

吴昆明, 郭华明, 魏朝俊. 天然磁铁矿化学改性及其在水体除砷中的应用[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1): 32-39.

WU Kun-ming, Guo Hua-ming, WEI Chao-jun, et al. Chemical Modification of Natural Magnetite and Its Application in Arsenic Removal from a Water Environment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 32-39. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2017.01.005]

天然磁铁矿化学改性及其在水体除砷中的应用

吴昆明^{1,2}, 郭华明^{1,3*}, 魏朝俊²

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083;

2. 北京农学院生物科学与工程学院, 北京 102206;

3. 中国地质大学(北京)生物地质与环境地质国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 铁氧化物及其复合氧化物(如菱铁矿、水铁矿)的表面电荷高、比表面积大,在特定条件下对亚砷酸盐和砷酸盐有较强的结合能力和亲和性,以铁氧化物作为吸附剂处理高砷水已经成为研究热点之一。天然磁铁矿的主要成分为 Fe_3O_4 ,但其本身活性较弱,直接应用于处理高砷水的除砷率低。本文对天然磁铁矿采取酸化、碱化、不同温度灼烧、不同灼烧时间等简易的方法进行改性,达到有效去除水中砷的目的。实验结果表明:经 0.5 mol/L 盐酸浸泡、150℃ 灼烧 10 min 的改性磁铁矿分别处理 $As(III)$ 溶液和 $As(V)$ 溶液时, $As(V)$ 去除率达 98%, 吸附能力显著增强,达到预期目标;溶液中 $As(III)$ 浓度从 1000 $\mu g/L$ 下降到 250 $\mu g/L$, 去除率达 75%, 即 As 吸附能力明显优于未改性的天然磁铁矿,与其他改性铁矿除砷能力相近,而改性方法更加简便、易行。本文研究的改性天然磁铁矿吸附剂为控制高砷水的砷含量提供了一种切实可行的吸附材料。

关键词: 天然磁铁矿; 化学改性; 水体; 砷吸附

中图分类号: P578.12; O613.63 **文献标识码:** A

地球自然活动加上矿业开采、化工生产、含砷农药使用等人类活动,导致水体砷污染多发^[1-4],长期饮用高砷水会造成皮肤病变、肾病、膀胱癌以及其他健康问题^[5]。降低水体中砷含量是解决砷污染的根本途径,水体除砷技术受到国内外广泛关注^[6-9]。自然水体中,砷多以 $As(III)$ 和 $As(V)$ 两种无机形态存在,目前常用的除砷方法有吸附除砷技术、混凝除砷技术、沉淀除砷技术、反渗透除砷技术、离子交换除砷技术、生物除砷技术和纳滤除砷技术^[10-16],其中吸附除砷技术效率高、干扰小、二次污染少,吸附材料再生利用,被公认为处理高砷水的有效手段。目前工程上主要以零价铁、活性氧化铝和活性炭等作为吸附剂,但其价格昂贵、吸附容量低且会出现吸附剂溶出问题^[17-19]。因此,获得经济适用、工艺简便的除砷吸附材料成为水体除砷技术的关键问题。

铁氧化物及其复合氧化物,如菱铁矿、水铁矿等

的表面电荷高、比表面积大,在特定条件下对亚砷酸盐和砷酸盐有较强的结合能力和亲和性,使得铁氧化物作为吸附剂处理高砷水成为研究热点之一^[20-24]。但应用于高砷水处理的铁氧化物材料多由实验室制备,实际应用比较困难,如赵凯等^[20]采取灼烧活化、添加黏合剂造粒对天然菱铁矿进行改性,使菱铁矿成为高效除砷吸附剂,但造粒过程繁琐;刘春华等^[22]应用磁铁矿除砷研究时发现,将磁铁矿研磨后的精粉除砷效果有明显改进,但吸附容量小,且精粉的工程应用性较差。本文对具有丰富资源的天然磁铁矿采取酸化、碱化、不同温度灼烧、不同灼烧时间等简易改性方法,进而改变磁铁矿的表面电荷和表面孔隙大小。改性后进行水体中的砷吸附实验,达到简便、高效强化天然磁铁矿去除水中砷效果的目的,使其成为一种处理水体中砷的实用吸附材料。

收稿日期: 2015-12-10; 修回日期: 2016-11-20; 接受日期: 2017-01-18

基金项目: 北京市教育委员会科技计划项目(KM201510020016); 北京市委组织部优秀人才培养项目(2013D005021000005)

作者简介: 吴昆明, 副教授, 在读博士研究生, 主要从事地下水与土壤污染控制。E-mail: wkm_001@126.com。

通讯作者: 郭华明, 教授, 博士生导师, 主要从事地下水与土壤污染控制。E-mail: hmguo@cugb.edu.cn。

1 改性磁铁矿吸附剂的制备和改性后除砷实验

1.1 仪器与主要试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent 7700x型,美国 Agilent 公司);箱式电阻炉及数字温度控制箱(SX-4-10型,天津泰斯特公司)。

电热鼓风干燥箱(GZX-9070MBE型,上海博讯公司);振荡培养箱(BSD-150型,上海博讯公司);电子分析天平(AL204型,梅特勒-托利多公司);MILI-Q超纯水机;pH测试仪;50 mL量筒;1000 mL容量瓶;50 mL移液管;100 mL聚乙烯塑料瓶;10 mL塑料离心管;10 mL注射器;0.45 μm 水系滤膜;移液枪。

所有玻璃器皿(容量瓶、具塞锥形瓶、量筒、吸量管等)清洗后用10%硝酸浸泡过夜,自来水冲洗,去离子水洗3~4次后,在电热鼓风干燥箱中烘干待用。

所用陶瓷平板皿在电阻炉中250 $^{\circ}\text{C}$ 空烧4 h,升温至550 $^{\circ}\text{C}$ 空烧2 h,600 $^{\circ}\text{C}$ 空烧1 h,冷却后继续上述过程一次,冷却后放入干燥器中待用。

天然磁铁矿,As(III)、As(V)标准溶液(1000 mg/L,美国 o2si smart solutions 公司),氢氧化钠,浓盐酸,去离子水,硝酸,硫酸钠,磷酸钠,碳酸氢钠,碳酸钠,硝酸钠,氯化钠,氯化钙,氯化镁,氢氧化钙。

1.2 改性磁铁矿的制备

1.2.1 氢氧化钠改性磁铁矿实验方法

称取100 g氢氧化钠置于装有100 mL超纯水的聚乙烯瓶中,密闭放置至溶液清亮。分别移取5 mL、26 mL、52 mL上层清液置于容量瓶中,用无二氧化碳的水定容至1 L,摇匀,得到0.1 mol/L、0.5 mol/L、1 mol/L的氢氧化钠溶液。称取5.0 g磁铁矿于一系列250 mL具塞锥形瓶中,分别加入0.1 mol/L、0.5 mol/L、1.0 mol/L氢氧化钠溶液50 mL,室温下静置48 h,倾泻法弃去碱液,磁铁矿尽可能完全转移至陶瓷平板皿中,放入电阻炉中,控温150 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧10 min,灼烧后冷却,倒入合适大小的聚乙烯塑料袋中,逐一编号,获得三种碱改性磁铁矿。

1.2.2 盐酸改性磁铁矿实验方法

移取83.3 mL浓盐酸于装有一定量超纯水的容量瓶中,用水稀释至1 L,摇匀后得到1 mol/L的盐酸溶液,再稀释该溶液得到0.1 mol/L和0.5 mol/L的盐酸溶液。称取5.0 g磁铁矿于一系列250 mL具塞锥形瓶中,分别加入0.1 mol/L、0.5 mol/L、1.0 mol/L的盐酸溶液50 mL,室温下静置浸泡48 h,倾

泻法弃去酸化溶液后,将磁铁矿和残余溶液尽可能完全转移至陶瓷平板皿中,放入电阻炉中,设定100 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $^{\circ}\text{C}$ 、250 $^{\circ}\text{C}$ 、350 $^{\circ}\text{C}$ 五个温度梯度,在不同温度条件下分别灼烧10、30、60、120、180 min。灼烧后冷却,倒入合适大小的聚乙烯塑料袋中,逐一编号,获得75种不同处理的改性磁铁矿。

1.3 改性磁铁矿的吸附实验

准确移取1.00 mL的As(III)、As(V)标准溶液于含有一定量水的容量瓶中,用水稀释至1 L,摇匀后得到1000 $\mu\text{g/L}$ 的As(III)、As(V)工作溶液,现用现配。精密电子分析天平准确称取78种不同处理的改性磁铁矿0.5000 g于一系列100 mL聚乙烯塑料瓶中,分别加入50 mL的As(III)、As(V)工作溶液(浓度均为1000 $\mu\text{g/L}$),置于振荡培养箱中,控温25 $^{\circ}\text{C}$,控制150 r/min转速,恒温振荡48 h,取出后用10 mL注射器移取一定量的上清液,过0.45 μm 滤膜,转移至10 mL塑料离心管中,滤液用电感耦合等离子体发射光谱仪测定其中的As浓度和Fe浓度。仪器操作条件参数设定为:等离子功率1550 W,等离子气流速15.0 L/min,辅助气流速1.0 L/min,雾化气流速0.70 L/min,采样深度8.0 mm,ORS气体(He)流速4.3 mL/min。

2 改性磁铁矿的吸附性能研究

2.1 磁铁矿碱法改性的吸附性能

称取0.1、0.5、1.0 mol/L氢氧化钠溶液浸泡48 h,150 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧10 min的三种碱改性磁铁矿0.5000 g,加入50 mL的As(III)、As(V)工作溶液中,振荡48 h后过滤,同时做空白和未处理磁铁矿对照,滤液中砷浓度和铁浓度列于表1。

表 1 含砷水在不同碱性处理磁铁矿作用下的砷含量和铁含量

Table 1 Contents of arsenic and iron in alkali-treated magnetite ore before and after the removal of As

改性条件	含砷水滤液中离子浓度含量($\mu\text{g/L}$)			
	As(III)	铁离子	As(V)	铁离子
空白	1051	2.6	1031	3.2
未处理磁铁矿	1039	3.8	1048	2.9
0.1 mol/L 碱处理后, 150 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 10 min 磁铁矿	1056	3.1	1051	3.3
0.5 mol/L 碱处理后, 150 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 10 min 磁铁矿	1026	3.2	1038	3.4
1.0 mol/L 碱处理后, 150 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 10 min 磁铁矿	1044	2.3	1024	2.6

可见,所用天然磁铁矿短时间内本身几乎不具有吸附砷的能力,再者碱性处理的磁铁矿与未改性磁铁矿的吸附砷能力没有差异,本研究认为这与水中砷的离子状态关联。水体中砷多以砷酸盐和亚砷酸盐存在,两者均属于阴离子状态^[21],铁氧化物吸附材料表面不带电荷或带负电荷,不利于吸附高砷水中阴离子状态存在的砷酸盐和亚砷酸盐,应通过酸化调节其表面微观状态,通过高温灼烧调节改变其内部结构,强化天然磁铁矿的除砷效果。

2.2 磁铁矿酸法改性的吸附性能

2.2.1 经 0.1 mol/L 盐酸改性后磁铁矿除砷结果

从图1可以看出,经 0.1 mol/L 盐酸浸泡,100~350℃的灼烧温度以及 10~180 min 的灼烧时间,改性后的磁铁矿除砷能力依然较弱,其中 0.1 mol/L 盐酸酸化 48 h,200℃灼烧 120 min 的改性磁铁矿处理 1000 μg/L 的 As(Ⅲ)、As(V) 浓度 48 h,As(Ⅲ) 浓度降为 780 μg/L,As(V) 溶液降为 720 μg/L,除砷能力相对较高。在条件变化范围内,As(Ⅲ) 工作液的滤液中的铁浓度范围为 400~1500 μg/L,As(V) 工作液的滤液中的铁浓度范围为 20~90

μg/L。显然,此系列改性处理磁铁矿吸附 As(Ⅲ) 溶液时溶出的铁浓度比吸附 As(V) 溶液时溶出的铁浓度高一个数量级,可能是磁铁矿吸附 As(Ⅲ) 时,主要是吸附作用为主,交换吸附使得溶于水的铁离子增多。

整体来看,用 0.1 mol/L 盐酸浓度处理,然后进行不同灼烧温度和时间继续处理的磁铁矿,对砷吸附量与文献研究结果相比,相对偏弱。本研究认为这与酸强度偏弱相关,较低酸强度下,并不能引起天然磁铁矿内部结构和表面微观状态的改变。

2.2.2 经 0.5 mol/L 盐酸改性后磁铁矿除砷结果

将经过 0.5 mol/L 盐酸浸泡,然后在一定温度下灼烧一定时间的磁铁矿加入 As(Ⅲ)、As(V) 工作溶液中,以灼烧时间为横坐标,以溶液中剩余 As(Ⅲ)、As(V) 浓度和溶液中铁浓度为纵坐标,考察一定温度下不同灼烧时间处理的改性后磁铁矿除砷效果的差异,结果如图2所示。可以看出,用 0.5 mol/L 盐酸浓度处理,然后进行不同灼烧温度和时间继续处理的磁铁矿,对 As(Ⅲ) 吸附弱于 As(V),这与其他文献研究结果基本一致。

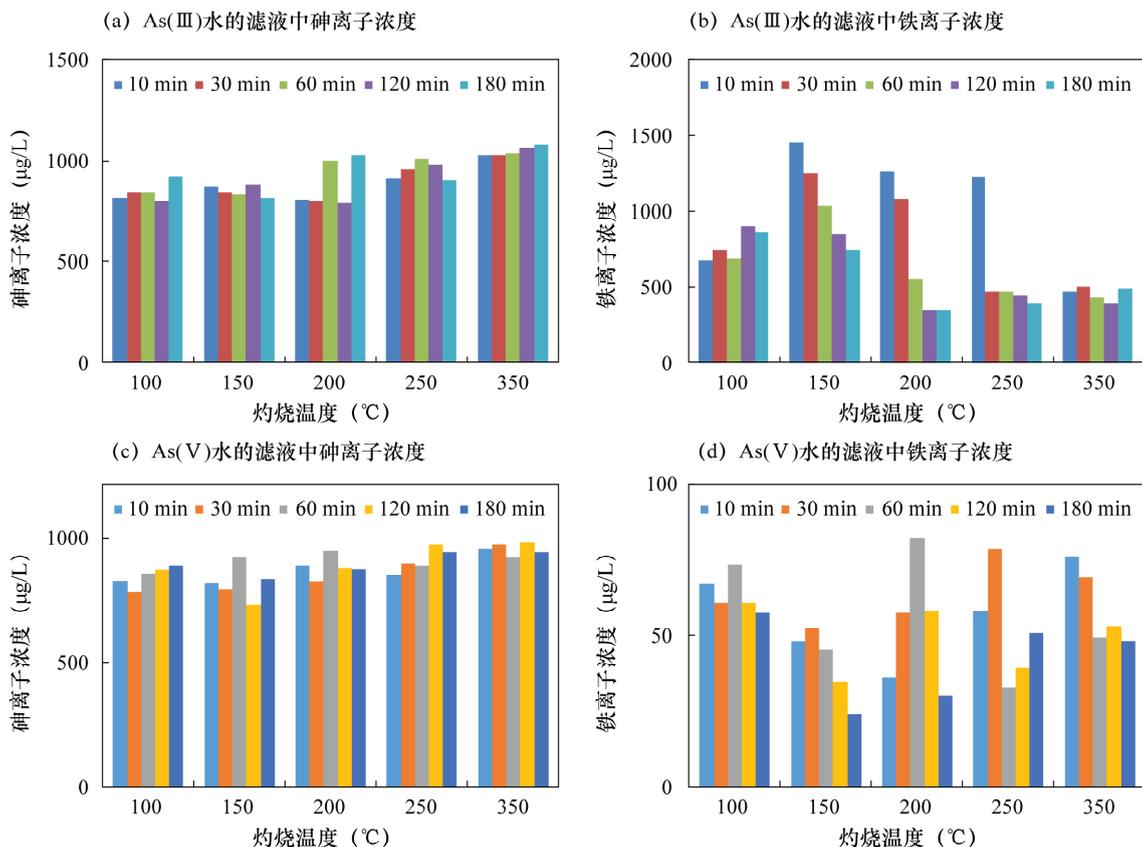


图1 0.1 mol/L 盐酸改性磁铁矿处理砷溶液后溶液中的砷浓度和铁浓度

Fig.1 Concentrations of arsenic and iron in the solution of arsenic solution treated with 0.1 mol/L hydrochloric acid modified magnetite

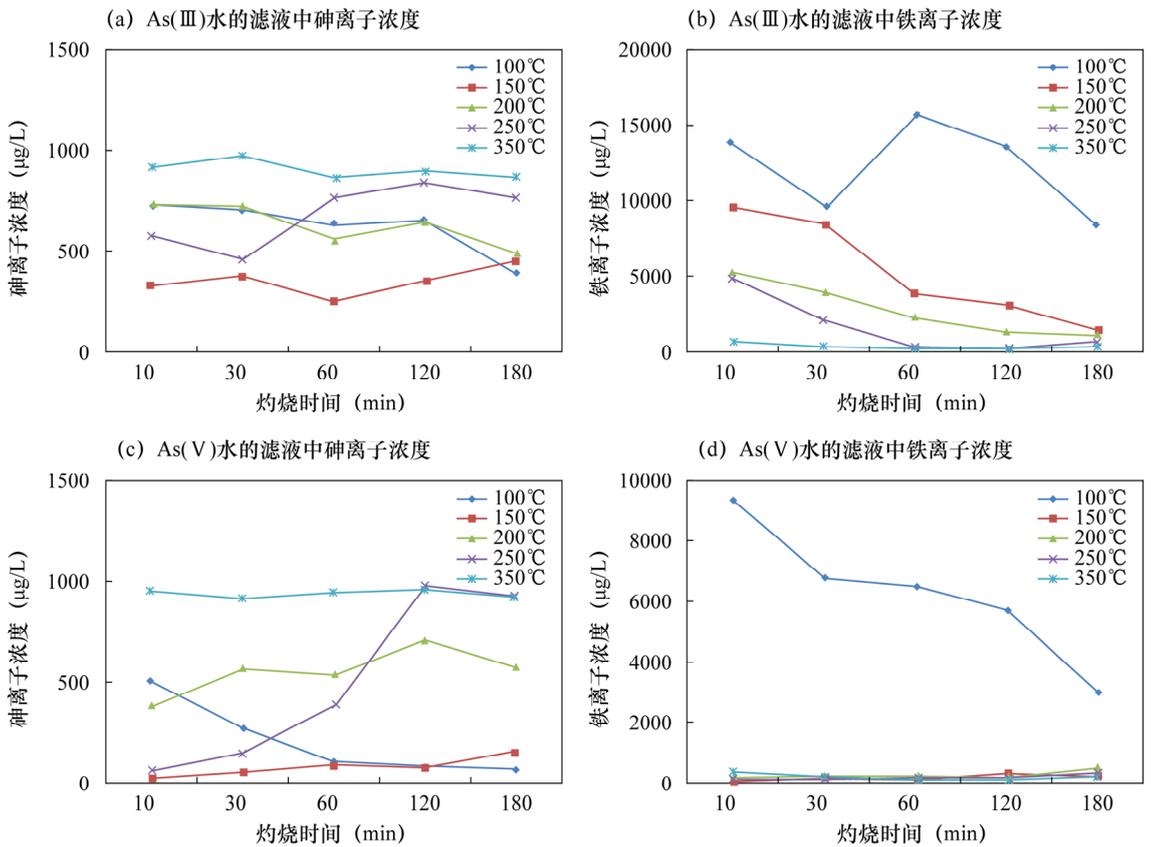


图 2 0.5 mol/L 盐酸改性磁铁矿处理砷溶液后溶液中砷浓度和铁浓度

Fig. 2 Concentrations of arsenic and iron in the solution of arsenic solution treated with 0.5 mol/L hydrochloric acid modified magnetite

对于 As(III) 工作液,在 100°C 和 200°C 两个灼烧温度下在不同灼烧时间处理的磁铁矿,去除 As(III) 效果具有完全相同的趋势,灼烧时间越长,去除 As(III) 效果越好,用 0.5 mol/L 盐酸浸泡后,控温 100°C 或 200°C 灼烧 180 min 的磁铁矿加入 1000 $\mu\text{g/L}$ 的 As(III) 溶液中,48 h 后溶液中 As(III) 浓度下降到 400 ~ 500 $\mu\text{g/L}$;灼烧温度提高到 250°C 和 350°C 时,不同灼烧时间的磁铁矿加入 1000 $\mu\text{g/L}$ 的 As(III) 溶液中,48 h 后溶液中 As(III) 浓度下降反而不多,去除 As(III) 能力降低;灼烧温度为 150°C 时,不同灼烧时间处理的磁铁矿,去除 As(III) 效果均优于其他处理,其中 0.5 mol/L 盐酸浸泡后,控温 150°C 灼烧 60 min 的磁铁矿加入 1000 $\mu\text{g/L}$ 的 As(III) 溶液中,48 h 后溶液中 As(III) 浓度下降到 250 $\mu\text{g/L}$ 。在条件变化范围内,高温灼烧且灼烧时间越长处理的改性磁铁矿,加入 As(III) 溶液中振荡 48 h 后,铁溶出浓度越低,较低的铁溶出浓度为 300 $\mu\text{g/L}$,反之铁溶出浓度越高,最高达 14000 $\mu\text{g/L}$ 。

灼烧温度为 100°C 下在不同灼烧时间处理的磁铁矿,去除 As(V) 效果的趋势是时间越长,去除

As(V) 效果越好。将 0.5 mol/L 盐酸浸泡后,控温 100°C 灼烧不同时长的磁铁矿加入 1000 $\mu\text{g/L}$ 的 As(V) 溶液中,48 h 后溶液中 As(V) 浓度下降到 500、300、100、90、70 $\mu\text{g/L}$ 。溶液中铁浓度为 9300、6700、6500、5800、3000 $\mu\text{g/L}$ 。可以认为,0.5 mol/L 盐酸浸泡后产生一定量的低分子类铁盐,100°C 下灼烧,灼烧时间越长,低分子铁盐在磁铁矿表面结合紧密,溶出少,同时磁铁矿比表面或内部结构产生改变,吸附 As(V) 能力增强。灼烧温度为 150°C 下不同灼烧时间处理的磁铁矿,去除 As(V) 效果的趋势是时间越长,去除 As(V) 效果呈减弱趋势,经 0.5 mol/L 盐酸浸泡后,控温 150°C 灼烧不同时长的磁铁矿中加入 1000 $\mu\text{g/L}$ 的 As(V) 溶液中,48 h 后溶液中 As(V) 浓度下降到了 20、50、90、70、160 $\mu\text{g/L}$,溶液中铁浓度为 50、150、100、300、220 $\mu\text{g/L}$ 。可以认为,0.5 mol/L 盐酸浸泡产生一定量的低分子类铁盐,150°C 下的实验灼烧时间内,低分子铁盐在磁铁矿表面结合基本稳定,同时,磁铁矿比表面或内部结构变化使得吸附 As(V) 能力增强。继续提高灼烧温度处理的磁铁矿,去除 As(V) 效果开始降低;灼烧温度越高,去除

As(V)能力急剧下降,而溶液中铁浓度基本稳定在200~300 μg/L。本研究认为,在200℃、250℃、350℃下灼烧,在实验灼烧时间内,低分子铁盐在磁铁矿表面或内部可能形成烧结,占据部分空位中心,造成磁铁矿去除As(V)能力降低。

2.2.3 经1 mol/L 盐酸改性后磁铁矿除砷结果

将盐酸酸化浓度提高至更高的1.0 mol/L,在同样的温度控制和同样的灼烧时间变化下,处理后的磁铁矿加入As(III)、As(V)工作溶液中,除砷结果如图3所示。

对于As(III)工作液,将1.0 mol/L 盐酸浸泡后,控温100℃灼烧不同时长的磁铁矿加入1000 μg/L的As(III)溶液中,48 h后溶液中As(III)浓度仅仅下降到400~600 μg/L,溶液中铁浓度在20000 μg/L左右;控温150℃和200℃灼烧不同时长的磁铁矿加入1000 μg/L的As(III)溶液中,48 h后溶液中As(III)浓度仅仅下降到200~600 μg/L,溶液中铁浓度在1000~20000 μg/L的宽范围区间;控温250℃灼烧不同时长的磁铁矿加入1000 μg/L的As(III)溶液中,48 h后溶液中As(III)浓度仅仅下

降到400~750 μg/L,溶液中铁浓度在250~13000 μg/L范围;控温350℃灼烧不同时长的磁铁矿加入1000 μg/L的As(III)溶液中,48 h后溶液中As(III)浓度范围为750~950 μg/L,溶液中铁浓度范围为150~500 μg/L。可见,用1.0 mol/L 盐酸浸泡磁铁矿产生更多的低分子铁盐,但去除As(III)能力不高。对于As(V)工作液,将1.0 mol/L 盐酸浸泡后,控温100℃灼烧不同时长的磁铁矿加入1000 μg/L的As(V)溶液中,48 h后溶液中As(V)浓度下降到100~700 μg/L,溶液中铁浓度在10000~40000 μg/L范围内;控温150℃和200℃灼烧不同时长的磁铁矿加入1000 μg/L的As(V)溶液中,48 h后溶液中As(V)浓度下降到20~150 μg/L,溶液中铁浓度在300~15000 μg/L范围;控温250℃和350℃灼烧不同时长的磁铁矿加入1000 μg/L的As(V)溶液中,48 h后溶液中As(V)浓度增大,溶液中铁浓度降低。这与去除As(III)的趋势相同,As(V)的吸附优于As(III)。

2.3 优选高效改性方法

将上述不同改性条件实验结果进行对比,结果

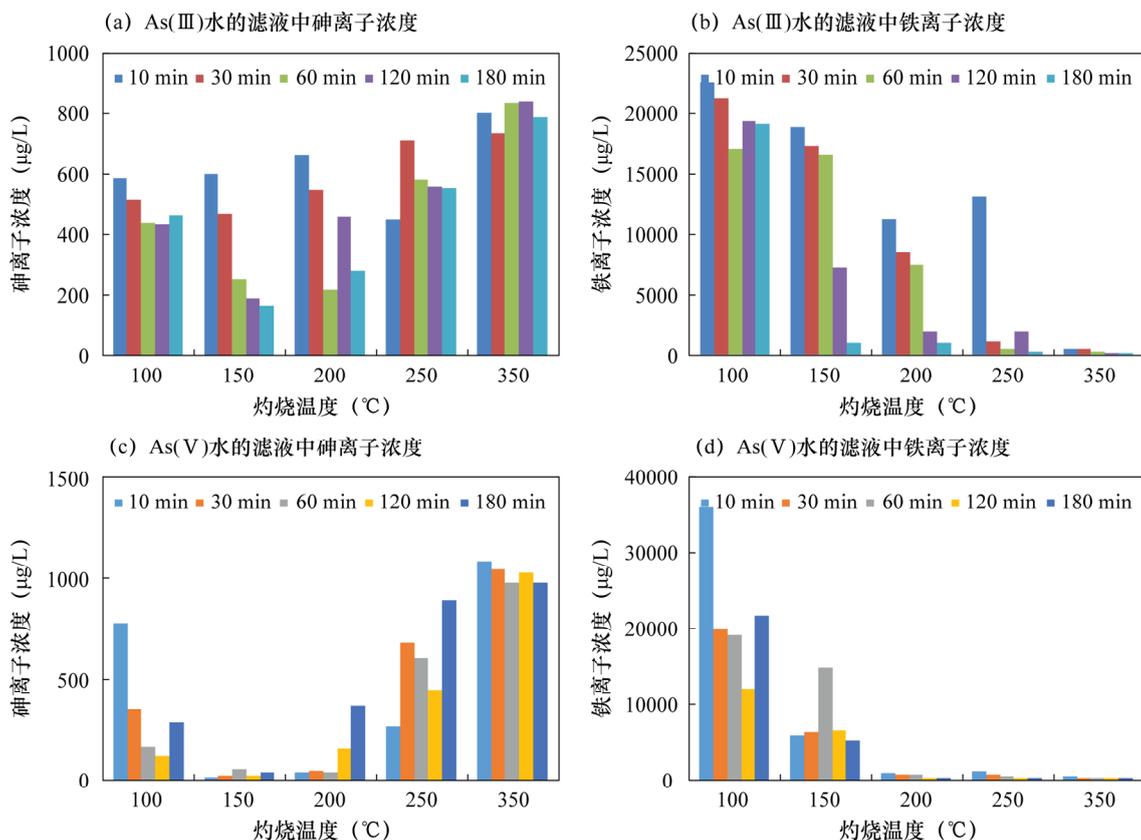


图3 1.0 mol/L 盐酸改性磁铁矿处理砷溶液后溶液中砷浓度和铁浓度

Fig. 3 Concentrations of arsenic and iron in the solution of arsenic solution treated with 1.0 mol/L hydrochloric acid modified magnetite

见表 2,可以看出碱改性方法基本对砷的去除没有效果,而盐酸的改性条件中:0.1 mol/L 盐酸浸泡后的磁铁矿除砷效果也不佳;0.5 mol/L 盐酸浸泡后的磁铁矿除砷效果明显增强,其中浸泡后 150℃ 灼烧 10 min 的改性磁铁矿对 As(V) 去除率达 98.1%;As(III) 去除率达 66.9%,虽然在浸泡后 150℃ 灼烧 60 min 的改性磁铁矿对 As(III) 去除率达 75.3%,但对 As(V) 去除率只有 90.7%;1 mol/L 盐酸浸泡后 150℃ 灼烧 10 min 的改性磁铁矿除砷效果对 As(V) 去除率达 98.4%,但对 As(III) 去除率只有 39.7%。根据以上实验结果,综合考虑:改性方法简便,实验条件需求低,除砷率高。可以优选出在水体除砷中表现优秀的改性方法:将磁铁矿由 0.5 mol/L 盐酸浸泡 48 h 后在 150℃ 下灼烧 10 min。该方法达到预期目标。

表 2 不同条件处理磁铁矿对含砷水的砷去除率

Table 2 Removal rate of As-containing water treated with modified magnetite

改性条件	水体中砷的去除率 (%)	
	As(III)	As(V)
不同浓度碱处理后, 150℃ 灼烧 10 min 磁铁矿	0	0
0.1 mol/L 盐酸处理后, 150℃ 灼烧 10 min 磁铁矿	13.2	18.6
0.5 mol/L 盐酸处理后, 150℃ 灼烧 10 min 磁铁矿	66.9	98.1
1.0 mol/L 盐酸处理后, 150℃ 灼烧 10 min 磁铁矿	39.7	98.4

2.4 改性磁铁矿与相关材料的吸附性能对比

目前,利用铁矿处理废水中 As 的方法,其效果比较好的有天然磁铁矿和改性菱铁矿。对比三种材料的吸附容量结果见表 3,可以看出改性后的磁铁矿效果明显优于单一研磨处理,改性磁铁矿的除砷吸附容量与改性菱铁矿相近,但改性方法更简便易行,便于工程化利用,为该吸附剂的进一步推广应用提供了良好的条件。

3 结论

对天然磁铁矿,采用不同碱化、酸化改性后,控制不同灼烧温度和不同灼烧时间进行改性。将不同改性条件后的改性天然磁铁矿分别应用于高浓度 As(III) 溶液和 As(V) 溶液,对比除砷能力和铁溶出程度。研究表明,经 0.5 mol/L 盐酸处理后 150℃ 灼烧 10 min 的改性磁铁矿对 As(V) 去除率达

98.1%,As(III) 去除率达 66.9%,具有较好的除 As 吸附效果,且铁溶出量低。与已有文献对比显示,本研究的吸附剂改性方法简便,吸附容量大,可以作为一种非常好的高效廉价除砷材料,可用于高砷地下水中 As 的处理。另外,根据文献相关研究,可进一步对本吸附剂的室内吸附柱实验及现场小规模除砷装置处理天然高砷水的实验进行研究,使得该吸附剂达到实际应用目的。

表 3 不同种铁矿对 As 的吸附容量比较

Table 3 Comparison of adsorption capacity of As with various iron ore

吸附剂	改性方法	As(III) 吸附容量 (μg/g)	As(V) 吸附容量 (μg/g)	参考文献
天然磁铁矿	研磨取 200 目粉末	769	416	[22]
改性天然磁铁矿	0.5 mol/L 盐酸浸泡 48 h 后在 150℃ 下灼烧 10 min	987	1012	本文
改性菱铁矿	研磨 150 目后与黏合剂和去离子水混合,用注射器挤压条状,然后放入马弗炉中灼烧活化,取出后切割成所需粒径	1039	1026	[21]

4 参考文献

- [1] 陈保卫,Chris L X. 中国关于砷的研究进展[J]. 环境化学,2011,30(11):1936-1943.
Chen B W, Chris L X. Recent progress in arsenic research in China[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(11):1936-1943.
- [2] 张玉玺,向小平,张英,等. 云南阳宗海砷的分布与来源[J]. 环境科学,2012,33(11):3768-3777.
Zhang Y X, Xiang X P, Zhang Y, et al. Distribution and sources of arsenic in Yangzonghai Lake, China[J]. Environmental Science, 2012, 33(11):3768-3777.
- [3] 张楠,韦朝阳,杨林生. 淡水湖泊生态系统中砷的赋存与转化行为研究进展[J]. 生态学报,2013,33(2):337-347.
Zhang N, Wei C Y, Yang L S. Advance in research on the occurrence and transformation of arsenic in the freshwater lake ecosystem[J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, 33(2):337-347.
- [4] 郑红,梁树平,曹燕飞,等. 赤泥与 13X 沸石混合使用去除废水中砷[J]. 岩矿测试,2006,25(3):239-242.
Zheng H, Liang S P, Cao Y F, et al. Dearsenication effects of 13X zeolite mixed with red mud[J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(3):239-242.

- [5] Sun H J, Rathinasabapathi B, Wu B, et al. Arsenic and selenium toxicity and their interactive effects in humans [J]. *Environment International*, 2014, 69 (4): 148 - 158.
- [6] 贾永锋, 郭华明. 高砷地下水研究的热点及发展趋势 [J]. *地球科学进展*, 2013, 28(1): 51 - 61.
Jia Y F, Guo H M. Hot topics and trends in the study of high arsenic groundwater [J]. *Advances in Earth Science*, 2013, 28(1): 51 - 61.
- [7] 杨芬, 朱晓东, 韦朝阳. 陆地水环境中砷的迁移转化 [J]. *生物学杂志*, 2015, 34(5): 1448 - 1455.
Yang F, Zhu X D, Wei C Y. A overview on the process and mechanism of arsenic transformation and transportation in aquatic environment [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2015, 34(5): 1448 - 1455.
- [8] 吴万富, 徐艳, 史德强, 等. 我国河流湖泊砷污染现状及除砷技术研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(6): 190 - 197.
Wu W F, Xu Y, Shi D Q, et al. The arsenic pollution status of the rivers and lakes in China and the research progress on arsenic removal techniques [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(6): 190 - 197.
- [9] Baig S A, Sheng T, Hu Y, et al. Arsenic removal from natural water using low cost granulated adsorbents: A review [J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2015, 43(1): 13 - 26.
- [10] Sears M E, Kerr K J, Bray R I. Arsenic, cadmium, lead, and mercury in sweat: A systematic review [J]. *Journal of Environmental & Public Health*, 2012, doi: 10. 1155/2012/184745.
- [11] Leiva E D, Rúmila C D P, Vargas I T, et al. Natural attenuation process *via* microbial oxidation of arsenic in a high Andean watershed [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 466 - 467(1): 490 - 502.
- [12] 席北斗, 王晓伟, 霍守亮, 等. 纳滤膜技术在地下水除砷应用中的研究进展 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(2): 353 - 360.
Xi B D, Wang X W, Huo S L, et al. Investigation progress of arsenic removal from groundwater by nanofiltration membrane technology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(2): 353 - 360.
- [13] Bordoloi S, Nath S K, Gogoi S, et al. Arsenic and iron removal from groundwater by oxidation coagulation at optimized pH: Laboratory and field studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260C(1): 618 - 626.
- [14] Klerk R J D, Jia Y, Daenzer R, et al. Continuous circuit coprecipitation of arsenic (V) with ferric iron by lime neutralization: Process parameter effects on arsenic removal and precipitate quality [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 111 - 112(1): 65 - 72.
- [15] Abejón A, Garea A, Irabien A. Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption [J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 144: 46 - 53.
- [16] Guo H, Wen D, Liu Z, et al. A review of high arsenic groundwater in Mainland and Taiwan, China: Distribution, characteristics and geochemical processes [J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 41(1): 196 - 217.
- [17] Guo H M, Stüben D, Berner Z. Adsorption of arsenic (III) and arsenic (V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 315(1): 47 - 53.
- [18] Guo H, Ren Y, Liu Q, et al. Enhancement of arsenic adsorption during mineral transformation from siderite to goethite: Mechanism and application [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 1009 - 1016.
- [19] Zhang G, Liu H, Qu J, et al. Arsenate uptake and arsenite simultaneous sorption and oxidation by Fe-Mn binary oxides: Influence of Mn/Fe ratio, pH, Ca^{2+} , and humic acid [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2012, 366(1): 141 - 146.
- [20] 赵凯, 郭华明, 李媛, 等. 天然菱铁矿改性及强化除砷研究 [J]. *环境科学*, 2012, 33(2): 459 - 468.
Zhao K, Guo H M, Li Y, et al. Modification of natural siderite and enhanced adsorption of arsenic [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(2): 459 - 468.
- [21] Tuna A Ö A, Özdemir E, Simsek E B, et al. Optimization of process parameters for removal of arsenic using activated carbon-based iron-containing adsorbents by response surface methodology [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2013, 224(9): 1685 - 1699.
- [22] 刘春华, 郭华明, 郑伟, 等. 天然磁铁矿吸附-电感耦合等离子体质谱测定砷 [J]. *分析化学*, 2011, 39(1): 115 - 119.
Liu C H, Guo H M, Zheng W, et al. Natural magnetite solid phase extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of arsenic in water [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(1): 115 - 119.
- [23] Giménez J, Martínez M, De P J, et al. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3): 575 - 580.
- [24] Pokhrel D, Viraraghavan T. Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass [J]. *Water Research*, 2006, 40(3): 549 - 552.

Chemical Modification of Natural Magnetite and Its Application in Arsenic Removal from a Water Environment

WU Kun-ming^{1,2}, GUO Hua-ming^{1,3*}, WEI Chao-jun²

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;
2. College of Biological Science and Engineering, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China;
3. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Highlights:

- The arsenic removal performance of magnetite modified by different methods was compared.
- The natural magnetite was modified by simple chemical method.
- The modified natural magnetite greatly improved its arsenic removal performance.
- A practically usable arsenic adsorbent for controlling high arsenic water was provided.

Abstract: Iron oxides and their complex oxides such as siderite and ferrihydrite have high surface charge and specific surface area, which have strong binding capacity and affinity for arsenite and arsenate under specific conditions. Natural magnetite, mainly consisting of Fe_3O_4 , has low activity itself, and is not efficient for direct treatment of high arsenic water. Reported in this paper, natural magnetite is modified by acidification, alkalization, and calcined at different temperatures for different periods, in order to enhance arsenic removal from water. Experimental results show that the modified magnetite acidified in 0.5 mol/L hydrochloric acid and calcined at 150°C for 10 min, has high removal efficiencies for both As(III) and As(V). Removal efficiency was 98% for As(V), whereas the removal efficiency was 75% for As(III) with concentration decreases from 1000 $\mu\text{g/L}$ to 250 $\mu\text{g/L}$ (in Fig. 2). The modified natural magnetite has stronger adsorption capacity for As than natural magnetite, and is identical to other modified iron minerals. In addition, the modification method is simple and convenient. Therefore, the modified natural magnetite would be a potential adsorbent for controlling arsenic content in high arsenic water.

Key words: natural magnetite; chemical modification; water environment; arsenic adsorption

