

除砷技术现状与展望

高峰^{1,2}, 贾永忠¹, 孙进贺¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 随着除砷技术的发展, 生物法和硫化法等除砷技术已应用于工业除砷, 混凝法、离子交换法和直接沉淀法等除砷技术在废水除砷中也已广泛应用。在综述了近年来除砷技术在工业中和含砷废水处理上的应用后, 对其中各种技术进行了分析, 并对我国除砷技术的发展方向进行了展望。

关键词: 除砷技术; 生物法; 硫化法; 混凝法; 离子交换法; 直接沉淀法

中图分类号: X781

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)01-0053-05

1 前言

砷广泛存在于自然界中, 含砷矿物主要是硫化物和氧化物, 砷的存在和应用几乎均以无机和有机化合物出现, 而这些化合物均有毒性, 其中某些化合物, 如砒霜(三氧化二砷)是剧毒物质。砷可通过与蛋白和酶的巯基的相互作用(使蛋白质和酶在细胞内变性)以及增加细胞内的活性氧簇引起细胞损伤而产生毒性^[1]。砷被广泛用于硬化合金和生产半导体、杀虫剂、除草剂、木材防腐剂、半导体材料以及饲料添加剂等, 这些人为活动将大量的砷引入到环境中, 国内外都有关于地方性砷引发疾病的报道^[2]。为了防止砷中毒, 目前各国规定饮用水中的最大含砷浓度为 $5.0 \times 10^{-8} \sim 1.5 \times 10^{-7}$, 世界卫生组织所规定的饮用水标准为 2.0×10^{-8} 。在工场空气中被允许的最高含砷浓度为 0.3 mg/m^3 ^[3]。为了使大气和饮用水中的含砷量达到标准以下, 必需采用一定的技术来除砷。

目前国内外除砷技术主要可概括为生物法、硫化法、混凝法、离子交换法、高分子粘合剂和滤膜技术、直接沉淀法、光催化氧化法等, 这些除砷技术和方法有着各自的优缺点和适用范

围, 部分除砷方法只能应用于实验室中除砷, 其中几种除砷技术和方法已用于工业生产和废水中除砷。本文将对这些除砷技术一一介绍, 并就其中几种技术的优缺点及适用范围做一些简单评价。

2 除砷技术在工业方面的应用

2.1 生物法脱除铅锌精矿中的砷

生物法除砷的原理是用菌种在培养基上培养, 产生一种类似于活性污泥的物质, 这种物质起絮凝作用, 与砷结合进行絮凝沉降, 然后分离达到除砷效果^[4]。李雅芹等^[5]用生物法处理某铅锌矿的浮选精矿使砷脱除, 其砷的含量可以达到冶炼标准。使用实验室分离的细菌 TL 菌株, 在 L 培养基上培养, 生长温度为 $28 \sim 30^\circ\text{C}$ 。L 培养基的组成如下(单位 g/L): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.15, KCl 0.05, K_2HPO_4 0.05, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.50, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.0 以上, H_2O 1000 mL, pH 为 $2.0 \sim 3.0$ 。铅精矿含砷 1.97%, 锌精矿含砷 0.85%, 两种精矿中的砷主要以毒砂形式存在; 在三角瓶里加入细菌培

收稿日期: 2009-07-31

作者简介: 高峰(1980-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为无机材料。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

养液、培养基和精矿样品, 接种量为 20% ~ 50%, 矿浆浓度为 5% ~ 20%, 在 28 ~ 30 °C 摇床上振荡氧化; 经过细菌氧化的铅、锌精矿渣中含砷量降低, 除砷效果明显; 没有经过细菌只是单纯经过化学作用的精矿渣中含砷量没有减少。采用此法除砷, 锌精矿除砷率 93%, 铅精矿除砷率 85%。

2.2 含砷金矿湿法除砷

在金矿提余(浮选, 氰化)的工艺中, 一个较大的问题是含砷金矿的处理。当金与毒砂共生时, 有时会生成黑色或黑褐色膜覆盖在金的表面, 导致在提金工艺中金回收率很低。徐景士等^[9]以含毒砂的黄铁矿型金矿为例, 分别试验了以 HNO_3 和 H_2SO_4 为主的酸性除砷剂和以 NaOH 和 Na_2S 为主的碱性除砷剂, 结果表明以 NaOH 为主的碱性除砷剂, 有较好的除砷效果。选择以 NaOH 为主的常压除砷方法, 配制除砷剂, 按一定浓度配成溶液加入待处理原矿, 在常温下搅拌若干小时, 然后过滤、洗涤, 固体经测定含砷量后进行氰化提金。滤液再进行砷的沉淀及除砷剂回收。实验的最佳反应条件为除砷剂浓度 2% ~ 3%, 常温常压下反应 48 h。

2.3 硫化法除砷

从锌冶炼的副产物浸出液中回收镉具有很高的经济价值, 但在生产过程中浸出液中砷的含量也较高, 在提镉还原工艺过程中会产生极毒的砷化氢 (AsH_3) 气体。如何实现在不损失镉和其他有价金属元素的条件下除砷, 同时使获得的砷副产物便于回收利用, 一直是困扰镉生产企业的一大问题。陈维平等^[7]采用选择性硫化沉淀法, 对镉冶金浸出液进行了除砷实验研究, 取得了较好的除砷效果。以 H_2S 为除砷剂, 采用正交试验的方法, 考察了酸度、温度、时间和 H_2S 通入量对除砷效果的影响。较佳的工艺参数为 H_2S 通入量(常温常压) 25 L/L (浸出液), H_2SO_4 浓度 3 mol/L, 温度室温 (20 °C 左右), 时间 30 min。在此工艺条件下试验, 除砷率达 99.1%。

3 除砷技术在含砷废水方面的应用

3.1 混凝除砷技术

混凝是一种常规的水处理技术, 该法主要利用混凝剂的吸附作用除砷, 然后过滤或用滤膜除去水中的砷。混凝剂主要有铝盐、铁盐和石灰, 铁盐的除砷效果要高于铝盐。袁涛等^[8]用混凝沉淀法进行分散式饮水除砷试验, 结果表明, 当水样中 As(V) 含量为 1.0 mg/L 时, 不调节 pH 值 (pH=7.82), 直接投加 50 mg/L 硫酸铁, 室温下沉淀静置 12 h 可使分析液残留砷含量低于 0.05 mg/L。如沉淀反应后静置 30 ~ 40 min 即过滤, 只需另投加 30 mg/L 的硫酸铁可达到同样的除砷效果。Song 等^[9]研究发现在铁盐混凝过程中加入粗糙的方解石颗粒 (38 ~ 74 μm), 通过增大含砷絮体的粒径和沉淀性能达到强化除砷的目的。当进水中 As(V) 的质量浓度高达 5 mg/L 时, 该法可使出水中 As(V) 的质量浓度降低到 13 $\mu\text{g/L}$, 去除率超过 99%。且当方解石投加量相同时, 颗粒的粒径越小, 其表面积越大, 表面上粘附的含砷絮体越多, 强化效果越明显。

另外, 在混凝法除砷过程中, 混凝剂对五价砷 (As^{5+}) 的除砷效果比对三价砷 (As^{3+}) 的除砷效果好, 所以在除砷过程中常对所处理的污水进行预氧化, 将 As^{3+} 氧化为 As^{5+} 再进行混凝。

3.2 离子交换除砷技术

离子交换法是一种有效的除砷方法, 由于该方法处理量大, 操作简单, 分离效果好, 有利于有价成份的回收利用, 因而在废水除砷中应用越来越广泛。Anirudhan 等^[10]制成了一种新型的阴离子交换剂 (CP-AE), 初始 As(V) 浓度为 1 mg/L 时, 对 As(V) 的最大去除率为 99.2%。胡觉天等^[11]合成了一种螯合交换树脂, 对 As(III) 离子具有高效选择性吸附, 当 As(III) 离子浓度为 5 g/L 时, 除砷率达 99.99%, 而且可以用 5% 的 NaOH 溶液作为洗脱液, 不

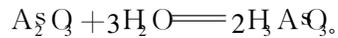
但使 $As(III)$ 离子完全回收, 而且离子交换树脂可以再生利用。离子交换对 $As(V)$ 的去除能力主要取决于树脂中相邻电荷的空间距离、官能团的流动性、伸展性以及亲水性。Kong^[12]研究了 Purolite-A-505 和 Relite-490 两种强碱性树脂对砷的去除效果。Purolite-A-505 型树脂的季铵基连接有 3 个甲基, 而 Relite-490 连接有乙基、丙基或其它更长的官能团, 因此对 $H_2AsO_4^-$ 以及 $HA_2O_4^-$ 的亲和能力更强。有机离子交换剂聚苯乙烯强碱型阴离子交换树脂, 在美国新墨西哥州的 Albuquerque 市的生活饮用水除砷中得到了实际应用^[13]。

3.3 高分子粘合剂与滤膜技术在水质除砷方面的应用

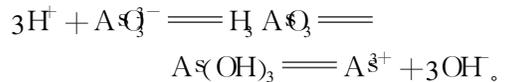
目前国外将高分子粘合剂 (polymeric bind) 和滤膜分离技术 (membrane separation) 应用到废水、地下水污染处理和海水淡化方面。根据膜孔径的大小, 可分为微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反渗透膜^[14]。某些水溶性高分子聚合物具有带电荷基团, 对带异性电荷的离子有亲和性, 由此, 上述聚合物可作为粘合剂使用, 有效地吸附水中某些离子。然后, 通过采用一种滤膜, 选择性地将聚合物连同吸附的离子全部阻留, 达到净化水质的目的。夏圣骥等^[15]通过配置含砷水在室温进行纳滤膜过滤, 结果纳滤膜对 $As(V)$ 的去除率很高, 一般大于 90%, 且明显大于 $As(III)$ 的去除。随着进膜水 $As(III)$ 浓度的升高, 纳滤膜对其去除率下降。水的 pH 值影响纳滤膜对砷的去除, pH 值越高, 纳滤膜对砷的去除率越高。加拿大环境署 Legault 和渥太华大学的 Tremblay 使用粘合剂和滤膜分离技术, 用 $NaCl$ 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 $NaNH_2$ 4 种盐, 合成了 8 个地下水实验用水样, 然后将一种五价砷化物砷酸 ($H_2AsO_4^-$) 以不同量分别加入上述合成的地下水样品中。选择两种高分子聚合物聚乙胺 (PEI) 和聚乙二烯二甲氯化胺 (DADMAC), 加入上述含砷地下水样中。在 pH 值为 7.0 时, DADMAC 比 PEI 具有更理想的粘除砷效率, 在砷浓度不太大的情况下, 除砷率达 100%。

3.4 直接沉淀法

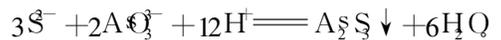
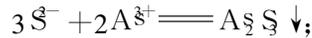
沉淀法主要是加入沉淀剂, 利用化学反应直接产生沉淀, 然后过滤除去砷。常用的沉淀剂有铁盐、铝盐、钙盐、石灰水和硫化物等, 沉淀原理是在水体中与砷酸根形成砷酸盐或硫化砷, 沉淀过滤除去砷。如硫化钠法^[16], 以硫化钠溶液吸收烟气中的 SO_2 时, 砷进入溶液后主要以三价形态存在, 溶液中的砷发生的主要化学反应如下:



H_3AsO_3 或 $As(OH)_3$ 为弱酸, 存在如下电离平衡, 化学反应为



因此, 在碱性和酸性条件下, 与硫化物的反应分别如下:



该方法已经运用于工业实践中。此外, 还有铁屑法^[17], 其除砷机理与硫化法一样, 最后一步也是利用 S^{2-} 与 As^{3+} 反应。因为 As_2S_3 的溶度积比较大, 所以用硫化钠法或铁屑法直接沉淀砷不适用于污水中的微量砷的去除, 只适用于对工业生产的高含量砷的污水进行初步除砷。

3.5 光催化氧化法除砷

近年来, 光催化氧化成为环境领域的研究热点。光催化氧化技术是利用光催化剂吸收光能, 然后在一定条件下以特定的波长释放, 使水中溶解的氧离子化, 进而使 $As(III)$ 得到氧化。Emen 和 Khoe 用紫外光照射氧化 $As(III)$, 在体系中通入氧, 并加入可溶性 $Fe(III)$ 来吸收氧化生成的 $As(V)$, 达到了较好的效果^[18]。 TiO_2 也是一种高效能、低成本的光催化剂, 在太阳光的照射下, 大部分 $As(III)$ 都能氧化为 $As(V)$, 从而达到除砷效果。

该技术的优势在于光催化剂加入处理体系后, 催化反应可以较快进行, 光催化剂理论上可永久使用。该技术只是对含砷污染水体进行预处理, 还需要配合其他技术才能达到去除砷的

目的。目前的研究多局限于光催化剂吸收紫外光,然后放出能量,实现 $As(III)$ 的催化氧化,对于吸收可见光并释放能量氧化 $As(III)$ 的效果并不理想^[14]。

4 展 望

上述除砷方法均存在着各自的优缺点。生物除砷法具有除砷效果好,费用低,处理后二次污染小等优点,因此将成为最有发展前途的处理方法。以 $NaOH$ 为主的湿法除砷方法,原料来源方便,操作方法简单,且无需改变原有的提金工艺方法,除砷效果好,除砷剂可重复使用或回收。硫化法除砷效率高,但是以 H_2S 作沉淀剂,常需要加压加热,操作条件苛刻。混凝法在对工业废水和饮用水的除砷中已经得到广泛应用,通过增加混凝剂的用量可进行强化混凝,提高砷的去除率,但是强化混凝通常需要增投大量药剂,会产生大量含砷的泥渣,不利于环保。离子交换法处理费用高,投资大,无法进行工程化运作。

随着社会的发展,环保问题越来越受到人们关注,砷污染引发的各种问题受到世人的关注,所以无论是在工业还是饮用水中,解决除砷问题迫在眉睫。今后的除砷技术将朝着多种除砷剂联合使用,几种方法结合处理的方向发展。开发廉价、易于取得或制备、生物化学稳定性高、吸附容量大、选择性高、再生能力强的新型除砷吸附剂,开发新型的生物除砷技术,使砷经生物体氧化、吸收或转化成为无毒化合物,研究出高效价廉的除砷材料以适应砷的饮水标准日趋严格的要求均是人们努力的方向。就我国而言,除砷技术的发展还远远落后于西方发达国家,要不断借鉴国际上先进的除砷技术和经验,同时开发出适合我国国情和水源水质的除砷新工艺。我国饮用高砷水人群大多居住于农村,迫切需要用于家庭除砷器或适于集中供水的除砷设备的研制,我们期待着安全、高效、经济的除砷新技术、新工艺、新材料、新设备的出现。

参考文献:

- [1] 张永忠,郭雄. 砷的地球化学与健康[J]. 国外医学地理分册, 2007, 28(2): 49-55
- [2] 袁涛,罗启芳. 环境砷对人体健康影响的研究进展[J]. 国外医学卫生学分册, 1999, 26(6): 321-323.
- [3] 胡名操. 环境保护实用数据手册[M]. 北京:机械工业出版社, 1990.
- [4] 廖敏,谢正苗,王锐. 菌藻共生体去除废水中砷初讨[J]. 环境污染与防治, 1997, 19(2): 11-12
- [5] 李雅琴,蔡文六,夏伟. 生物方法脱除铅锌精矿中的砷[J]. 有色金属, 1994(2): 24-25
- [6] 徐景士,邱学婷,王元纪. 含砷金矿的湿法除砷[J]. 化学世界, 1999, 40(10): 518-520.
- [7] 陈维平,牛秋雅,田一庄,等. 钨生产过程中 AsH_3 气体污染治理的研究[J]. 环境工程, 2002, 20(5): 31-33
- [8] 袁涛,曾新,罗启芳. 对混凝沉淀法分散式饮水除砷的研究[J]. 卫生研究, 1999, 28(6): 331-333
- [9] Song S, Lopez Valdivieso A, Hernandez Campos D, J et al. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite[J]. Water Research 2006, 40(2): 364-372.
- [10] Anirudhan T S, Umithan M R, Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir Pith and its recovery[J]. Chemosphere 2007, 66(1): 60-66.
- [11] 胡觉天,曾光明. 选择性高分子离子交换树脂处理含砷废水[J]. 湖南大学学报, 1998, 25(6): 25-28
- [12] Komgol E, Belev N, Aronov L. Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers[J]. Desalination 2004, 141(1): 81-84
- [13] 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, 2004, 16(2): 108-110
- [14] 付登科. 浅谈含砷废水的治理技术[J]. 江西能源, 2006(4): 75-76
- [15] 夏圣骥,高乃云,张巧丽,等. 纳滤膜去除水中砷的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(4): 565-568
- [16] 尹爱君,刘肇华,蒋作宏,等. 硫化钠法处理 SO_2 烟气的吸收液脱砷研究[J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(4): 386-388
- [17] 唐人勋. 铁屑还原-鼓风氧化-石灰凝沉法脱除硫酸生产废水中的砷[J]. 化工环保, 1995(6): 347-350
- [18] Emmett T, Khoe G H. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solution[J]. Water Research 2004, 35(13): 649-656.

Status and Progress of Arsenic Removal Technologies

GAO Feng², JIA Yong-zhong, SUN Jin-hé

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract With the development of arsenic removal technologies, biological method and sulfide method have been applied in industrial fields. Other methods have also been applied in arsenic-containing wastewater, including coagulation process, ion exchange method, direct precipitation method and so on. In the paper, a review on the progress of arsenic removal technologies of wastewater during the last decade is presented and the importance and the trend of arsenic removal are discussed.

Key words Arsenic removal technology, Biological method, Sulfide method, Coagulation process, Ion exchange method, Direct precipitation method

《盐湖研究》2010年征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A₄ 开本, 72页, 每季末月 5日出版发行。单价: 8.00元/本, 全年订价: 32.00元。中国标准刊号: ISSN1008-858X, CN63-1026/P。邮发代号: 56-20。全国各地邮局均可订阅, 也可直接与《盐湖研究》编辑部联系, 联系电话: 0971-6301683