

饮用水除砷技术的研究现状及其进展

凌 铃¹, 隋贤栋¹, 黄肖容²

(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州; 2. 华南理工大学化学工程学院, 广东 广州 510640)

摘要 介绍常用的除砷方法: 混凝沉淀法、吸附法、离子交换法和膜过滤法等, 指出实际除砷过程中通常需要根据处理水质, 考虑处理费用、工艺的复杂程度以及除砷后污泥的处理等因素来选择合适的除砷技术和除砷材料。分析常用除砷方法的优势以及存在的问题, 并比较不同除砷方法的适用范围。最后, 指出了新型高效快速除砷材料、高效除砷技术的研究开发是今后的发展方向之一。

关键词 饮用水 除砷技术 综述

中图分类号 : TU991.2

文献标识码 : A

文章编号 : 1004-6933(2009)S1-0134-03

砷元素在自然界中主要以砷矿物形式存在, 如雄黄矿(As_2S_2)、雌黄矿(As_2S_3)和砷黄铁矿(FeSAs)等。这些天然砷矿的存在会使该地区的地下水砷含量过高, 长期饮用这种高砷水的当地民众会出现砷中毒现象, 即“地砷病”, 严重影响民众的身体健康。砷化物也被广泛应用于工农业生产, 如俗称“砒霜”的三氧化二砷, 可用作生产农药、医药、杀鼠剂、颜料的原料, 玻璃脱色剂, 城市生产煤气的触媒剂和脱硫剂, 以及生产皮革和渔网的防腐剂等, 由此产生的含砷废水如果不能得到适当的处理, 进入天然水体后, 也会造成水体的砷污染, 导致急慢性砷中毒事故。人的新陈代谢功能每日最多只可消耗 0.5 mg 砷, 所以世界各国对水中砷的含量都有严格规定, 我国的 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中明确规定砷的质量浓度不得超过 0.01 mg/L。如果长期食用含砷较高的水, 砷将在人体中逐渐积累, 造成砷中毒, 会导致皮肤癌、黑脚病、神经痛、角化溃疡病以及增加心血管疾病的发病率等。迄今为止, 我国的新疆、山西、内蒙古、台湾等 13 个省区已被列为饮水型地方性砷病病区或高砷病区^[1]。预防地砷病最有效的措施就是改饮低砷水。2007 年高砷病区饮用水砷含量筛查结果显示, 5 775 个自然村仍有 5.26%, 即 303 个自然村的水砷超标 (≥ 0.05 mg/L)。若以新标准计, 将有更多地区水砷超标。目前, 解决砷超标问题最简单的方法是寻找可替换的低砷水源, 对于无低砷水源地区, 利用合适的除砷技术和除砷材料有效降低饮用水中砷的含量, 对保障高砷地区民众

的身体健康, 改善民众饮水现状具有重要意义。

1 常见的除砷方法

国内外常见的除砷方法大致分为几种: 混凝沉淀法、吸附法、离子交换法和膜过滤法等。

1.1 混(絮)凝沉淀法

混凝沉淀法是应用最多、最广泛的除砷方法, 早在 1988 年微絮凝除砷技术便在江苏省得到了实际的应用, 日处理含砷地下水 240 t, 可以将地下水中砷质量浓度从 0.07 mg/L 稳定降到 0.04 mg/L 以下^[2]。这种方法主要是通过加入混凝剂使砷由液体转移到固体, 经沉淀或上浮实现固液分离, 从而将砷从水中除去。大量研究表明, 铁系混凝剂的除砷效果最为明显, 李晓波等^[3]比较了 FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 除 As^{5+} 的效果, 发现 FeCl_3 投加量为 4 mg/L 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 50 mg/L 时, 去除 As^{5+} 效果大致相当。铁系絮凝剂的除砷机理一般被认为是铁离子水解形成氢氧化铁, 产生吸附和共沉淀作用而除去砷, 因此除砷效率容易受到 pH 值的影响, 除 As^{5+} 的效果稳定, 但去除 As^{3+} 效果不明显, 若处理水中 As^{3+} 的含量过高, 则需要采取适当的氧化措施, 这样将会增加除砷设备和成本。

总的来说, 混凝沉淀法除砷成本低, 操作简便, 容易实施, 既适用于集中式饮水除砷, 也适用于分散式或家庭式除砷。但仍存在如下问题: ①通过化学反应作用除砷, 在除砷的同时也消耗大量混凝药剂; ②反应后需要较长时间沉淀分离, 占地面积大, 周期

长;③产生的污泥量大,处理不当易对环境造成二次污染;④处理后出水易引入其他物质。

1.2 吸附法

用作吸附剂的材料通常具有较大的比表面积和较高的孔隙率,主要通过物理或化学吸附作用将水中的砷固定在自身表面,从而达到除砷的目的。吸附法除砷效果显著,可以有效地去除水中的砷而不引入其他物质。常见的吸附剂主要是金属的氧化物或金属盐、非金属材料以及各种天然矿物,其中活性氧化铝是使用最广泛的净水剂之一,既可以用在集中供水的水厂除砷,也可以用于家庭除砷器,文献[4]报道活性氧化铝在1997年已经实际应用于孟加拉国生活饮用水的除砷中,可以将砷质量浓度从0.1~0.5 mg/L 稳定降到0.05 mg/L 以下。而以稀土元素为主要吸附成分的吸附剂也发现具有良好的除砷能力。几种吸附材料除砷效果如表1所示。

表1 几种吸附材料除砷能力的比较

吸附材料	材料类别	处理水 pH 值	原水砷 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	去除 率/%	停留 时间/h	参考 文献
活性氧化铝	金属氧化物	6~8	0.5	>94.4	24	[5]
零价铁	金属	6.5	1	96.5	3	[6]
活化海泡石	天然矿物	7~8	1~3	>95	2	[7]
氢氧化钾	稀土氢氧化物	4~11	0.05~10	>90	0.67	[8]

吸附法还常被用作为混凝过程的补充单元。Zhang 等^[9]利用制备的 FeO/AC 复合材料进行动态柱吸附除砷实验,进水砷质量浓度0.5 mg/L,流速500 mL/h,过滤1250 mL 水后出水砷质量浓度仍保持在0.01 mg/L 以下,而未改性的 AC 过滤60 mL 后出水砷浓度就超过了饮水标准砷上限值。赵月朝等^[10]也做过相似的实验,该实验是将硝酸铁负载在颗粒活性炭上制备除砷复合材料,对 As³⁺ 和 As⁵⁺ 的去除质量比分别为2.10 mg/g 和1.67 mg/g。实验证明将混凝剂负载在吸附剂上,可增大混凝剂与高砷水的接触表面积,提高除砷效率,并且缩短除砷周期,增大除砷量。

但吸附剂除砷后,与砷离子之间的吸附作用较强,造成再生、回收和再利用比较困难,另外吸附剂吸附没有目标性,当溶液中存在其他离子时,容易与砷竞争吸附点,导致砷的去除效果降低。而且除砷周期较长,不适合于动态除砷,处理含砷水的浓度较低,除砷效率容易受 pH 值的影响。

1.3 离子交换法

离子交换法主要是利用离子交换剂中的某些离子可以和水中砷离子进行交换并吸附,从而将水中的砷去除的方法。据报道,在对含砷水的处理中,较有成效的有无机离子交换剂和有机离子交换剂,其

中有机离子交换剂聚苯乙烯强碱型阴离子交换树脂还被实际应用于美国新墨西哥州的 Albuquerque 市的生活饮用水的除砷中^[11]。

离子交换法的处理量大,操作简单,分离效果好,除砷效果显著,除砷容量大,刘瑞霞等^[12]制备的一种新型碱性离子交换纤维对砷的动态饱和吸附质量比高达96.0 mg/go。但此类方法只能处理浓度较低的含砷水,如果存在硫酸根则会优先吸附,影响砷的去除效率,再生耗盐大,生成大量废盐水还需专门处置,而且处理费用昂贵,易受干扰,适用于组成单纯、回收价值大的水溶液体系,在饮用水处理中使用较为有限。

1.4 其他除砷方法

国内外报道较多的除砷方法还有膜过滤法,主要包括反渗透、纳滤、微滤和超滤4种。其中,反渗透法的除砷效果最为显著,对 As⁵⁺ 的去除率高达99%以上,而且出水水质好,但反渗透膜孔径较小、操作压力高、膜水通量也较小,所需的膜材料和膜组件价格较高,处理费用也最为昂贵。纳滤膜与反渗透膜的除砷机理大致相同,都是通过筛网作用和电斥作用相结合来除砷。而微滤和超滤孔径较大,单独使用除砷效果不如纳滤膜,但所需压力较小,成本较低,与混凝联合使用,可通过对混凝后悬浮态的砷截留而同样达到较好的除砷效果。

另外还有生物法,由于生物能够蓄积砷,并且通过氧化、降解或甲基化作用而去除砷,已报道的有微生物氧化除砷和植物除砷。如短果苦瓜对 As³⁺ 有良好的吸附去除能力,而且作为食材,还可以吸附人体内的砷^[13]。该法除砷成本低廉,操作简便且环保,但微生物如铁细菌、球衣细菌、纤维菌等氧化除砷,虽然效果显著,但不适合直接用于饮用水的处理中,较适用于废水除砷。其他除砷方法还有电吸附法、电解法等。

2 结 语

随着社会经济的不断发展,一方面,各种饮用水源中砷污染的几率越来越大;另一方面,人们对饮用水质量的要求越来越高,对饮用水中砷的卫生标准也日趋严格,尤其是高砷地区水质环境复杂,原水的砷浓度、砷价态和 pH 值都各不相同,现有的传统除砷方法(如表2)和除砷材料已难以满足高效、快速、经济除砷的要求。新型高效快速除砷材料、高效除砷技术的研究开发是今后的发展方向之一。

将两种或多种除砷技术、除砷材料有机结合,能有效解决现存的一些问题。如混凝法适合于处理以 As⁵⁺ 为主的饮用水,絮凝反应时间短,但需要较长时

表 2 几种除砷方法的比较

除砷方法	适合除砷价态	除砷后残余物	去除成本	操作技术	适合水质 ^[14]	
					$\rho(\text{As})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH 值
混凝沉淀法	As ⁵⁺	多,易造成二次污染	低	简单	< 1	6.5~7.5
吸附法	As ⁵⁺	较多,砷不易脱附	低	简单	< 0.5	5.5~6.0
离子交换法	As ³⁺ 、As ⁵⁺	废盐水量多,处理费用贵	较高	较复杂	< 0.5	6.5~7.5
反渗透膜法	As ⁵⁺	废水量多	高	操作维护严格	> 1	

间沉淀分离,有除砷周期长、出水水质受絮凝剂影响等问题,若结合膜过滤法使用,可有效缩短除砷周期,强化分离效果,提高出水水质。吸附法可再生,不会对环境造成二次污染,可结合离子交换法,开发新的除砷材料,以提高除砷量,缩短除砷周期;生物法,特别是植物法除砷,成本低,无二次污染,将会有广阔的应用前景。在纳米材料、介孔材料和复合材料中引入具有除砷功能的活性物质也将是新型除砷材料开发的方向所在。

参考文献：

[1] 沈雁峰,孙殿军,赵新华,等.中国饮水型地方性砷中毒病区和高砷区水砷筛查报告[J].中国地方病学杂志,2005,24(2):172-175.

[2] 严伟.世界上最大的地下水除砷设备在江苏投产[J].给水排水,1988(3):13.

[3] 李晓波,吴水波,顾平.铁盐和铝盐混凝微滤工艺除 As(V)的比较研究[J].环境科学,2007,28(10):2198-2202.

(上接第 97 页)部门会同有关部门根据相关法规、规划等划定。根据浙政令[2006]214 号《浙江省建设项目占用水域管理办法》和浙水河[2007]13 号《关于开展水域保护规划编制工作》的精神,已审批的武义县水域保护规划中明确了水域保护范围(表 4)。

表 4 水域保护范围界定

水域类型	水域保护范围界定
水库	大中型水库为移民水位以外一定宽度的环状区域范围;小型水库为校核洪水位与坝顶高程之间的环状区域范围
山塘	最高允许蓄水位与坝顶高程之间的环状区域范围
湖泊和池塘	最高允许蓄水位以外一定宽度的环状区域范围
有堤防河道	水域范围以外一定宽度的区域范围;已做规划并经政府批准的,为规划河道水域范围以外、两侧一定宽度的区域范围
无堤防河道	未做规划有河岸线的,为河岸线以外一定宽度的区域范围;无河岸线的,为满足防洪标准要求区域以外一定宽度的区域范围

注 遇到配套建筑物时,取该建筑物外轮廓线以外一定宽度的环状区域范围

[4] SARKAR S, GUPTA A, BISWAS R K, et al. Well-head arsenic removal units in remote villages of Indian subcontinent: field results and performance evaluation [J]. Water Research, 2005, 39: 2196-2206.

[5] SINGH T S, PANT K K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(Ⅲ) on activated alumina [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 36: 139-147.

[6] 陈春宁,石林,熊正为,等. Fe⁰ 对饮用水中砷的去除效率及影响因素[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(4): 46-49.

[7] 杨胜科,王文科,李翔. 改性海泡石处理含砷饮用水研究[J]. 化工矿物与加工, 2000(10): 13-16.

[8] 欧阳通. 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, 2004, 25(S): 43-47.

[9] 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: 671-678.

[10] 赵月朝,陈亚妍,林少彬,等. 负载金属饮水除砷材料的研究[J]. 卫生研究, 2004, 33(5): 550-552.

[11] 丁亮,陈焕新,黄承武. 美国 Albuquerque 市的地下水除砷方法介绍[J]. 地方病通报, 2001, 16(2): 108-110.

[12] 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.

[13] PANDEY P K, CHOUBEY S, VERMA Y, et al. Biosorptive removal of arsenic from drinking water [J]. Bioresource Technology, 2009, 100: 634-637.

[14] 全国爱国卫生运动委员会办公室. 农村饮水安全工程卫生学评价技术细则(试行)[Z]. 2008.

(收稿日期 2009-05-31 编辑 徐娟)

e. 着力提升全社会的水域保护意识。水域功能众多,既包括行洪除涝、水资源供给、蓄水、景观休闲等功能,也包括生物多样性、生物栖息地等其他功能。受现阶段人类认识水平的影响,人们对水域功能的认识具有相对性和阶段性。为保护好水域,应动员社会力量通过各种媒体开展科普教育,提高全社会的水域保护意识。

参考文献：

[1] 武义县水务局. 武义县水域保护规划[R]. 金华:武义县水务局, 2008.

[2] 武义县水务局. 武义县水域调查报告[R]. 金华:武义县水务局, 2007.

[3] 张保祥,黄继文,杨名会. 济阳县水资源开发利用中存在的问题及其保护措施[J]. 水资源保护, 2005, 21(5): 58-61.

(收稿日期 2009-02-14 编辑 徐娟)