DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2018033001

王悦,周孜迈,邓文娜,等.两种体系去除水体中的砷[J].环境化学,2018,37(12):2613-2620. WANG Yue, ZHOU Zimai, DENG Wenna, et al. A study on the removal of arsenic from water by two systems[J].Environmental Chemistry,2018, 37(12):2613-2620.

两种体系去除水体中的砷*

王 悦^{1,2} 周孜迈^{1,2} 邓文娜^{1,2} 张政超^{1,2} 唱天鹰^{1,2} 柳听义^{1**}

(1. 天津师范大学,天津市水环境与水资源重点实验室,天津,300387;2. 天津师范大学地理与环境科学学院,天津,300387)

摘 要 砷是人类发现的毒性最强的环境污染物质之一.铁及其化合物已经被广泛应用于水体中重金属的去除并取得了一定效果,但存在去除效率低、材料成本高的缺点.为了更好地利用铁及其化合物高效去除水中重金属砷(As),本文通过加入氧化剂构建了两种反应体系,实现了对废水中砷的高效去除:分别利用零价铁(Zero valent iron,ZVI)活化过硫酸钠(sodium persulfate, PS)和亚铁离子(Fe²⁺)活化高锰酸钾(KMnO₄)两种工艺去除了水体中的砷.通过批试验控制过硫酸钠、零价铁及高锰酸钾和亚铁的投加量,研究了各变量对 As的去除效果和动力学影响.利用环境扫描电镜(SEM)对反应前后的物质的结构进行表征对比分析.研究结果表明:As溶液浓度为 20 mg·L⁻¹时,两种体系下的反应物最佳配比方案分别为 0.5 g ZVI、0.1 g PS 和 KMnO₄ 0.01 g、Fe²⁺ 0.02 g. 两种体系中 As 的去除率都大于 99%,且反应均符合准二级动力学方程,其中,ZVI 活化 PS反应中产生的SO₄·对砷的去除有着至关重要的作用.两种方法对 As 的去除机理均包括吸附、沉淀和共沉淀作用.通过经济成本对比分析, PS-ZVI 在高效去除毒性略低的As(V)的时有明显的经济优势. 关键词 砷,高级氧化,去除方法,机理.

A study on the removal of arsenic from water by two systems

WANG Yue^{1,2} ZHOU Zimai^{1,2} DENG Wenna^{1,2} ZHANG Zhengchao^{1,2} CHANG Tianying^{1,2} LIU Tingyi^{1**}

(1.Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment, Tianjin Normal University, Tianjin, 300387, China;2. School of Geographic and Environmental Sciences, Tianjin Normal University, Tianjin, 300387, China)

Abstract: Arsenic is one of most toxic pollutants in some industrial effluents and contaminated waters. Iron and its compounds have been used to remove arsenic from wastewater successfully and effectively. However, low removal efficiency and high material cost limit its widely use. In order to enhance removal rates of arsenic using iron and its compounds, two oxidants (sodium persulfate (PS) and potassium permanganate (KMnO₄)) were introduced into PS-zero-valent iron (PS-ZVI) and KMnO₄-Fe²⁺ systems, respectively. The effects of various variables were studied by controlling the dosage of ZVI powder, PS, KMnO₄ and Fe²⁺, respectively. The morphologies of ZVI before and after reaction were characterized by scanning electron microscopy (SEM). With an initial As (V) concentration of 20 mg·L⁻¹, ZVI dosage of 0.5 g, PS dosage of 0.1 g (KMnO₄ dosage of 0.01 g, Fe²⁺ dosage of 0.02 g), pH 7 and a temperature of 20 °C, removal rate reached 100%. It

*国家自然科学基金 (21307090)和天津市科委应用基础与前沿技术研究计划重点项目(14JCZDJC41000)资助.

²⁰¹⁸年3月30日收稿(Received: March 30, 2018).

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21307090) and Tianjin Municipal Natural Science Foundation of China (14JCZDJC41000).

^{* *} 通讯联系人,Tel: +86 022 23766557, E-mail:liutingyi@mail.tjnu.edu.cn

Corresponding author, Tel: +86 022 23766557, E-mail:liutingyi@mail.tjnu.edu.cn

demonstrated that removal rates of As (V) are all more than 99% when the concentration of As (V) was between 20—100 mg \cdot L⁻¹. Pseudo-second order kinetic model can well describe the reaction. Furthermore, PS activated by ZVI was much effective to remove As(V) from wastewater due to the production of sulfate radical, which played an important role in the process. The study indicated that removal mechanism of As (V) by both systems mainly included adsorption, precipitation and co-precipitation. In contrast, PS-ZVI system has obvious economic advantages in efficiently removing As (V) from wastewater.

Keywords: arsenic, advanced oxidation, removal method, mechanism.

砷作为一种自然界中普遍存在的类金属元素,其有剧毒且主要通过日常化肥农药、冶金工业废物、 生产玻璃制品和采矿业等方式进入人类环境[1].频繁且长久接触砷会对人的身体健康产生严峻的危害, 常见如角化病、坏疽或癌症等[2].在世界范围内,水环境中不同程度的砷污染已经影响了超过1亿人的 健康[3].近年来,高级氧化技术用于去除水中污染物的实例屡见不鲜,并已成为近年来的研究热点[46]. 其中,过硫酸钠和高锰酸钾也广泛应用于该类型的处理.过硫酸钠中含有过氧键(0-0),该键断裂可形 成硫酸根自由基(SO₄·),其氧化性接近甚至超过已被部分学者证明的强氧化性物质·OH^[7].高锰酸钾 具有强氧化性,能够将水中的三价砷氧化到五价,从而提高砷反应产物表面的吸附,进而强化砷的去 除[8].此外,高锰酸钾和亚铁盐联用在去除水中的磷污染方面也取得了可观的效果[9],为用此工艺除砷 亦提供了新的思路.

本研究通过零价铁(ZVI)活化过硫酸钠(PS)和 KMnO₄-Fe²⁺工艺用以去除水体中的砷,分别探究了 两种不同工艺下 ZVI、PS 和 KMnO4、Fe2+各自的投加量对去除效果的影响,并探讨了两种工艺去除水中 As(V)溶液的作用机理,且去除过程相对高效率、低成本、易操作.

实验部分(Experimental section) 1

1.1 试验材料

实验中所用的零价铁粉(ZVI)、高锰酸钾(KMnO₄)均购买于天津市福晨化学试剂厂、硫酸亚铁铵购 买于天津兴爱科技发展技术公司、硝酸(HNO3)购于天津化学试剂厂、1g·L⁻¹AsCl,、AsCl,购于中国国家 标准物质研究中心、氢氧化钠(NaOH)购于天津市风船化学试剂科技有限公司、过硫酸钠(PS)购于天津 大学科威公司,实验中用水全部为去离子水,所用药品皆是分析纯.

1.2 仪器

电子分析天平 AL204(上海伊准仪器公司)、水浴恒温振荡器 XMTB(天津市中环实验电炉有限公 司)、场发射扫描电子显微镜 SUPRA 55 VP(德国 ZEISS 公司)、X 射线光电子能谱分析 PHI1600(美国 PE公司)、电感耦合等离子质谱仪 ELAN 900(美国 PerkinElmer 公司)、pH 计雷磁-360(上海雷磁仪 器厂).

1.3 试验方法

本实验中先行自配所需浓度的废水,并分别检测1g·L⁻¹As(Ⅲ)、As(V)标准溶液的pH值,实验污 染废水的初始浓度配制为 20 mg·L⁻¹,然后调节至所需 pH 值后放入容量瓶中备用.

ZVI 活化 PS 实验方法:首先称量一定量的 PS、ZVI 放入 100 mL 聚乙烯瓶中.用量筒取 100 mL 的 As(V)溶液倒入聚乙烯瓶中,将其放在水浴恒温振荡器上振荡(160 r·min⁻¹),设定温度为20℃.分别在 预设时间 0.5、1、2、5、10、20、30、60、120 min 时用注射器取样,之后用 0.42 μm 针头滤膜过滤至 1 mL 放 入 10 mL 比色管中,最后用去离子水定容后等待检测.

KMnO₄-Fe²⁺工艺实验方法:配制初始浓度 20 mg·L⁻¹的 As(Ⅲ)溶液,调好 pH 值放入容量瓶中备用. 称取一定量的 KMnO₄和硫酸亚铁铵放入 100 mL 聚乙烯瓶中,后续操作方法与 ZVI 活化 PS 的取样方法 相同.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 零价铁活化过硫酸钠

2.1.1 样品表征与分析

为了更深入的研究零价铁活化过硫酸钠去除砷溶液反应产物粒径和形貌的结构特征,对反应产物 进行了环境扫描电镜(SEM)分析.图1(a)为反应前铁粉和过硫酸钠 SEM 照片,可以看出铁粉表面有许 多孔穴,表面较为蓬松.图1(b)为铁粉和过硫酸钠去除As(V)反应后的 SEM 照片,反应10 min 后,反应 产物团聚在一起,且能看到反应产物具有较大的比表面积和连通开放的多孔隙结构,使其具有较强的吸 附能力,在接触As(V)溶液后,很快能将溶液中的As(V)吸附在其表面.



图 1 SEM 照片:(a)反应前的过硫酸钠和铁粉,(b)反应后的过硫酸钠和铁粉
 Fig.1 SEM of (a) before the reaction of sodium persulfate and iron powder,
 (b) after the reaction of sodium persulfate and iron powder

2.1.2 对照实验

为了验证 ZVI 在反应中的活化作用,在反应温度为 20 ℃的条件下设置对照组.实验组为 0.1 g PS 和 0.5 g 的 ZVI,对照组仅加入 0.1 g 的 PS.结果表明,利用 ZVI 活化 PS 产生的SO₄·对 pH 值为 7、浓度为 20 mg·L⁻¹的As(V)溶液的去除能力远远大于 PS,如图 2.在 10 min 内 ZVI 活化 PS 反应就基本达到平衡 状态,As(V)被高效去除,其去除率在 98.78%—99.95%之间.然在只加入 PS 的反应中,As(V)溶液并 不能被有效的去除.



图 2 ZVI 对As(V)溶液去除率的影响 Fig.2 Effect of ZVI on the removal rate of As(V)

2.1.3 PS 和 ZVI 投加量

PS 投加量和 ZVI 投加量对As(V)的去处效率有着重要的影响,结果如图 3 所示.图 3(a)表示的是 不同投加量下的 PS 活化 ZVI 对As(V)的去处效果.该组实验条件为反应温度 20 ℃、As(V)溶液初始 浓度 20 mg·L⁻¹、pH 值为 7、ZVI 投加量为 0.5 g,PS 投加量分别为 0.01、0.02、0.05、0.1 g.由图 3(a)可知, 不同 PS 投加量下,反应 90 min 后,反应最终的去除率均处于 81.79%—99.95%之间,由于用量少,因此 需要较长的反应时间.PS 投加量为 0.1 g 和 0.05 g 时, As(V)溶液的去除率明显随时间的增加而提高, ZVI 对少量 PS 的活化效果并不理想;最佳的 PS 投加量为 0.1 g.在 ZVI 投加量为 0.5 g, PS 投加量为 0.1 g 的实验过程中,经检测 0.5 min 时 pH 值为 2.77,也证明了酸性有利于 ZVI 的腐蚀.这跟其它学者认为 的酸性有利于零价铁腐蚀的结论观点不谋而合^[10].



图 3(b)是 ZVI 投加量对As(V)溶液去除率的影响.本组实验的初始 pH 值设置为 7、反应温度是 20℃、PS 为 0.1 g,As(V)溶液初始浓度为 20 mg·L⁻¹、ZVI 投加量分别为 0.1、0.2、0.5 g.由结果可知, As(V)溶液的去除效率随时间的增加而提高,20 min 左右反应就基本达平衡状态,As(V)溶液的去除 率稳定保持在 99.00%之上.ZVI 投加量的增多导致 ZVI 活化 PS 后表面裂纹和孔穴增加,粗糙的表面使 其对As(V)溶液的吸附等反应愈加充分,去除率故而升高^[10]、此外,有学者表明,ZVI 可为反应源源不断的提供 Fe²⁺,并避免了导致SO₄⁻ ·减少的阴离子和氧化效率的降低^[11].

2.1.4 ZVI 活化 PS 去除水中As(V)溶液的机理分析

利用 ZVI 活化 PS 产生的SO₄·对As(V)溶液的去除能力远远大于 PS,这是因为 ZVI 与 PS 反应持 续释放 Fe²⁺,主要作用机理^[12]如式(1)-(4)所示:

$$\operatorname{Fe}(0) + \operatorname{S}_2 \operatorname{O}_8^{2^-} \longrightarrow \operatorname{Fe}^{2^+} + 2\operatorname{SO}_4^{2^-} \tag{1}$$

好氧条件: $Fe(0) + H_20 + 1/20_2 \longrightarrow Fe^{2+} + 20H^-$ (2)

厌氧条件: Fe(0) + 2H₂O → Fe²⁺ + H₂ + 2OH⁻
(3) Fe(0) + 2Fe³⁺ → 3Fe²⁺
(4)

ZVI 和 PS 的组合符合高级氧化技术,在 ZVI/PS 体系中,过硫酸根离子先将 ZVI 氧化为 Fe^{2+} (方程 式(1)),之后, Fe^{2+} 与过硫酸根离子减少并生成具有强氧化性的 $SO_4^- \cdot (5Rz(5))^{[13]}$.进而,ZVI 又可 以与 Fe^{3+} 反应,将其还原为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 与 $S_2O_8^{2-}$ 重复反应(5),至此体系中形成一个 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的循环系 统,不断与As(V)溶液反应.

$$\operatorname{Fe}^{2^{+}} + \operatorname{S}_{2}\operatorname{O}_{8}^{2^{-}} \longrightarrow \operatorname{Fe}^{3^{+}} + \operatorname{SO}_{4}^{2^{-}} + \operatorname{SO}_{4}^{-} \cdot \tag{5}$$

有关学者研究证实,在碱性条件(pH>8.5)和所有 pH 的条件下,SO₄·可以与 OH⁻或 H₂O 反应生成 ·OH^[14],如式(6)、(7)所示,SO₄·和·OH均有强氧化性,能有效去除溶液中As(V).

碱性条件:
$$SO_4^- \cdot + OH^- \longrightarrow SO_4^{2-} + \cdot OH$$
 (6)

所有 pH: $SO_4^- \cdot + H_2 O \longrightarrow \cdot OH + H^+ + SO_4^{2-}$ (7)

氧化剂能有效催化促进零价铁的腐蚀,且整个反应迅速有效,零价铁表面被活化^[15].ZVI活化 PS 去除As(V)溶液主要是在被腐蚀的 ZVI 表面发生了沉淀^[16]和吸附^[17-19],砷与 Fe(OH)₂、Fe(OH)₃会发生 共沉淀^[20-21].

2.2 KMnO₄-Fe²⁺工艺

2.2.1 KMnO₄和 Fe²⁺ 投加量对去除 As(Ⅲ)的影响

图 4(a)是 KMnO₄投加量对 As(Ⅲ)溶液去除率的影响,实验反应温度为 20 ℃、As(Ⅲ)溶液初始浓

度 20 mg·L⁻¹、pH 值为 7、Fe²⁺投加量为 0.1 g,结果由图 4 (a)可知,KMnO₄投加量分别为 0.01、0.02、 0.05 g时,随着反应的进行,As(Ⅲ)溶液的去除效率不断上升,去除率均在 97.49%—99.65%之间,反应 30 min 基本达平衡.



Fig.4 Effects of $KMnO_4(a)$ and $Fe^{2+}(b)$ dosage on the removal rate of As(III)

图 4(b)考察了 Fe²⁺对水中 As(Ⅲ)溶液去除效果的影响.实验反应温度为 20 ℃、As(Ⅲ)溶液初始 浓度 20 mg·L⁻¹、pH 值为 7、KMnO₄投加量为 0.01 g,Fe²⁺投加量分别为 0.01、0.02、0.1 g.由图 4(b)可知, 对于不同 Fe²⁺投加量,30 min 后基本达到平衡状态,As(Ⅲ)溶液去除率在 49.79%—99.75%间.当 Fe²⁺投加量为 0.01 g 时,As(Ⅲ)溶液去除率仅保持在 50%左右,表明少量的 Fe²⁺不能与 KMnO₄反应充分;当 Fe²⁺投加量为 0.02 g 和 0.1 g 时,反应迅速且去除效果很好.后续实验中适当增加亚铁离子投加量至 0.2 g,反应结果表明砷的去除率仍旧稳定保持在 90%之上.此外,由于高锰酸钾和硫酸亚铁铵在去除砷 的反应过程中完全溶解于砷溶液,故无法取固体进行 SEM 表征分析.

2.2.2 KMnO₄-Fe²⁺工艺的机理分析

KMnO₄具有非常强的氧化还原电位,能基本在 5 min 内完成对 As(Ⅲ)溶液氧化,具体反应 如下^[22-23]:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^0 = +1.51 V$$
(8)

$$\operatorname{AnO}_{4}^{-} + 2\operatorname{H}_{2}O + 3e \longrightarrow \operatorname{MnO}_{2}(S) + 4O\operatorname{H}^{-} E^{0} = +0.588 \text{ V}$$

$$\tag{9}$$

$$5H_{3}AsO_{3} + 2MnO_{4}^{-} \longrightarrow 5AsO_{4}^{3-} + 2Mn^{2+} + 3H_{2}O + 9H^{+}$$
(10)

$$3H_3AsO_3 + 2MnO_4 + 7OH^- \longrightarrow 3AsO_4^{3-} + 2MnO_2 + 8H_2O$$
 (11)

$$H_3AsO_3 + MnO_2 \longrightarrow HAsO_4^{2-} + Mn^{2+} + H_2O \quad E^0 = +0.67 \text{ V}$$
(12)

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 11H_2O = 5Fe(OH)_3 \downarrow + Mn^{2+} + 7H^+$$
 (13)

$$3Fe^{2+} + MnO_4^- + 5H_2O = 3Fe(OH)_3 \downarrow + MnO_2 + H^+$$
 (14)

与单纯用 ZVI 去除污染物效率低、动力学反应缓慢的情况相比,普通氧化物与 ZVI 的协同作用使 As(Ⅲ)的去除率快且高^[24].这是因为 KMnO₄可以与 Fe²⁺高速反应,并伴随着氧化铁和羟基氧化物的连 续产生,此外高锰酸钾也能诱导As(Ⅲ)和Fe(Ⅱ)的氧化.将氧化剂加入到 ZVI 系统中可以在 10 min 内 完全消耗,表明它们可以快速攻击和氧化 ZVI 表面.高锰酸钾和亚铁产生大量的羟基氧化物,整个去除 反应包括多种机制作用,包括吸附,沉淀和共沉淀作用^[25].

2.3 动力学影响

众多文献利用准一级动力学和准二级动力学分析动力学影响.准一级动力学重点研究扩散控制过程,是内扩散方程^[26-30],准二级动力学适用于液体/固体界面的吸附反应.通过拟合实验数据得知本实验符合准二级动力学.结果如图 5 所示.

利用准二级动力学研究两种方法下 As 溶液的吸附过程,反应方程式为^[31]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

其中: k_2 为准二级吸附反应速率常数(g·mg⁻¹·min⁻¹); q_e 为平衡吸附量(mg·g⁻¹); q_t 为 t 时刻的吸附量(mg·g⁻¹);t 为吸附时间(min).

t时刻对于As(V)溶液的吸附量 q_t 按照如下公式计算^[32]:

$$q_t = \frac{\left(C_0 - C_t\right)V}{m}$$

其中: C_0 为As(V)溶液的初始浓度(mg·L⁻¹); C_i 为 t 时刻As(V)溶液的浓度(mg·L⁻¹);V为As(V)溶液 的体积(mL);m 为 ZVI的质量(g).



图 5 不同反应条件下去除 As 溶液的准二级动力学拟合曲线 Fig.5 Kinetics of As adsorption: Pseudo-second-order with respect to different reaction conditions

图 5 (a) 表示在过硫酸钠投加量为 0.01、0.02、0.05、0.1 g条件下, As(V) 溶液初始浓度为 20 mg·L⁻¹, pH 值 7,反应温度 20 °C,铁粉投加量 0.5 g时,测得反应过程中各时间点(0.5、1、2、5、10、20、 30、60 min) 达到吸附平衡时溶液中As(V) 的剩余浓度,并通过上述准二级动力学公式计算出平衡吸附 量 $q_e(\text{mg·g}^{-1})$,求得平衡时吸附量 q_e 分别为 3.38、3.36、4.00、4.00 mg·g⁻¹,可以清晰的看出准二级动力学 曲线拟合程度较高, R^2 分别为 0.9537、0.9609、0.9933、1.图 5(b) 表示在铁粉投加量为 0.1、0.2、0.5 g条件 下, As(V) 溶液初始浓度为 20 mg·L⁻¹, pH 值 7,反应温度 20 °C,过硫酸钠投加量为 0.1 g 时准二级动力 学曲线拟合情况,计算得平衡时吸附量 q_e 分别为 20.03、10.01、4.00 mg·g⁻¹,拟合系数 R^2 均为 1,这表明吸 附量—定程度与铁粉投加量呈负相关.

图 5(c)表示在高锰酸钾投加量为 0.01、0.02、0.05 g条件下,As(Ⅲ)溶液初始浓度为 20 mg·g⁻¹,pH 值 7,反应温度 20 ℃,亚铁投加量 0.1 g时,该反应体系准二级动力学曲线拟合情况,由图 5(c)可知准二 级动力学曲线拟合程度较高,拟合系数 R^2 均高于 0.98,平衡吸附量经计算分别为 19.95、19.99、 20.4 mg·g⁻¹.图 5(d)表示在亚铁投加量为 0.01、0.02、0.1 g条件下,As(Ⅲ)溶液初始浓度为 20 mg·g⁻¹, pH 值 7,反应温度 20 ℃,高锰酸钾投加量为 0.01 g条件下准二级动力学曲线拟合情况,计算得平衡时吸 附量 q_e 分别为 10.14、40.10、20.06 mg·g⁻¹,拟合系数 R^2 均高于 0.99,这表明吸 0.02 g 亚铁投加量下的平 衡吸附量最大.

综上所述,由图 5 的拟合曲线可知,*t/q*,随反应时间 *t* 的增加同比例增加,各反应条件下拟合系数 *R*² 均大于 0.95.证明准二级动力学方程可以很好的表示本实验的反应过程.

2.4 两种体系的经济对比

由实验可知,PS-ZVI和KMnO₄-Fe²⁺两种不同除砷体系都有良好的去除效果.零价铁粉近些年在修 复重金属水污染方面被广泛应用,在去除重金属污染中表现出较强的互动机制,包括吸附、混凝沉淀、共 沉淀作用^[33]和尺寸效应^[34].此外,铁是地壳含量第二高的金属元素,其单质及其化合物成本相对低廉、 较容易获得.过硫酸钠具有强氧化性,相比其他过硫酸盐有在水中良好的稳定性,且适用的 pH 值范围比 较广^[35],并且过硫酸盐还有较明显的价格优势.目前过硫酸钠的国内市场报价一般为 7000 元吨左右,比 H₂O₂还要低(\$ 1.52 kg)^[4].但是高锰酸钾的成本较高,质量分数在 99.3%纯度的高锰酸钾的售价为每 吨 20000元,而硫酸亚铁目前在市场上的售价仅为每吨 100 元^[36],考虑到进一步提高去污成本和去砷 效率,体系中引入亚铁离子参与活化反应.三价的亚砷酸酐溶于水形成亚砷酸,其毒性比砷酸高近60 倍, 并且对As(Ⅲ)的去除率远低于As(V)^[37],故在实际应用中,可以利用 KMnO₄-Fe²⁺体系达到As(Ⅲ)的 强效去除,实际应用中可适当改变投加量以节约经济成本. PS-ZVI 在高效去除毒性略低的As(V)的时 有明显的经济优势.

3 结论(Conclusion)

在重金属污染物的去除过程中,参与反应的氧化剂、金属和污染物之间的反应复杂无比,涉及到相 互之间的电子迁移与转换.通过分别用 ZVI 活化 PS 和 KMnO₄-Fe²⁺体系去除砷污染物,本文得出以下 结论:

(1)由是否含 ZVI 的对照实验知,单独使用 PS 对砷溶液的去除能力远小于 ZVI/PS 体系下的去除 效果,关键在于反应前期是否产生的SO₄·.

(2)利用 ZVI 活化 PS 和 KMnO₄-Fe²⁺工艺均能快速有效的去除水体中的 As 污染物.ZVI 活化 PS 去除As(V)溶液时,实验得最佳配比方案为 0.5 g ZV1、0.1 g PS, KMnO₄和 Fe²⁺体系去除 As(Ⅲ)时,最佳配比方案为 KMnO₄ 0.01 g、Fe²⁺ 0.02 g,相比之下 KMnO₄-Fe²⁺工艺去除 As(Ⅲ)的成本更高.此外,两种体系下的反应均符合准二级动力学,可以现实有效的用于水中砷污染的去除.

(3) ZVI 活化 PS 和 KMnO₄-Fe²⁺工艺均属于高级氧化技术的范畴,其去除机理均与沉淀、吸附和共沉淀作用有关.

参考文献(References)

- [1] JIA XY, GONG D R, WANG J N, et al. Arsenic speciation in environmental waters by a new specific phosphine modified polymer microsphere preconcentration and HPLC-ICP-MS determination[J]. Talanta, 2016, 160(1):437-443.
- [2] SINGH R K. Lectotypification of four species of Indian Trachyspermum (Apiaceae) [J]. Telopea Journal of Plant Systematics, 2015, 18: 247-253.
- [3] DENG S B, YU G, XIE S H, et al. Enhanced adsorption of arsenate on the aminated fibers: Sorption behavior and uptake mechanism[J]. Langmuir, 2008, 24(19):10961-10967.
- [4] 杨世迎,陈友媛,胥慧真,等.过硫酸盐活化高级氧化新技术[J].化学进展,2008,20(9):1433-1438.
 YANG S Y, CHEN Y Y, XU H Z, et al. A novel advanced oxidation technology based on activated persulfate[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20 (09): 1433-1438(in Chinese).
- [5] YANG S Y, LI L, XIAO T, et al. Role of surface chemistry in modified ACF (activated carbon fiber) catalyzed peroxymonosulfate oxidation[J]. Applied Surface Science, 2016, 163 (383): 142-150.
- [6] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review [J]. Chemosphere 2016, 2016(151): 178-188.
- [7] YANG S, WANG P, YANG X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179 (1-3):552-558.
- [8] 王兆慧,宋文静,马万红,等.铁配合物的环境光化学及其参与的环境化学过程[J].化学进展,2012,24(Z1):423-432.
 WANG Z H, SONG W J, MA W H, et al. Environmental photochemistry of iron complexes and their involvement in environmental chemical processes[J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(Z1):423-432(in Chinese).
- [9] 刘可. KMnO₄与 FeSO₄联用去除水中磷的效能与机理[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010.
 LIU K. Efficiency and mechanism of phosphate removal by combined use of KMnO₄ and FeSO₄.[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010(in Chinese).
- [10] 李欢旋,万金泉,马邕文,等.不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙7的影响及动力学研究[J].环境科学,2014,35(9):

3422-3429.

LI H X, WAN J Q, MA Y W, et al. Effects of particle size of zero-valent iron on the reactivity of activating persulfate and kinetics for the degradation of acid orange 7[J]. Environmental Science, 2014, 35(9):3422-3429(in Chinese).

- [11] LAAT J D, LE G T, LEGUBE B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2 O_2 and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(II)/H₂O₂[J]. Chemosphere, 2004, 55(5):715-723.
- [12] SIEDLECKA E M, WIECKOWSKA A, STEPNOWSKI P, Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1-2);497-502.
- [13] OH S Y, KIM H W, PARK J M, et al. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat Fe²⁺, and zero-valentiron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(1):346-351.
- [14] SONG K, ZHOU X, LIU Y Q, et al. Improving dewaterability of anaerobically digested sludge by combination of persulfate and zero valent iron[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295:436-442.
- [15] OLHA S F, AMY L T, RICHARD J W. Mechanism of Base Activation of Persulfate[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 (16):6423-6428.
- [16] GUO X J, YANG Z, DONG H Y, et al. Simple combination of oxidants with zero-valent-iron (ZVI) achieved very rapid and highly efficient removal of heavy metals from water[J]. Water Research, 2015, 88:671-680.
- [17] LACKOVIC J A, NIKOLAIDIS N P, DOBBS G M. Inorganic arsenic removal by zero-valent iron[J]. Environmental Engineering Science, 2000, 17(1):29-39.
- [18] FARRELL J, WANG J P, O'Day A P, et al. Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zero-valent iron media[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(10):2026-2032.
- [19] MANNING BA, HUNT ML, Amrhein C, et al. Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zero valent iron corrosion products[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(24):5455-5461.
- [20] SU C, PULS RW. Significance of iron (II, III) hydroxycarbonate green rust in arsenic remediation using zero valent iron in laboratory column tests[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(19): 5224-5231.
- [21] SU C, PULS R W. Arsenate and arsenite removal by zero valent iron: Kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(1):1487-1492.
- [22] WANG J W, BEJAN A D, Bunce N J. Removal of arsenic from synthetic acid mine drainage by electrochemical pH adjustment and coprecipitation with iron hydroxide[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(19):4500-4506.
- [23] 李启厚,李莉,刘志宏,等.碱性体系下 As(Ⅲ)的催化氧化及其机理研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(6):64-67. LI Q H, LI L, LIU Z H, et al. Investigation into catalytic oxidation and its mechanism of As(Ⅲ) in alka line system[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(6): 64-67(in Chinese).
- [24] DENG W N, ZHOU Z M, YANG Y L, et al. Remediation of arsenic(III) from aqueous solutions using zero-valent iron (ZVI) combined with potassium permanganate and ferrous ions[J]. Water Science & Technology, 2018, 77(2): 375-386.
- [25] WOLFGANG Driehaus, REINER Seith, MARTIN Jekel. Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment[J]. Water. Research., 1995, 29(1):297-305.
- [26] 姜利. 高锰酸钾预氧化—新生态铁联用去除 As 的效能及机理[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2008. JIANG L. Effective and mechanism of arsenite removal by potassium permanganate peroxidation and Fe(Ⅲ) formed in-situ[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008(in Chinese).
- [27] BODY G E, ADAMSON A W, MYERS L S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. kinetics1[J]. Journal of the American Chemical Society, 1947, 69(11):2836-2848
- [28] WEBER W J, MORRIS J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution [J]. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1936, 89 (2): 31-60.
- [29] RUDZINSKI W, PLAZINSKI W. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces: On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models[J]. Applied Surface Science, 2007, 253 (13):5827-5840.
- [30] CHATTERJEE A, SCHIEWER S. Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244(15):105-116.
- [31] SIMONIN J P, BOUTE J. Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 15(1):161-173.
- [32] MAFU L D, MAMBA B B, MSAGATI T A M. Synthesis and characterization of ion imprinted polymeric adsorbents for the selective recognition and removal of arsenic and selenium in wastewater samples[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2016, 20(5):596-605.
- [33] SU F C, ZHOU H J, ZHANG Y X, et al. Three-dimensional honeycomb-like structured zero-valent iron/chitosan composite foams for effective removal of inorganic arsenic in water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 478:421-429.
- [34] SONG S, LOPEZ V A, Hernandez 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.
- [35] FMC. Persulfates Technical Informatio, 2006. [2006-08-20]. http://www.fmcchemicals.com/Content/CPG/Images/AODBrochure-Persulfate.
- [36] WANG P, CHUNG T S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 474:39-56.
- [37] ALKORTA I, HERNANDEZA J, GARBISU C. Plants against the global epidemic of arsenic poisoning [J]. Environment International, 2004, 30(7):949-951.