

# 高岭土/菱铁矿杂化材料制备及除砷性能研究

刘 欣<sup>1</sup> 冯 流<sup>1</sup> 陈 明<sup>2</sup> 赵青涛<sup>1</sup> 高 峰<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学, 北京 100029; 2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

**摘要:** 采用 KOH 活化后的高岭土和菱铁矿为主要原材料, 磷酸酸化过的花生壳为造孔剂, 采用高温活化的方法, 通过正交静态吸附试验, 研究其在常温常压下对水中砷的吸附去除效果。结果表明, 在高岭土、菱铁矿、花生壳用量之比为 2:2:1, KOH 浓度为 0.3 mol/L, 浸泡时间为 6 h, 活化温度为 900℃ 时, 制备得到的粉末状材料具有最好的除砷效果, 可达到 95%。利用直径 40 mm, 长 450 mm 的有机玻璃柱进行动态连续吸附试验, 结果表明此材料可以连续有效除砷 20 h 左右, 除砷效果平均可达到 84%。此材料吸附除砷符合 Langmuir 等温吸附模型。

**关键词:** 菱铁矿; 高岭土; 除砷; 吸附; 地下水

**中图分类号:** P641.73 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2010)03-0789-08

在自然界中, 砷含量平均为 1.8 mg/kg, 其中一般岩石均含量为 1~2 mg/kg; 土壤均含量约为 5 mg/kg, 但有些土壤可达  $n \times 10^2$  mg/kg; 粘土层含量约为 13 mg/kg, 但中国沿海有些地方松散沉积层中的粘土层, 含量高达 20 mg/kg 以上<sup>[1]</sup>。

天然地下水中的砷, 一般源于岩石土壤中含砷矿物的溶解, 即是所谓的自然污染。这类情况的水的含砷量甚微, 一般天然地下水砷的含量为 1~30 ng/g。但也有特殊, 如广东湛江南部某地的地下水砷的含量达 0.3~0.5 mg/L, 超过国家饮用水标准允许含量的 6~10 倍。此外, 由于含砷工业的废水排放、废渣遗弃、含砷中药的使用等人类活动对自然污染, 导致局部地下水含砷量增高。

砷的化合物形式与价态在砷的毒性表达方面起着重要的作用<sup>[2-3]</sup>。砷单质几乎无毒, 而俗称砒霜的三氧化二砷( $As_2O_3$ )则有剧毒。有研究者按毒性大小对不同形态化合砷进行排序, 依次为: 无机 As(III) > 一甲基亚砷氧化物  $MA_sO(III)$  > 谷胱甘肽二甲基砷酸  $DMA_sGS(V)$  > 二甲基砷酸  $DMA_s(V)$  > 一甲基砷酸  $MA_s(V)$  > 无机 As(V)<sup>[4-5]</sup>。但是砷的形态分析往往

需要精密的大型仪器设备与相应的预处理。对于痕量砷的测定, 现有的检测方法还不能做到方便、迅速、在线监测等要求。所以目前各国水质标准都只对总砷含量进行控制, 而没有在形、价态方面的要求。

饮用水中过量砷可导致慢性中毒。最初, 世界各国基于防治经饮用水过量摄砷导致的慢性砷中毒而制订了 0.05 mg/L 的饮用水砷卫生标准。近年来, 大量的流行病学调查显示: 砷可能致人群皮肤癌、膀胱癌与肺癌等多种癌症, 所以砷已被国际癌症组织确定为人类致癌物, 且研究表明与其他一些疾病亦有较高的相关性。世界卫生组织(WHO)于 1993 年将饮用水砷卫生标准降为 0.01 mg/L。日本和德国也分别于 1993 年和 1996 年将饮水砷标准降为 0.01 mg/L。加拿大为 0.025 mg/L。美国环保局(USEPA)根据人群流行病学研究结果, 于 2001 年 1 月公布了新标准中最大污染物水平 (maximum contaminant level, MCL) 或最大污染物水平目标 (maximum contaminant level goal, MCLG) 10  $\mu$ g/L 的建议值, 2002 年 10 月对饮用水中砷卫生标准修订为 10  $\mu$ g/L 做出最终决定, 2006 年该标准在美国正式实施。美

收稿日期: 2010-03-05; 改回日期: 2010-03-18

基金项目: 中国地质调局局工作项目“全国地方病严重区地下水勘查与供水安全综合研究”(1212010634714-13)项目资助。

作者简介: 刘欣, 女, 1985 年生, 硕士生, 环境工程专业; E-mail: l\_xin1985@126.com。

通讯作者: 冯流, 男, 教授, 环境工程专业; E-mail: fengliu-buct@vip.sina.com。

国有些州甚至把标准降到了 0.002 mg/L。中国最新的《生活饮用水卫生标准 GB5749-2006》修订稿中砷的最大限度为 0.01 mg/L,但对于农村小型集中式供水和分散式供水部分仍沿用了以往 0.05 mg/L 的规定(《生活饮用水卫生标准 GB5749-85》)。

砷在环境中极为活泼,水和环境中不同地质成分的交互作用,火山喷发后粉尘的沉降,土壤侵蚀,垃圾渗滤液,雨水冲刷和工业排放都可能引起水源中砷含量提高。中国大多数地下水水源砷污染的报道出现在以地下水为水源的地区。自 1983 年在新疆首次报告以来,此后在内蒙古、山西发现饮用水型砷中毒,在贵州发现燃煤型砷中毒。迄今,中国已发现饮用水型地方性砷病区或高砷区有 13 个省区,分别是新疆、山西、内蒙古、宁夏、青海、安徽、北京、山东、四川、吉林、黑龙江、河南和台湾省<sup>[6-8]</sup>。饮用水含砷量超过国家 0.05 mg/L 标准的人口有 334 万,超过 0.1 mg/L 的人口有 229 万,这些高砷水绝大部分为地下水<sup>[9]</sup>。中国地下水中因受工业污染而导致砷超标的报道较少。但是鉴于砷在环境中游离性强与毒性大的特点,因此砷中毒仍是值得警惕与预防的。

但就目前的研究成果来看,中国的除砷技术都过于繁琐,原材料、制作工艺成本较高,并不能广泛应用于饮用水含砷超标的贫困地区,对中国治理含砷饮用水的工程作用不大<sup>[9-11]</sup>。因此,研究一种可以廉价的高效吸附水中砷的吸附材料来解决中国地方性慢性砷中毒已经势在必行。本文介绍的砷吸附材料主要原料为菱铁矿和高岭土。它们是常用的吸附剂,并且廉价易得,是天然的地质材料,经过简单的活化、煅烧,对砷有很好的去除效果。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 主要仪器及试剂

马弗炉、UV-2000 型原子吸收分光光度计,砷化氢发生与吸收装置、粉碎机、40~160 目标标准筛、振筛机、空气泵、电子天平、空气浴振荡机。

亚砷酸钠(III 价砷化物)、砷酸三钠(V 价砷化物)、硼氢化钾、氯化钠、硫酸、硝酸、聚乙烯醇、乙醇、硝酸银、酒石酸、二甲基甲酰胺、乙醇胺及乙酸铅。

试验所用试剂均为分析纯。试验所用部分含砷饮用水有自来水加一定比例的亚砷酸钠和砷酸三钠配制而成。

#### 1.1.2 原材料

高岭土为石家庄辰兴实业有限公司的高岭土原矿,粉碎至粒径小于 0.106 mm(140 目)过筛备用。

菱铁矿取自镇安盛立矿业公司,粉碎至粒径小于 0.1006 mm(140 目)过筛备用。

玻璃为普通玻璃粉碎至粒径小于 0.425 mm(40 目)过筛备用;花生壳粉碎至粒径小于 0.425 mm(40 目)过筛备用。

石英砂 4~10 目,15~60 目,40~60 目。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 静态吸附试验

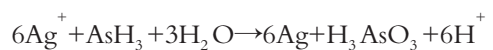
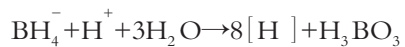
在容量为 250 mL 的锥颈瓶中加入一定量的含砷溶液和一定量的吸附材料,在空气浴振荡机里恒温振荡一定时间后静置,过滤,在上清液取样分析。每个条件做 3 个平行样,取平均值。

#### 1.2.2 动态吸附试验

将除砷材料,石英砂填充于内径为 40 mm、高度为 450 mm 的有机玻璃柱中,将一定浓度的含砷溶液以一定流速自下而上连续通过玻璃柱。间隔一定的时间采样分析溶液含砷量,测其穿透曲线。

#### 1.2.3 砷溶液浓度测定

试验中的砷溶液浓度采用新银盐分光光度法测定。方法原理为硼氢化钾在酸性溶液中产生新生态的氢,将水中的无机砷还原成砷化氢气体,以硝酸-硝酸银-聚乙烯醇-乙醇溶液为吸收液。砷化氢将吸收液中的银离子还原成单质胶态银,使溶液呈黄色,颜色强度与生成氢化物的量成正比。黄色溶液在 400 nm 处有最大吸收,峰形对称。



砷的去除率计算公式如下:

$$\text{去除率} = \frac{\text{初始浓度} - \text{最终浓度}}{\text{初始浓度}} \times 100\% \quad (1)$$

#### 1.2.4 吸附材料的制备

将粉碎过筛的高岭土、菱铁矿在 0.3 mol/L 的 KOH 溶液中浸泡 12 h,再用去离子水洗至中性,烘干备用。

花生壳加入磷酸浸泡 6 h,去离子水洗至中性,烘干备用。

将处理好的高岭土、菱铁矿、花生壳、玻璃按照一定比例混合均匀。压成边长约 0.5 cm 的正方体小块,放入马弗炉中缓慢升温至 900℃活化 4 h。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 材料杂化条件的确定

#### 2.1.1 试验流程

材料制作试验流程见图 1。

#### 2.1.2 正交试验结果

通过正交试验,确定材料制作时磷酸浸泡时间、脱水温度、活化温度、KOH 浓度、高岭土/果壳用量比、高岭土/菱铁矿用量比等条件。实验在常温常压下进行,砷溶液中含  $\text{NaAsO}_2$  (浓度为 0.1 mg/L) 和  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (浓度为 0.1 mg/L),液固比为 25 mL/g,吸附反应时间为 6 h,正交试验结果见表 1。

由表 1 中的数据可以得到正交试验的最佳条件(表 2)。考虑到实际应用条件和产品成本,最终确定材料制作条件为高岭土、菱铁矿、花生壳用量之比。

### 2.2 静态吸附分析

#### 2.2.1 吸附动力学

吸附平衡时间的测定见图 2。反应前 0.5 h,吸附速度比较快,去除率迅速达到 50%以上,而后随着

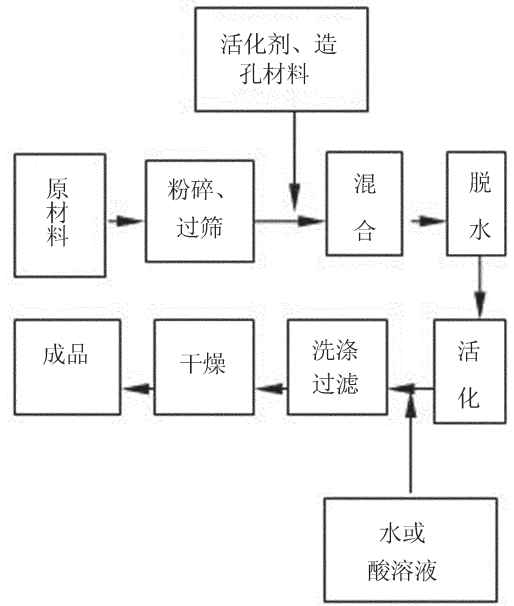


图 1 材料制备工艺流程

Fig.1 Technological process of material preparation

时间延长,其吸附速度越来越小,当反应 6 h 时,去除率达到 93.60%。可知,6 h 后吸附达到平衡。

#### 2.2.2 吸附等温线

将平衡吸附量  $q_e$  与相应的平衡浓度  $C_e$  作图,得

表 1 正交试验结果

Table 1 Orthogonal experiment results

试验号	磷酸浸泡时间 (h)	活化温度 (°C)	KOH 浓度(mol/L)	菱铁矿/果壳(用量比)	菱铁矿/高岭土(用量比)	去除效率 $y_i$
1	2	800	0.1	10:07	10:01	0.861537219
2	2	900	0.2	10:05	10:04	0.854472792
3	2	1000	0.3	10:03	10:07	0.992733732
4	2	1100	0.4	10:01	10:10	
5	3.5	800	0.2	10:03	10:10	0.874656871
6	3.5	900	0.1	10:01	10:07	0.950347166
7	3.5	1000	0.4	10:07	10:04	0.990715324
8	3.5	1100	0.3	10:05	10:01	
9	5	800	0.3	10:01	10:04	0.952365574
10	5	900	0.4	10:03	10:01	0.902914581
11	5	1000	0.1	10:05	10:10	0.988696916
12	5	1100	0.2	10:07	10:07	
13	6.5	800	0.4	10:05	10:07	0.810067819
14	6.5	900	0.3	10:07	10:10	0.996770547
15	6.5	1000	0.2	10:01	10:01	0.819150654
16	6.5	1100	0.1	10:03	10:04	

表2 正交试验结果  
Table 2 Orthogonal experiment results

最优条件				
磷酸浸泡时间 (5 h)	活化温度 (1000℃)	KOH 浓度(0.3 mol/L)	菱铁矿/果壳用量比 10:7	菱铁矿/高岭土用量比 10:10

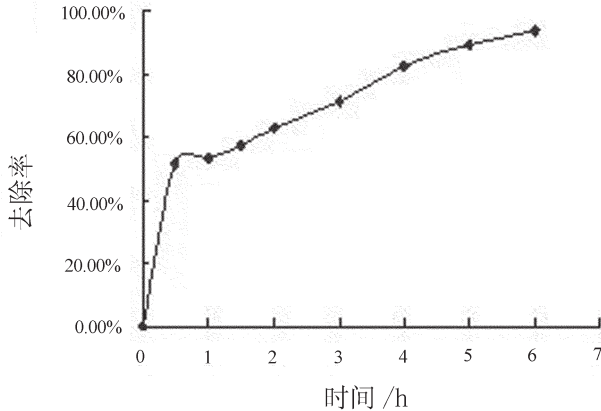


图2 吸附平衡时间的测定  
(As 含量 1mg/L; 材料用量 0.1g/mL)

Fig.2 Test of adsorption equilibrium time  
(As concentration: 1mg/L; material consumption 0.1g/mL)

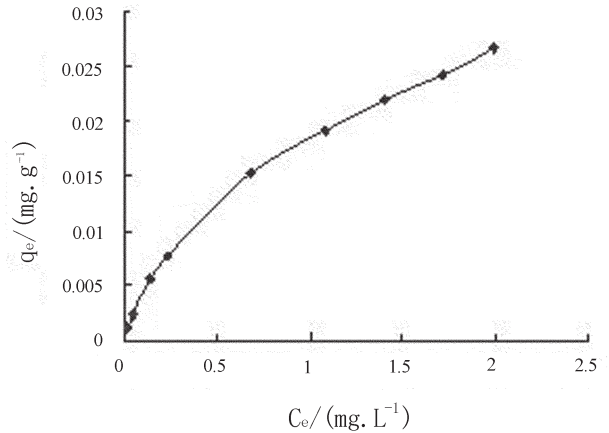


图3 吸附材料吸附除砷等温线  
(材料用量 0.1 g/mL; 吸附时间 6 h)

Fig.3 Adsorption isotherm of arsenic removal  
(material consumption: 0.1g/mL; adsorption time: 6 h)

吸附等温分布点(图3)。从图3所反映的吸附量与平衡浓度的关系可以看出,在较低浓度范围内,吸附材料的吸附容量随平衡液中As浓度的上升而迅速上升。

经过拟合发现,上述吸附过程符合Langmuir模型:

$$q_e = 0.0559c_e / (1 + 0.71c_e) \quad (R^2 = 0.9643) \quad (2)$$

由方程可知材料的吸附容量 $q_m$ 为32.2 mg/kg。

### 2.2.3 吸附条件对As去除率的影响

#### (1) 吸附温度对As去除率的影响

吸附温度对As去除率的影响见图4。由结果可知在22~30℃去除率随温度的升高而升高,去除率达到最大值94.46%之后,随温度的升高去除率有所下降,因此,此吸附过程是一个放热过程,根据平衡移动原则,温度升高不利于吸附。因此要提高吸附效果,可以在较低温度下进行,根据工业应用条件,试验温度选择室温。

#### (2) pH对As去除率的影响

pH对As去除率的影响见图5。As去除率随pH的升高先升高后降低。当pH在7~10时,去除率迅

速升高,在pH为10左右达到最大值92.19%,接着迅速降低。但考虑到工业应用条件,实验选择pH为7。

### 2.3 动态吸附分析

在5支有机玻璃柱中分别加入石英砂和100g材料,制成吸附柱(图6),用胶皮管串联5支吸附柱。在室温下,将初始浓度为1.0312 mg/L, pH为7的含砷溶液以27 mL/min的流速自下而上连续流入5支吸附柱。其吸附效率见图7。从图7所示的穿透曲线可以看出,开始时,砷的去除率达到90%以上,直至20h后,达到饱和。

### 2.4 此吸附材料的优点

目前,国内文献中报道的除砷材料以粉末状为主体,如复合铁铝氢氧化物、载铁棉纤维素吸附剂、无机稀土基吸附剂等,除砷工艺繁琐,成本较高。与其相比,该杂化材料砷去除率可达90%以上,且制备工艺简单、成本低、除砷方法简便可行。

## 3 小结

由上述研究可以得出以下结论:

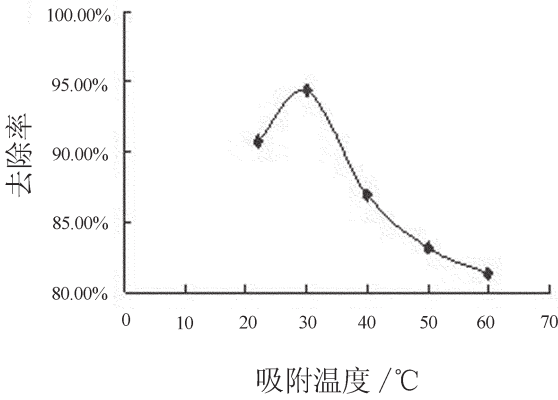


图 4 吸附温度对 As 去除率的影响(As 含量 1mg/L;材料用量 0.1g/mL;吸附时间 6 h)

Fig.4 Effect of adsorption temperature on As removal rate (As concentration: 1mg/L;material consumption: 0.1g/mL;Adsorption time:6 h)

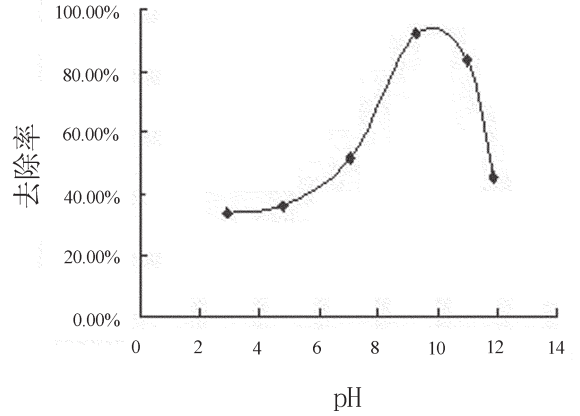


图 5 pH 对 As 去除率的影响(As 含量 1mg/L;材料用量 0.1g/mL;吸附时间 6 h)

Fig.5 Effect of pH on As removal rate(As concentration: 1 mg/L;material consumption: 0.1g/mL;Adsorption time:6h)

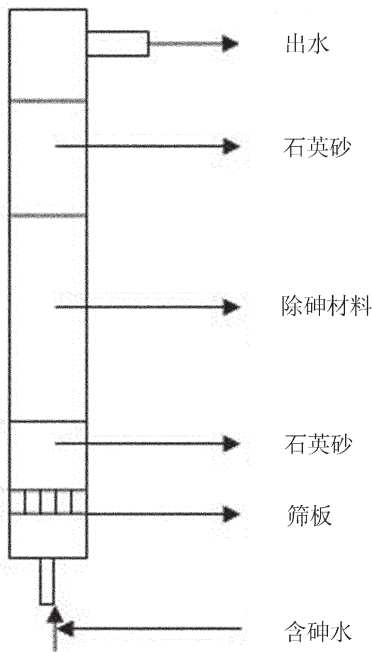


图 6 除砷装置示意图

Fig.6 Sketch diagram of As removal device

(1)高岭土/菱铁矿杂化材料的最优制作条件为高岭土、菱铁矿、花生壳用量之比为 2:2:1,KOH 浓度为 0.3 mol/L,浸泡时间为 6 h,活化温度为 900°C。

(2)此材料能有效去除水中的砷,且吸附随反应时间的增加而增加,6 h 间后达到吸附平衡。

(3)此材料吸附除砷符合 Langmuir 等温吸附

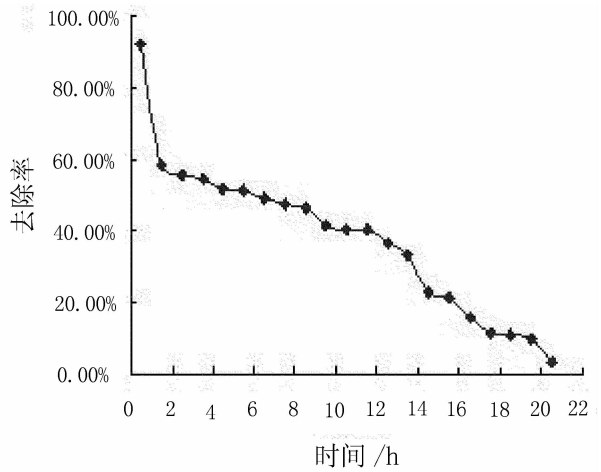


图 7 除砷装置穿透曲线

Fig.7 Breakthrough curve of As removal device

模型。

(4)动态试验表明,此吸附装置能有效除砷 20 h,且具有很大的实际应用的潜力。

致谢:衷心感谢北京化工大学环境工程系各位老师 and 同学在实验过程中给予的帮助。

参考文献(References):

[1] 罗世旭.地下水除砷及其机理探讨[J]. 环境, 2006, (S2): 58.  
Luo Shixu. Study of the mechanism to the As removal from the groundwater[J]. Environment, 2006, (S2):58(in Chinese).

[2] 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.

- Shen Yanfeng, Sun Dianjun, Zhao Xinhua, et al. Screening report in areas of endemic arsenism and high content of arsenic in China [J]. *Chinese Journal of Endemiology*, 2005, 24 (2):172-175 (in Chinese with English abstract).
- [3] 李永敏, 郭华明, 王焰新, 等. 地方性水砷中毒成因防治和研究现状[J]. *环境与健康*, 2001, (6):44-46.
- Li Yongmin, Guo Huaming, Wang Yanxin, et al. Summary of environmental chemistry of waterborne arsenic poison [J]. *Environment and Health*, 2001, (6):44-46(in Chinese).
- [4] 黄鑫, 高乃云, 刘成, 等. 饮用水除砷工艺研究进展 [J]. *净水技术*, 2007, 26(5):37-41.
- Huang Xin, Gao Naiyun, Liu Cheng, et al. Review on arsenic removal technologies from drinking water [J]. *Water Purification Technology*, 2007, 26(5):37-41(in Chinese with English abstract).
- [5] Vega L, Styblo M, Patterson R, et al. Differential effects of trivalent and pentavalent arsenicals on cell proliferation and cytokine secretion in normal human epidermal keratinocytes *Germolec* [J]. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2001, 172(3):225-232.
- [6] Niu S, Cao S, Shen E. The status of arsenic poisoning in China[C] //Abernathy C O, Calderon R L, Chappell W R (eds.). *Arsenic Exposure and Health Effets*. Chapman Hall, London, 1997:78-83.
- [7] Smendley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Appl. Geochem.*, 2002, 17:517-568.
- [8] Guo H M, Wang Y X, Shpeizer G M, et al. Natural occurrence of arsenic in shallow groundwater, Shanyin, Datong Basin, China[J]. *J. Environ. Sci. Health-Part*, 2003, A38(11):2565-2580.
- [9] 常方方, 曲久辉, 刘锐平, 等. 铁锰复合氧化物的制备及其吸附除砷性能[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(11):1769-1774
- Chang Fangfang, Qu Jiuhui, Liu Ruiping, et al. Preparation of Fe-Mn bimetal oxide adsorbent and its adsorption characteristics of arsenic [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(11):1769-1774 (in Chinese with English abstract).
- [10] 余青原, 王琳, 张宝伟. 浅析水中砷的去除 [J]. *山西建筑*, 2007, 33(1):182-184.
- Yu Qingyuan, Wang Lin, Zhang Baowei. On the elimination of arsenic in water [J]. *Shanxi Architecture*, 2007, 33 (1):182-184(in Chinese with English abstract).
- [11] 李定龙, 朱宏飞, 关小红, 等. 吸附法去除饮用水中砷的研究进展[J]. *水资源保护*, 2007, 23(6):44-47.
- Li Dinglong, Zhu Hongfei, Guan Xiaohong, et al. Advances in research of arsenic removal from drinking water by adsorption [J]. *Water Resources Protection*, 2007, 23(6):44-47(in Chinese with English abstract).
- [12] 张昱, 杨敏, 王桂燕, 等. 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*, 2001, 20(1):70-75.
- Zhang Yu, Yang Min, Wang Guiyan, et al. Adsorption of arsenic from drinking water on rare earth based inorganic adsorbent [J]. *Environmental Chemistry*, 2001, 20 (1):70-75 (in Chinese with English abstract).
- [13] Sunbaek B M P, Lee L, Meng X G. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent [J]. *Chemosphere*, 2005, 60:389-397.
- [14] 彭书传, 王诗兰, 陈天虎, 等. 镁铝阴离子黏土对砷酸根离子的吸附作用[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(8):1024-1027.
- Peng Shuchuan, Wang Shilan, Chen Tianhu, et al. Adsorption of arsenate anion by Mg-Al anionic clay [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(8):1024-1027(in Chinese with English abstract).
- [15] 赵雅萍, 王军锋, 陈甫华. 载铁(III)-配位体交换棉纤维素吸附剂对饮用水中砷(V)和氟联合去除的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(4):643-647.
- Zhao Yaping, Wang Junfeng, Chen Puhua. Combined removal of arsenic (V) and fluoride from drinking water by Fe (III)-loading ligand exchange cotton adsorbent [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24 (4):643-647 (in Chinese with English abstract).
- [16] Paritam K D, Ajay K R, Virender K S, et al. Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 278:270-275.
- [17] 喻德忠, 邹菁, 艾军. 纳米二氧化锆对砷(III)和砷(V)的吸附性质研究[J]. *武汉化工学院学报*, 2004, 26(3):1-3.
- Yu Dezhong, Zou Jing, Ai Jun. Study on the adsorption properties of nanometer-sized zirconium dioxide to As (III) and As (V)[J]. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*, 2004, 26(3):1-3(in Chinese with English abstract).
- [18] 梁美娜, 刘海玲, 朱义年, 等. 复合铁铝氢氧化物的制备及其对水中砷(V)的去除[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(3):438-446.
- Liang Meina, Liu Hailing, Zhu Yinian, et al. Removal of arsenate from water by using the synthetical Iron-Aluminum [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26 (3):438-446 (in Chinese with English abstract).
- [19] Xu Y H, Tsunenori N, Akira O. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 9:275-287.
- [20] Zhang Y, Yangm, Dou X M, et al. Arsenate adsorption on an Fe-

- Ce bimetal oxide adsorbent:role of surface properties [J]. Environmental Science Technology, 2005, 39:7246-7253.
- [21] 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.
- Zhao Yuechao, Chen Yayan, Lin Shaobin, et al. Study on removal of arsenic in drinking water by metal loaded materials[J]. Journal of Hygiene Research, 2004, 33(5):550-552(in Chinese with English abstract).
- [22] Kelly B P, Tarek M A F. 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, 2005, 40:723-749.
- [23] Ltundogan H S, Sema A, Fikret T, et al. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud [J]. Waste Management, 2002, 22:357-363.
- [24] 郭学军, 陈甫华. 载铁( $\beta$ -FeOOH)球形棉纤维吸附剂去除地下水砷(V)的研究[J]. 环境科学, 2005, 26 (3):66-72.
- Duo Xuejun, Chen Fuhua. Elimination of As ( V ) by Bead Cellulose Adsorbent Loaded with Fe ( $\beta$  -FeOOH) from Groundwater [J]. Environmental Science, 2005, 26 (3):66-72(in Chinese with English abstract).
- [25] 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.
- [26] 陈敬军, 蒋柏泉. Fe (III) 改性 D401 螯合树脂吸附微量砷(V)的研究[J]. 南昌大学学报:工科版, 2005, 27(4):25-28.
- Chen Jingjun, Jiang Boquan. Research on Absorption of Trace Arsenic (V) by Fe (III)-Modified Chelating Resin [J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2005, 27(4): 25-28(in Chinese with English abstract).
- [27] 杨胜科, 王文科, 李翔. 改性海泡石处理含砷饮用水研究[J]. 化工矿与加工, 2000, 29(10):13-16.
- Yang Shengke, Wang Wenke, Li Xiang. Treatment of water arsenic bearing by modified meerschaum[J]. Industrial Minerals and Processing, 2000, 29(10):13-16(in Chinese with English abstract).
- [28] 张晖, 周明达, 张利民, 等. 改性沸石处理水中砷的研究[J]. 贵州化工, 2006, 31 (2):7-9.
- Zhang Hui, Zhou Mingda, Zhang Limin, et al. Study on the removal of arsenic from water by modified Clinoptilolite [J]. Guizhou Chemical Industry, 2006, 31 (2):7-9 (in Chinese with English abstract)
- [29] 田军, 乔秀丽. 新生态  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 对废水 As (V) 的吸附研究[J]. 佳木斯大学学报:自然科学版, 2004, 22 (4):508-510.
- Tian Jun, Qiao Xiuli. Research into the Adsorption of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> on As ( V ) [J]. Journal of Jiamusi University (Natural Science Edition), 2004, 22(4): 508-510(in Chinese with English abstract).
- [30] 刘锐平, 杨艳玲, 夏圣骥, 等. 水合二氧化锰界面特性及其除污染效能[J]. 环境化学, 2005, 24(3):338-341.
- Liu Ruiping, Yang Yanling, Xia Shengji, et al. Surface chemistry of hydrous manganese dioxide characterization and its effectiveness of removing pollutants[J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(3): 338-341(in Chinese with English abstract).
- [31] 肖亚兵, 钱沙华. 纳米二氧化钛对砷(III)和砷(V)吸附性能的研究[J]. 分析科学学报, 2003, 19(2):172-174.
- Xiao Yabing, Qian Shahua. Adsorption properties of nanometer-size TiO<sub>2</sub> for As (III) and As (V)[J]. Journal of Analytical Science, 2003, 19(2):172-174(in Chinese with English abstract).
- [32] 叶瑛, 季珊珊, 邹黛黛, 等. 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, 2005, 24(6): 551-555.
- Ye Ying, Ji Shanshan, Wu Daidai, et al. The absorption reaction of goethite and its precursors on arsenite and the impact of pre-processing methods [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2005, 24 (6):551-555(in Chinese with English abstract).
- [33] Zhang W, Singh P, Paling E, et al. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores [J]. Minerals Engineering, 2004, 17:517-524.
- [34] 袁涛, 罗启芳. 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.
- Yuan Tao, Luo Qifang. Removal of arsenic from dispersed drinking water by iron oxide-coated sand [J]. Environmental Science, 2001, 22(3):25-29(in Chinese with English abstract).
- [35] 武荣成, 曲久辉, 吴成强. 磁性吸附材料 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 吸附砷的性能 [J]. 环境科学, 2003, 24(5):60-64.
- Wu Rongcheng, Qu Jiuhui, Wu Chengqiang. Arsenic adsorption by magnetic adsorbent CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. Environmental Science, 2003, 24(5): 60-64(in Chinese with English abstract).
- [36] Karasu T K, Hiavan T V, Subra M K S. Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand[J]. Water Air and Soil Pollution, 2003, 142:95-111.

## Kaolin / siderite synthetic material preparation and properties of arsenic removal from groundwater

LIU Xin<sup>1</sup>, FENG Liu<sup>1</sup>, CHEN Ming<sup>2</sup>, GAO Feng<sup>1</sup>, ZHAO Qing-tao<sup>1</sup>

(1. *Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;*

2. *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China*)

**Abstract:** Kaolin and siderite activated by KOH were adopted as the main raw materials, the peanut shell acidified by phosphoric acid served as the pore-forming material, and then arsenate-removing material was obtained by the high-temperature activation method. The performance of the arsenate-removing material under the condition of normal temperature and pressure was studied in orthogonal captive adsorption tests. The results show that, when weight ratio of the kaolin, siderite and peanut shell was 2:2:1, KOH concentration was 0.3 mol/L, soaking time was 6 h and activation temperature was 900°C, the removal efficiency of arsenate was the best, even attaining to 95%. The adsorption material was filled in a plexiglass column 40mm in diameter and 450mm in length for dynamic continuous adsorption experiments. The results show that the material could maintain an effective removal of arsenate for 20 hours or so and the removal efficiency of arsenate could reach 84%. The adsorption behavior meets the Langmuir isotherm.

**Key words:** siderite; kaolin; arsenate removal; adsorption; groundwater

---

**About the first author:** LIU Xin, female, born in 1985, master candidate, majors in environmental engineering; E-mail: l\_xin1985@126.com.

**About the corresponding author:** FENG Liu, male, professor, engages in environmental engineering; E-mail: fengliu-buct@vip.sina.com.