 的条件下,对砷的饱和吸附量为 8.1 mg/g。如吸附时间为 20 min,采用沸石-壳聚糖投加量 15 g/L,对含量为 300 mg/L 的 As(V) 吸附率可达 99%(李增新等, 2007)。

2.1.8 石英砂

石英砂机械性能好,但其表面积较小,吸附能力有限,对水中的砷基本没有去除作用。若将铁的含氧化合物通过处理覆盖在石英砂表面,则使表面积增大,吸附能力提高,可有效去除水中的砷,最大吸附量可达到 42.6 $\mu\text{g As(V)}/\text{g}$ 和 41.1 $\mu\text{g As(III)}/\text{g}$ (Thirunavukkarasu *et al.*, 2003)。高乃云等(2001)通过氧化铁涂层石英砂和未涂层石英砂除砷过滤实验证实,涂铁后比表面积是原砂的 13.35 倍,且除砷效果显著,去除率可达 95% 以上,除砷吸附等温线属于 Langmuir 型,单层吸附。改性后石英砂性质较为稳定,铁氧化物呈片状分散覆盖在砂粒表层, pH=5~9 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(袁涛等, 2001)。且涂层 pH 值、温度和水的 pH 值对砷的去除有重要影响(Ramakrishna *et al.*, 2006)。

涂铁石英砂(iron oxide coated sand)再进行硫酸盐改性对水中的砷也有较好的去除作用(Vaishya and Gupta, 2003a, 2006)。其对砷的去除属化学吸附,是表面络合反应的结果,与 pH 值、石英砂颗粒大

小和砷的初始浓度有关。在 pH 值为 7~9 时对 As(Ⅲ) 的吸附可达到最大,而且 NaOH 溶液可冲洗掉 92% 的砷,使石英砂再生。Vaishya 和 Gupta 等 (2003b, 2004) 研究说明注铁石英砂(iron impregnated sand)比涂铁石英砂可更有效地去除水中的砷,阴离子在石英砂上与 As(Ⅲ) 竞争吸附的顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$, 而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的存在可显著提高砷的去除率。此外,锰涂层石英砂对砷也有较好的去除效果(Sanjeev and Malay, 1999)。

2.1.9 粘土矿物

粘土矿物是一类含水层状铝硅酸盐矿物,具有较大表面积,由于颗粒表面带电,因而具有良好的离子交换性(王永华等,1985)。粘土矿物对 As(Ⅲ) 的吸附能力要比对 As(Ⅴ) 的吸附能力弱,在粘土矿物的表面 As(Ⅲ) 被氧化为 As(Ⅴ),而 As(Ⅴ) 不可被还原(Lin and Puls, 2000)。pH 值是影响吸附作用的重要因素,低 pH 值时 As(Ⅴ) 在粘土矿物上的吸附可达到最大,pH 值 > 5 后吸附性能随 pH 的增大而减小,而对 As(Ⅲ) 的吸附能力大约在 pH=8.5 左右可达到最大(Goldberg, 2002)。

粘土矿物经过一定改性可提高其吸附能力。Seida 和 Izumi(2005)对蒙脱石进行了改性,结果表明,引入铈离子的蒙脱石对砷有较强的吸附作用。若采用水热法以四氯化钛为前驱物制备钛柱撑蒙脱石,未经热处理的钛柱撑蒙脱石形成了二氧化钛柱撑结构,对水中砷酸根有良好的吸附效果,吸附率达 97.78%(那平等,2007)。紫外光可强化钛柱撑蒙脱石对砷的去除效果,照射 4 h 砷去除率可达 99.8%(张海燕等,2007)。将天然海泡石用 FeCl_3 改性后对水中砷的去除率大于 95%(杨胜科等,2000)。彭书传等(2005)研究了铝镁阴离子粘土矿物材料对砷酸根离子的去除作用,结果表明,铝镁阴离子粘土矿物对砷酸根离子具有较高的去除率和吸附容量、较快的吸附速度,其吸附属于层间离子交换作用,并且吸附后的阴离子粘土矿物材料用稀 Na_2CO_3 溶液可以很好地洗脱再生。

2.2 改性环境矿物材料

2.2.1 石灰

石灰可与废水中的砷形成沉淀从而达到去除砷的目的,目前利用石灰处理含砷废水的研究和应用已较为广泛。如果单独使用石灰法除砷,效果较差,因为生成的 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ 和 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 仍有较大的溶解度,很难达标且易造成二次污染。对此,研究较

多的是将石灰与铁盐相结合来去除水中的砷,并取得了一定的实验室研究成果。例如,采用二级石灰-硫酸亚铁法来处理砷浓度高达 110 mg/L 以上的酸性废水,一级砷去除率可达 99.5%,二级出水砷浓度可低至 0.1 mg/L(赵洪波,1996)。郭翠梨等(2000)采用石灰-聚合硫酸铁法对硫酸生产中含砷废水进行了处理,处理后的废水中 As 的质量浓度小于 1 mg/L,符合国家排放标准。石灰-铁盐法除砷效果比较好,是因为铁可与废水中砷酸盐和亚砷酸盐形成稳定的络合物,并与铁的氢氧化物吸附共沉达到除砷目的。该法对砷的去除率受 pH 值和 Fe/As 的影响较大,多数研究者实验证明,去除率与 pH 值、Fe/As 呈正相关,在 pH=8.5~10.5 之间可达到最大。

目前,部分实验室研究成果已在工业生产中得到了应用。吴兆清等(2003)采用石灰-硫酸亚铁两段净化工艺,对硫酸厂高砷废水进行了处理研究,投入生产后,处理成本较低且达到国家一级标准。但是,对石灰法处理含砷废水,废渣的处理易造成二次污染,且投药量大、如何提高利用率和再生利用等,这些都是需要进一步解决的问题。

2.2.2 纳米 ZrO_2

喻德忠等(2004)合成了纳米 ZrO_2 ,其对 As 的平均吸附率为 98%,静态吸附容量为 1.4 mgAs(Ⅲ)/g 及 1.1 mgAs(Ⅴ)/g,且 0.5 mol/L NaOH 溶液可使纳米 ZrO_2 循环使用。

2.3 工业废弃物

2.3.1 红泥

红泥(也称赤泥)是从铝土矿中提炼氧化铝后产生的工业废弃物,含有大量的 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 等组分。其对两种价态的砷的吸附性能有所不同,且受 pH 值的影响较大。Genc 等(2004a, 2004b)的研究结果表明,红泥对 As(Ⅴ) 的最佳吸附 pH 值为 4.5,而且不论 As(Ⅴ) 的初始浓度为多少,吸附率均接近 100%,在 pH 值为 11.6 时对 As(Ⅴ) 的解吸可达到最大 40%。对 As(Ⅲ) 的最佳吸附 pH 值为 8.5,但去除率随着 As(Ⅲ) 的初始浓度的不同而变化。因此,可将 As(Ⅲ) 氧化为 As(Ⅴ) 以达到最佳去除率。共存离子同时也影响吸附效果, HCO_3^- 的存在会减小其对 As(Ⅴ) 的吸附量, Cl^- 对其影响较小,而 Ca^{2+} 的存在则会使吸附量增大(Genc *et al.*, 2003)。经酸改性可以提高红泥对砷的吸附率,若与加热相结合则效果更好,并且吸附过程中不会释放

出其他污染物(Genc *et al.*, 2004b)。张书武等(2007)采用铁盐改性处理制备了新型羟基铁包覆型红泥除砷吸附剂,红泥比表面积由 115 m²/g 提高到 192 m²/g,铁含量从 10.6% 增加到 17.6%,表面包覆大量羟基铁氧化物。铁盐改性赤泥吸附剂对 As(V) 具有显著吸附效能,在 pH 为 7、初始砷浓度为 1 mg/L、铁盐改性红泥吸附剂饱和吸附容量为 50.6 mg/g,除砷率高达 99.9%,吸附后出水砷含量可达 0.01 mg/L 以下,溶液 pH 值显著影响砷去除效果。吸附机制主要为羟基铁的表面吸附机制,吸附后的吸附剂可通过 NaOH 溶液再生,脱附率达到 92.1%。

2.3.2 钢渣

钢渣是炼钢过程中产生的固体废弃物,数量较大但目前利用率较低。钢渣是多种金属氧化物的熔融混合物,主要成分包括 SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、P₂O₅ 和游离 CaO、MgO 等,具有一定的碱性和吸附能力,对废水中重金属离子既具有化学沉淀作用又具有吸附作用。

用钢渣处理含砷废水,钢渣粉碎后具有较大的比表面积,并含有与砷酸盐有较强亲和力的钙和铁,有较好的处理效果。在较宽的 pH 值范围内(1.5~9.0),砷和钢渣质量比为 1:2 000 时,即可使含砷量为 10~200 mg/L 的废水砷去除率达 98% 以上,且对 As(V) 的去除能力比对 As(III) 的更强(郑礼胜等,1996)。

钢渣对地下水中 As(III) 也有较大的去除率,在 As(III) 初始浓度为 1 mg/L 时吸附率可达 99.9%,最大吸附量为 1.40 mg As(III)/g(Kanel *et al.*, 2006)。

2.3.3 粉煤灰

粉煤灰是火力发电厂燃煤粉锅炉排出的固体废弃物,具有粒径小、多孔及比表面积大的特点。较早时期就有研究者对用粉煤灰处理含砷废水进行了实验,其除砷效果受粉煤灰投加量、接触时间和 pH 值等因素的影响,结果表明粉煤灰是一种廉价有效的除砷吸附剂(Sen and De, 1987; 齐广才等, 1999)。王湖坤等(2007)使用粉煤灰对铜冶炼含砷工业废水进行了吸附实验,在不调节废水 pH 值的条件下,粉煤灰投加质量浓度为 0.05 g/mL,吸附时间为 60 min,温度为 25℃,砷的去除率达 87.0%,处理后残留砷质量浓度为 0.369 mg/L,低于 GB8978-1996 污水综

合排放标准中第一类污染物砷的最高允许排放质量浓度 0.5 mg/L。但是用粉煤灰吸附处理含砷工业废水形成的污泥,因富集砷等容易对环境造成二次污染,应妥善处理。

2.4 复合材料

水合氧化铁(hydrous ferric oxides, HFO)与砷存在很强的络合配位能力,对砷具有较高的吸附容量和优良的选择性。然而由于 HFO 颗粒极细,为纳米至微米级水平,受颗粒机械强度和水流压力损失的限制难以直接应用于固定床或其他流态吸附系统。通过将 HFO 固载到传统吸附剂上是解决这一问题的行之有效的办法。潘丙才等(2007)以大孔强碱性离子交换树脂 D201 为载体,利用 FeCl₃-HCl-NaCl 溶液特有的性质制备出一种基于 Donnan 膜效应的新型树脂基水合氧化铁 D201-HFO。该材料表现出对砷良好的吸附选择性和吸附动力学性能。固定床吸附结果表明,通过 D201-HFO 的吸附处理,受污染水体中砷的含量可降至 10 μg/L(我国生活饮用水新标准 GB5749-2006)以下,吸附后的 D201-HFO 可被 NaOH-NaCl 溶液彻底再生,且 HFO 在 D201 树脂孔隙内较为稳定。若以凝胶型强碱阴离子树脂 N201 为载体,将水合氧化铁固载于其上可制出吸附剂 N201-Fe。N201-Fe 对砷的吸附受 pH 值的影响较小,对 As(V) 具有很高选择性,在 Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻ 等竞争离子共存时,N201 对 As(V) 的去除率不到 2%,而 N201-Fe 却高达 90%。N201-Fe 对 As(V) 的高选择性归因于 N201-Fe 中水合氧化铁与 As(V) 之间的络合配位能力及树脂表面的 Donnan 膜效应。模拟水中的 As(V) 经 N201-Fe 处理后可达到中国和美国的饮用水标准,且 N201-Fe 的吸附处理量较 N201 提高 30 多倍(陈新庆等, 2007)。

2.5 其他材料

除了以上几种矿物材料外,许多研究者对其他材料的除砷效果也做了一些研究。武荣成等(2003)制备了可用磁分离方法进行分离回收的磁性吸附材料 CuFe₂O₄,并对其进行了表征及吸附砷的性能研究,结果表明,该吸附剂对砷的吸附能力与溶液 pH 值有关,在弱酸性及中性条件下,吸附砷的能力最强,吸附容量可达 10 mg/g 左右。另有多位研究者经研究证明,稀土铈材料对水中的砷有很高的去除率,具有较好的应用前景(谢晓梅等, 1999; 张昱等, 2001; 欧阳通, 2004)。

3 结语

由上述研究进展可以看出,环境矿物材料在处理砷污染的方法上具有易获得、成本低、效果好且不易出现二次污染和可循环利用等优势,应成为寻求成本低廉的环保技术、减少二次污染的重点研究方向之一。但目前国内外对此方面的研究还较少,能够将室内研究成果转化为工业化应用的则更少,其中还有一些问题未得到解决。例如,上述所列环境矿物材料对砷都有较好的去除效果,但绝大多数对 $As(V)$ 的吸附能力要比对 $As(III)$ 的吸附能力强,而 $As(III)$ 的毒性却远远高于 $As(V)$ 的毒性。几种矿物对 $As(III)$ 的去除还是先在矿物表面将其氧化为 $As(V)$ 再将其吸附。矿物材料对砷的吸附受pH值变化的影响较大,而且对两种价态的砷的最大吸附量却发生在不同的pH值,不能同时达到最好的吸附效果。

根据笔者的认识,对今后在利用环境矿物材料处理砷污染的研究提出以下几点建议:

(1)对环境矿物材料治理砷污染的研究中,普遍存在矿物材料对砷吸附容量小的现象,故应进一步研究对矿物材料的改性方法及循环再生方法,以提高吸附效率。

(2)大多数矿物材料对 $As(III)$ 的吸附能力较低,而 $As(III)$ 的毒性却很大,故应着重研究怎样使矿物材料有效地去除 $As(III)$ 。

(3)通过矿物材料的改型和改性,将多种矿物材料结合起来经济有效地处理砷污染。

(4)将环境矿物材料与生物方法有机、有效地结合起来,用天然的方法来处理含砷废水及高砷饮用水。

(5)尽量做到环境矿物材料使用后的再生利用,减少二次污染。

(6)研究使用矿山尾矿、废渣、粉煤灰等工业废弃物材料来治理砷污染,在治理了污染的同时有效地进行废弃物的利用,降低治理的成本。

References

Barrer R M. 1978. Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves[M]. London: Academic Press, 30~50.

Bellack E. 1971. Arsenic removal from potable water[J]. J. Amer

Water Works Ass., 63(7):454~458.

Catherine A W and Matthew J E. 2002. Kinetics of arsenic adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid[J]. Soil Science Society of America Journal, 66(3):818~825.

Chakravarty S, Dureja V, Bhattacharyya G, et al. 2002. Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore [J]. Water Research, 36(3):625~632.

Chen Chunling, Shi Lin, Xiong Zhengwei, et al. 2007. Factors influencing arsenic-removing efficiency from the drinking water by using Fe^{2+} [J]. Journal of Safety and Environment, 7(4):46~49 (in Chinese).

Chen Wu and Ji Shouyuan. 1985. Mineralogy Conspectus[M]. Beijing: Geologic Publishing House, 116 (in Chinese).

Chen Xinqing, Pan Bingcai, Pan Bingjun, et al. 2007. Arsenate sorption by a newly-developed polymer-supported hydrated iron oxide [J]. Ion Exchange and Adsorption, 23(1):16~23 (in Chinese).

Gao Naiyun, Xu Dimin and Fan Jinchu. 2001. Study on performance for arsenic removal by iron-oxide-coated filter media [J]. Shanghai Environmental Sciences, 20(9):417~419 (in Chinese).

Gene F H, Tjell J C and McConchie D. 2004a. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol) [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 271(2):313~320.

Gene F H, Tjell J C and McConchie D. 2004b. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud [J]. Environmental Science and Technology, 38(8):2428~2434.

Gene F H, Tjell J C, McConchie D, et al. 2003. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 264(2):327~334.

Ghosh M M and Yuan J R. 1987. Adsorption of inorganic arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides [J]. Environmental Progress, 6(3):150~157.

Goldberg S. 2002. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals [J]. Soil Science Society of America Journal, 66(2):413~421.

Graf M, Eick M J and Grossl P R. 2001. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon [J]. Soil Science Society of America Journal, 65(6):1680~1687.

Guo Cuili, Zhang Fengxian and Yang Xinyu. 2000. A study on the treatment of As-containing wastewater by lime-polyferric sulphate coagulating process [J]. Industrial Water Treatment, 20(9):27~29 (in Chinese).

Jezequel H and Chu K. 2006. Removal of arsenate from aqueous solution by adsorption onto titanium dioxide nanoparticles [J]. Journal of Environmental Science and Health-Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 41(8):1519~1528.

Kanel S R, Choi H, Kim J Y, et al. 2006. Removal of arsenic (III) from groundwater using low-cost industrial by-products-Blast furnace slag [J]. Water Quality Research Journal of Canada, 41(2):130~139.

Lakshminathiraj P, Narasimhan B R V, Prabhakar S, et al. 2006. Ad-

- sorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2): 281~287.
- Li Manni, Yang Ruiyuan, Wu Ruifeng, *et al.* 2003. Study on the structure and arsenic(III) removal from water for phosphorus modified clinoptilites by microwave irradiation[J]. *Environmental Chemistry*, 22(6): 591~595 (in Chinese).
- Li Shuyou, He Shumin and Zheng Yu. 1990. Study on arsenic removal from drinking water by activated alumina[J]. *Journal of Hygiene Research*, 19(3): 13~16 (in Chinese).
- Li Shuyou, Xu Huaicong, He Shumin, *et al.* 1991. Study on arsenic removal from drinking water by activated alumina filter adsorption in the field of a pilot-plant[J]. *Journal of Environmental and Health*, 8(4): 165~168 (in Chinese).
- Li Shuyou, Zheng Yu, He Shumin, *et al.* 1995. Study on arsenic and fluorine removal from drinking water by activated alumina[J]. *Journal of Hygiene Research*, 24(2): 88~90 (in Chinese).
- Li Shuyou, Zheng Yu, Teng Donghong, *et al.* 1993. The regeneration rule study of adsorption of arsenic by activated alumina[J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 12(1): 43~45 (in Chinese).
- Li Zengxin, Li Jun, Wang Guoming, *et al.* 2007. Removal of Arsenic from water by modified natural zeolite and chitosan[J]. *Modern Chemical Industry*, 27(supplement): 196~197 (in Chinese).
- Liang Huifeng, Ma Zichuan, Zhang Jie, *et al.* 2005. Study on the removal of As(III) in water by the nascent manganese dioxide[J]. *Environmental Pollution&Control*, 27(3): 168~171 (in Chinese).
- Lin Z and Puls R W. 2000. Adsorption desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process[J]. *Environmental Geology*, 39(7): 753~759.
- Lu Anhuai. 1997. Research orientation of environmental mineral materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 16(4): 184~187 (in Chinese with English abstract).
- Manning B A, Fendorf S E, Bostick B, *et al.* 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite[J]. *Environmental Science and Technology*, 36(5): 976~981.
- Maurice S O, Yoshihiro K, Hitoki M, *et al.* 2003. Adsorption kinetics of arsenic removal from groundwater by iron-modified zeolite[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 36(12): 1516~1522.
- Na Ping, Zhang Fan, Yang Shufeng, *et al.* 2007. Preparation of Titanium pillared montmorillonite by hydrothermal method and adsorption of Arsenate in water[J]. *Journal of Tianjin University*, 40(3): 275~279 (in Chinese).
- Ohe K, Tagai Y, Nakamura S, *et al.* 2005. Adsorption behavior of arsenic(III) and arsenic(V) using magnetite[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 38(8): 671~676.
- Ouyang Tong. 2004. adsorption characteristics of arsenite and arsenate on hydrous ceric oxide[J]. *Environmental Science*, 25(supplement): 43~47 (in Chinese).
- Ouvrard S, Simonnot M O and Sardin M. 2002. Key parameters controlling an adsorption process for the selective removal of arsenic from drinking water[J]. *Water Science and Technology*, 2(5~6): 111~117.
- Pan Bingcai, Zhang Qingjian, Chen Xinqing, *et al.* 2007. The preparation and arsenate sorption of polymer-supported hydrated iron oxide base on the Donnan membrane effect[J]. *Science in China(Series B: Chemistry)*: 37(5): 426~431 (in Chinese).
- Paritam K D, Ajay K R, Sharma V K, *et al.* 2004. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspension[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278(2): 270~275.
- Payne B K and Abdel-Fattah M T. 2005. Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: Effects of pH, temperature and ionic strength[J]. *Journal of Environmental Science and Health—Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 40(4): 723~749.
- Pena M, Meng Xiaoguang, Korfiatis G P, *et al.* 2006. Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide[J]. *Environmental Science and Technology*, 40(4): 1257~1262.
- Peng Shuchuan, Yang Yuansheng, Chen Tianhu, *et al.* 2005. Adsorption of arsenate anion by Mg-Al anionic clay[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 33(8): 1023~1027 (in Chinese).
- Qi Guangcai, Liu Zhenye, Li Junwu, *et al.* 1999. Treatment of arsenic-containing wastewater with fly ash[J]. *Journal of Yanan University*, 18(4): 55~58 (in Chinese).
- Ramakrishna D M, Viraraghavan T and Jin Y C. 2006. Iron oxide coated sand for arsenic removal: Investigation of coating parameters using factorial design approach[J]. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, 10(4): 198~206.
- Ramaswami A, Tawachsupha S and Isleyen M. 2001. Batch-mixed Iron treatment of high arsenic waters[J]. *Water Research*, 35(18): 4474~4479.
- Sanjeev B and Malay C. 1999. Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 125(8): 782~784.
- Seida Y and Izumi Y. 2005. Synthesis of clay-cerium hydroxide conjugates for the adsorption of arsenic[J]. *Adsorption Science and Technology*, 23(8): 607~618.
- Sen A K and De A K. 1987. Adsorption of arsenic on coal fly ash[J]. *Indian Journal of Technology*, 25(6): 259~261.
- Siddhartha K and Malay C. 2005. Manganese amended activated alumina for adsorption/oxidation of arsenic[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 131(9): 1350~1353.
- Sun Zhong and Hou Xiaoyong. 2002. Study on the treatment of drinking water modified zeolite[J]. *Non-Metallic Mines*, 25(2): 49~50 (in Chinese).
- Thirunavukkarasu O S, Viraraghavan T and Subramanian K S. 2003. Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand[J]. *Water Air Soil Pollut*, 142(1-4): 95~111.
- Tony S S and Pant K K. 2006. Kinetics and mass transfer studies on the adsorption of arsenic onto activated alumina and iron oxide impregnated activated alumina[J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 41(2): 147~156.
- Vaishya R C and Gupta S K. 2003a. Arsenic removal from groundwater by iron impregnated sand[J]. *Journal of Environmental Engineer-*

- ing, 129(1): 89~92.
- Vaishya R C and Gupta S K. 2003b. Modelling arsenic(III) adsorption from water by sulfate-modified iron oxide-coated sand (SMIOCS) [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78(1): 73~80.
- Vaishya R C and Gupta S K. 2004. Modeling Arsenic(V) Removal from Water by Sulfate Modified Iron-Oxide Coated Sand(SMIOCS)[J]. *Separation Science and Technology*, 39(3): 645~666.
- Vaishya R C and Gupta S K. 2006. Arsenic(V) removal by sulfate modified iron oxide-coated sand (SMIOCS) in a fixed bed column[J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 41(2): 157~163.
- Wang Hukun, Gong Wenqi, Peng Jianjun, *et al.* 2007. Study on the adsorptive treatment of arsenic-containing industrial wastewater with fly ash[J]. *Industrial Water Treatment*, 27(4): 38~40 (in Chinese).
- Wang Yonghua and Liu Wenrong. 1985. *Mineralogy*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 197 (in Chinese).
- Wu Rongcheng, Qu Jiuhui and Wu Chengqiang. 2003. Arsenic adsorption by magnetic adsorbent CuFe_2O_4 [J]. *Environmental Science*, 24(5): 60~64 (in Chinese).
- Wu Zhaoqing, Chen Liaoyuan, Xu Guoqiang, *et al.* 2003. Study on treatment high-arsenic wastewater from sulfuric acid plant with lime-ferrate process[J]. *Mining & Metallurgy*, 12(1): 79~81 (in Chinese).
- Xiao Yabing, Qian Shahua, Huang Ganquan, *et al.* 2003. Adsorption properties of nanometer-size TiO_2 for As(III) and As(V) [J]. *Journal of Analytical Science*, 19(2): 172~174 (in Chinese).
- Xie Xiaomei, Wang Rui, Liao Min, *et al.* 1999. Study on removal of arsenic in wastewater by rare-earth element[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 6(6): 7~11 (in Chinese).
- Xu Yanhua, Nakajima T and Ohki A. 2002. Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3): 275~287.
- Yang Shengke, Wang Wenke and Li Xiang. 2000. Treatment of water arsenic bearing by modified meerschau[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 29(10): 13~16 (in Chinese).
- Ye Ying, Ji Shanshan, Wu Daidai, *et al.* 2005. The absorption reaction of goethite and its precursors on arsenite and the impact of pre-processing methods[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6): 551~555 (in Chinese with English abstract).
- Yean S, Cong L, Yavuz C T, *et al.* 2005. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate[J]. *Journal of Materials Research*, 20(12): 3255~3264.
- Yu Dezhong, Zou Jing and Ai Jun. 2004. Study on the adsorption properties of nanometer-sized zirconium dioxide to As(III) and As(V) [J]. *J. Wuhan Inst. Chem. Tech.*, 26(3): 1~3 (in Chinese).
- Yuan C and Lien H L. 2006. Removal of arsenate from aqueous solution using nanoscale iron particles[J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 41(2): 210~215.
- Yuan Tao and Luo Qifang. 2001. Removal of arsenic from dispersed drinking water by iron oxide-coated sand[J]. *Environmental Science*, 22(3): 25~29.
- Zhang Haiyan, Zhang Fan, Ma Xinbin, *et al.* 2007. Preparation of Ti-pillared montmorillonite to remove Arsenic under UV irradiation [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 24(3): 199~202 (in Chinese).
- Zhang Hui, Zhou Mingda, Zhang Limin, *et al.* 2006. Study on the removal of arsenic from water by modified clinoptilolite[J]. *Guizhou Chemical Industry*, 31(2): 7~9 (in Chinese).
- Zhang Junshe and Stanforth R. 2005. Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$): Diffusion or heterogeneous surface reaction control[J]. *Langmuir*, 21(7): 2895~2901.
- Zhang Rong, Fu Yanfen, Tian Xianghong, *et al.* 2005. Result analysis On arsenic monitoring in rural drinking water[J]. *Chinese Journal of Public Health Engineering*, 4(1): 16~19 (in Chinese).
- Zhang Shuwu, Liu Changjun, Luan Zhaokun, *et al.* 2007. Preparation of Fe modified red mud and its adsorption characteristics of arsenate [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 27(12): 1972~1977 (in Chinese).
- Zhang Yu, Huang Xia, Yang Min, *et al.* 2001. Adsorption of arsenic from drinking water on rare earth based inorganic adsorbent[J]. *Environmental Chemistry*, 20(1): 70~75 (in Chinese).
- Zhao Anzhen and Xu Renkou. 2006. Oxidation of As(III) by MnO_2 and its effect on the removal of arsenic from water by goethite[J]. *Environmental Pollution & Control*, 28(4): 252~253 (in Chinese).
- Zhao Hongbo. 1996. Study on the treatment of acid wastewater containing high concentration of arsenic and fluorine with lime and ferrous sulphate[J]. *Environmental Pollution & Control*, 18(4): 24~27 (in Chinese).
- Zhao Hongshao and Stanforth R. 2001. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite[J]. *Environmental Science and Technology*, 35(24): 4753~4757.
- Zheng Lisheng, Wang Shilong, Zhang Hong, *et al.* 1996. Treatment of arsenic-containing wastewater with steel slag[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 16(6): 342~345 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈春宁, 石林, 熊正为, 等. 2007. Fe^0 对饮用水中砷的去除效率及影响因素[J]. *安全与环境学报*, 7(4): 46~49.
- 陈武, 季寿元. 1985. *矿物学导论*[M]. 北京: 地质出版社, 116.
- 陈新庆, 潘丙才, 潘丙军, 等. 2007. 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*, 23(1): 16~23.
- 高乃云, 徐迪民, 范瑾初. 2001. 氧化铁涂层砂变性滤料除砷性能研究[J]. *上海环境科学*, 20(9): 417~419.
- 郭翠梨, 张凤仙, 杨新宇. 2000. 石灰-聚合硫酸铁法处理含砷废水的试验研究[J]. *工业水处理*, 20(9): 27~29.
- 李曼尼, 杨睿媛, 吴瑞凤, 等. 2003. 微波法磷改性斜发沸石的结构及水中除砷的研究[J]. *环境化学*, 22(6): 591~595.
- 李树猷, 何淑敏, 郑宇. 1990. 活性氧化铝吸附法饮水除砷研究[J]. *卫生研究*, 19(3): 13~16.
- 李树猷, 许怀聪, 何淑敏, 等. 1991. 活性氧化铝滤层吸附法饮水除砷

- 现场半生产性试验研究[J].环境与健康杂志, 8(4):165~168.
- 李树猷, 郑宇, 何淑敏, 等. 1995. 活性氧化铝去除饮用水中共存砷氟的试验研究[J]. 卫生研究, 24(2):88~90.
- 李树猷, 郑宇, 滕冬红, 等. 1993. 活性氧化铝吸附除砷再生规律研究[J]. 中国地方病学杂志, 12(1):43~45.
- 李增新, 李俊, 王国明, 等. 2007. 天然沸石负载壳聚糖去除水中砷的研究[J]. 现代化工, 27(增刊):196~197.
- 梁慧锋, 马子川, 张杰, 等. 2005. 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, 27(3):168~171.
- 鲁安怀. 1997. 环境矿物材料研究方向[J]. 岩石矿物学杂志, 16(4):184~187.
- 那平, 张帆, 杨曙锋, 等. 2007. 水热法制备钕柱撑蒙脱石及对水体中砷酸根的吸附[J]. 天津大学学报, 40(3):275~279.
- 欧阳通. 2004. 稀土材料氢氧化铈吸附水中亚砷酸与砷酸阴离子的特性效果[J]. 环境科学, 25(增刊):43~47.
- 潘丙才, 张庆建, 陈新庆, 等. 2007. 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(B辑:化学), 37(5):426~431.
- 彭书传, 杨远胜, 陈天虎, 等. 2005. 铝镁阴离子粘土对砷酸根离子的吸附作用[J]. 硅酸盐学报, 33(8):1023~1027.
- 齐广才, 刘珍叶, 李军武, 等. 1999. 用粉煤灰处理含砷废水[J]. 延安大学学报, 18(4):55~58.
- 孙忠, 侯晓勇. 2002. 改型沸石在饮水净化中的应用研究[J]. 非金属矿, 25(2):49~50.
- 王湖坤, 龚文琪, 彭建军, 等. 2007. 粉煤灰处理含砷工业废水的研究[J]. 工业水处理, 27(4):38~40.
- 王永华, 刘文荣. 1985. 矿物学[M]. 北京:地质出版社, 197.
- 武荣成, 曲久辉, 吴成强. 2003. 磁性吸附材料 CuFe_2O_4 吸附砷的性能[J]. 环境科学, 24(5):60~64.
- 吴兆清, 陈燎原, 许国强, 等. 2003. 石灰-铁盐法处理硫酸厂高砷废水的研究与应用[J]. 矿冶, 12(1):79~81.
- 肖亚兵, 钱沙华, 黄淦泉, 等. 2003. 纳米二氧化钛对 As(III) 和 As(V) 吸附性能的研究[J]. 分析科学学报, 19(2):172~174.
- 谢晓梅, 王锐, 廖敏, 等. 1999. 稀土的应用研究——铈在含砷废水处理研究中的应用[J]. 广东微量元素科学, 6(6):7~11.
- 杨胜利, 王文科, 李翔. 2000. 改性海泡石处理含砷饮用水研究[J]. 化工矿物与加工, 29(10):13~16.
- 叶瑛, 季珊珊, 邱黛黛, 等. 2005. 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, 24(6):551~555.
- 喻德忠, 邵菁, 艾军. 2004. 纳米二氧化钛对 As(III) 和 As(V) 的吸附性质研究[J]. 武汉化工学院学报, 26(3):1~3.
- 袁涛, 罗启芳. 2001. 运用涂铁砂粒进行分散式饮水除砷的效果[J]. 环境科学, 22(3):25~29.
- 张海燕, 张帆, 马新宾, 等. 2007. 紫外光强化钕柱撑型蒙脱土除砷吸附剂的研制[J]. 化学工业与工程, 24(3):199~202.
- 张晖, 周明达, 张利民, 等. 2006. 改性沸石处理水中砷的研究[J]. 贵州化工, 31(2):7~9.
- 张荣, 付彦芬, 田向红, 等. 2005. 农村饮水砷监测结果分析[J]. 中国卫生工程学, 4(1):16~19.
- 张书武, 刘昌俊, 梁兆坤, 等. 2007. 铁改性赤泥吸附剂的制备及其除砷性能研究[J]. 环境科学学报, 27(12):1972~1977.
- 张昱, 黄霞, 杨敏, 等. 2001. 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, 20(1):70~75.
- 赵安珍, 徐仁扣. 2006. 二氧化锰 As(III) 的氧化及其对针铁矿去除水体中 As(III) 的影响[J]. 环境污染与防治, 28(4):252~253.
- 赵洪波. 1996. 石灰-硫酸亚铁法处理高浓度砷和氟酸性废水试验研究[J]. 环境污染与防治, 18(4):24~27.
- 郑礼胜, 王士龙, 张虹, 等. 1996. 用钢渣处理含砷废水[J]. 化工环保, 16(6):342~345.