

负载型纳米铁吸附剂去除饮用水中 As(V) 的研究

朱慧杰^{1,2}, 贾永锋^{1*}, 姚淑华^{1,2}, 吴星^{1,2}, 王淑莹^{1,2}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:以活性炭为载体制备了一种负载型纳米铁吸附剂。纳米铁在活性炭孔内为针状, 其直径为 30 ~ 500 nm, 长度为 1 000 ~ 3 000 nm, 载量 $m(\text{Fe})/m(\text{炭})$ 为 82.1 mg/g。用 1.5 g/L 该吸附剂对 pH 6.5、 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、2 mg/L 的 As(V) 进行吸附, 其去除率为 99.5%, 在平衡浓度 1.0 mg/L 时, 该吸附剂对 As(V) 的吸附容量为 15.4 mg/g。吸附速度较快, 12 h 可达 91.4%, 72 h 达到吸附平衡。吸附过程可由孔内扩散模型较好地说明。除 PO_4^{3-} 、 SiO_4^{2-} 外其它常见阴阳离子均对 As(V) 的去除影响不大。吸附剂可以用 0.1 mol/L NaOH 溶液再生, 再生效率较高。实验室初步实验数据表明, 该吸附剂对饮用水砷去除具有较好的应用前景。

关键词: 负载型纳米铁; As(V) ; 吸附; 饮用水

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)12-3562-06

Removal of Arsenate from Drinking Water by Activated Carbon Supported Nano Zero-Valent Iron

ZHU Hui-jie^{1,2}, JIA Yong-feng¹, YAO Shu-hua^{1,2}, WU Xing^{1,2}, WANG Shu-ying^{1,2}

(1. Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A new adsorbent, activated carbon impregnated with nano zero-valent iron was prepared, which size of the needle-shaped iron particles in the pores of carbon was (30-500) nm \times (1 000-3 000) nm and approximately 8.2% of iron was loaded onto it. The arsenate removal percentage was 99.5% by 1.5 g/L NZVI/AC in the 2 mg/L arsenic solution at pH 6.5 and $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. The adsorption capacity was about 15.4 mg/g when equilibrium concentration was 1.0 mg/L. Kinetics revealed that uptake of arsenate ion by NZVI/AC was 91.4% in the first 12 h and equilibrium time was about 72 h. The intraparticle diffusion model was applied to study the mechanics of arsenate in the activated carbon. The presence of phosphate and silicate could significantly decrease arsenate removal while the effects of the other anions and cations on the arsenic removal were neglectable. NZVI/AC can be effectively regenerated when elution is done with 0.1 mol/L NaOH solution. Our results suggest that NZVI/AC is a suitable candidate for drinking water treatment due to its high reactivity.

Key words: supported nano zero-valent iron on activated carbon (NZVI/AC); As(V) ; adsorption; drinking water

砷是高毒元素, 是水体中优先控制的污染物之一^[1]。世界卫生组织 (WHO) 已将饮用水中砷的允许量下调为 10 $\mu\text{g/L}$, 因此水中砷的污染及其去除方法受到广泛关注^[2-6]。纳米铁因其尺度小, 表面效应大、吸附能力强等优点而在含砷水处理中受到重视^[7]。但粉末状的纳米铁颗粒细微, 在水中易失活和凝聚, 难以回收和重复利用, 而且处理后需要固液分离而增加成本。如果将纳米铁负载于氧化铝、氧化硅、沸石和活性炭等载体上, 制成所需形状的颗粒, 这样不但可以保持纳米材料的固有特性又可以增强其稳定性, 提高回收率, 还适用于反应器操作^[8]。

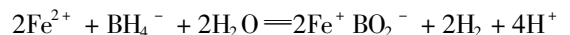
本试验利用活性炭为载体, 负载并还原 Fe^{2+} 制备了负载型零价纳米铁吸附剂, 并研究了其对水中五价砷的吸附性能。

1 材料与方法

1.1 负载型纳米铁吸附剂的制备

负载型纳米铁的制备采用无氧操作, 由高纯氮

气作保护。将活性炭和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于少量水中, 氮气保护下浸泡一定时间后, 再加入乙醇和水, 并加入少量一定比例的分散剂。将 KBH_4 碱性溶液缓慢滴加至上述溶液中, 在剧烈搅拌下反应一定时间, 反应方程式为^[9]:



反应完成后, 再搅拌一定时间, 洗涤数次, 烘干保存备用。

1.2 吸附剂表面特性的表征

用扫描电镜 (Hitachi S23500N) 观察吸附剂的外观形貌并测定元素组成; 用比表面仪 (ASAP2000 型, Micromeritics Co) 测定其比表面积和孔容、孔径等参数。

1.3 静态吸附实验

用砷酸钠 (Na_2HAsO_4) 配制成 1 000 mg/L 储备

收稿日期: 2009-01-07; 修订日期: 2009-03-16

基金项目: 中国科学院“引进国外杰出人才”项目

作者简介: 朱慧杰 (1972 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: zhuhuijie@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: yongfeng.jia@iae.ac.cn

液,使用时根据需要逐级稀释.本研究所用试剂均为分析纯,实验中所用水为去离子水,经硼氢化钾还原氢化-原子荧光法测定,无砷检出.

吸附实验在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, $\text{pH}(6.5 \pm 0.2)$ 下进行,在转速为 150 r/min 的振荡器中平衡 72 h,吸附剂用量为 1.5 g/L. 吸附等温线实验是在一系列各盛有 100 mL 含 As(V) 浓度为 2.0 mg/L 水样及 0.005 0 ~ 0.600 g 吸附剂的玻璃瓶中进行,吸附完毕,取样,过 0.45 μm 醋酸纤维膜后分析溶液中的总砷浓度(因碱性环境下有铁离子检出). 吸附速率实验是在 500 mL 的含 2 mg/L As(V) 溶液中加入 0.75 g 吸附剂,每隔一定时间取样. 考察 pH 对吸附的影响时,把 0.15 g 吸附剂加入 100 mL 的 2 mg/L As(V) 水样中,用 HCl 或 NaOH 调至所需酸度. 考察无机阴离子的影响时,溶液中干扰阴离子(所加盐分别为 Na_2SO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2SiO_4 、 Na_2CO_3 、 MgCl_2 和 CaCl_2) 物质的量浓度分别为 As(V) 2 mg/L 浓度的 10 倍. 脱附实验用 100 mL 的 0.1 mol/L NaOH 溶液解吸已达吸附平衡的吸附剂 12 h 得出.

预实验中发现活性炭(1.5 g/L)对 As(V) 的去除效率可以忽略,该吸附剂在强酸和碱性溶液中有铁离子检出,但在 $\text{pH}(6.5 \pm 0.2)$ 时无铁离子检出. 以下不再给出.

1.4 砷的分析方法

采用硼氢化钾还原氢化-原子荧光法测定(北京科创海光 AFS-2202E).

2 结果与讨论

2.1 负载型纳米铁吸附剂的表征

图 1 为所制负载型纳米铁吸附剂在电子扫描电镜下的微观形貌. 可以观察到活性炭内部有纳米铁出现. 纳米铁呈针状,直径为 30 ~ 500 nm,长度为 1 000 ~ 2 000 nm,绝大多数直径 < 100 nm. 炭表面部分所负载的铁部分发生了氧化,这是因为纳米铁的活性很高易被氧化. Kanel 等^[10]制备纳米铁去除地下水中砷的时候也发现高达 81% 的铁被氧化. 检测结果表明,负载纳米铁后的活性炭比表面积由 821.7 m^2/g 下降为 69.4 m^2/g ,平均孔径由 4.52 nm 减小到 2.20 nm,这也证实了活性炭内部孔隙间包含有纳米铁. 以上说明活性炭在铁盐溶液中浸泡时,部分 Fe^{2+} 进入了炭的内部并稍后原位被还原.

负载型纳米铁吸附剂的载铁量最高为 91.4 mg/g,但实验表明此时对 As(V) 的去除率反而没有铁负载量 82.1 mg/g 时的高,这与通常认为铁的

量越多,砷的去除率越高的规律相矛盾. 一般来说,铁的量越大,可吸附砷的位点就越多. 活性炭表面的铁一般都能吸附砷,但对于孔隙内的铁来说,如果活性炭表面负载铁量太大,就会阻碍砷进入到活性炭内部与纳米铁结合. 所以,并非活性炭的载铁量越大,砷的去除效果就越好^[11].

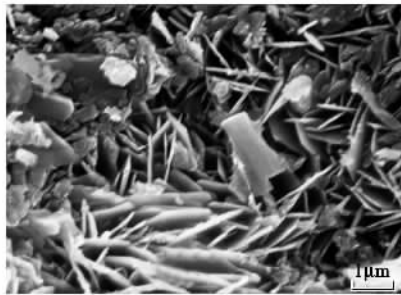


图 1 负载型纳米铁吸附剂的电子显微镜扫描图($\times 20\,000$)
Fig.1 SEM image of the activated carbon supported nanoscale zero-valent iron

2.2 负载型纳米铁吸附剂对 As(V) 的吸附速率

从图 2 中可以看出,在前 12 h 内吸附速度较快. 在 6 h 内,As(V) 的去除率为 66.3%,9 h 时达到了 82.1%,12 h 为 91.4%,24 h 达 94.3%,36 h 是 98.2%,72 h 为 99.5%. 对 As(V) 的吸附可分为 2 个阶段:即开始的快反应和随后的慢反应阶段. 在最初的 12 h 内吸附速度较快,几乎所有的砷快速吸附于易达到的吸附位,此时吸附速率很快;随着时间延长,表层吸附位逐渐减少,此时 As(V) 经通道向孔内扩散,因前一阶段形成的化合物可能堵塞通道,所以此阶段吸附速率比第一阶段慢. Oke 等^[12]利用未经处理的鸡蛋壳去除水中的 As(V) 时也观察到了类似的现象. Qin 等^[13]认为前一个阶段吸附质快速扩散

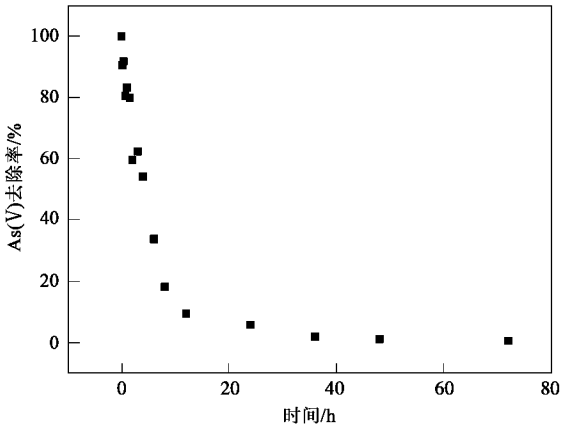


图 2 As(V) 吸附速率
Fig.2 As(V) adsorption kinetics

到吸附剂微粒表面,然后吸附质在吸附剂微粒内部扩散,故第二阶段的速率较慢.Kula 等^[14]也在利用活性炭吸附 Cd 时得到相同的结论.

本研究尝试用 Boyd 孔内扩散模型处理从开始到吸附平衡的不同时间段的吸附率 α 与时间 t 的关系^[15,16]:

$$\alpha = q_t/q_e = k_{psd} t^{0.5}$$
$$=(6/R) \times (D_{Boyd}/\pi)^{0.5} \cdot t^{0.5} \quad (1)$$

式中, q_t 、 q_e 分别为 t 时间和平衡时的吸附量(mg/g); k_{psd} 为内扩散参数($\text{min}^{-0.5}$); R 为近似球形颗粒的平均粒径(cm); D_{Boyd} 为 Boyd 方法得到吸附质粒子的表观内扩散系数.

从图 3 也可以看出,吸附可以明显分为 2 个阶段. 吸附前期(0 ~ 720 min)和吸附后期(720 ~ 4 320 min) 2 个阶段的线性相关系数(R^2)分别为 0.956 和 0.900. 吸附前期速率较快可能是因为 As(V) 主要吸附在活性炭中较大孔内的纳米铁形成的吸附位点,后期的吸附速率较慢则是较大孔内的纳米铁所形成的吸附位点被占据,此时 As(V) 主要吸附在较小孔内的纳米铁所形成的吸附位点,但较小孔易被堵塞,所以吸附速率较慢. 除孔扩散外,该吸附过程也涉及到单质铁的腐蚀以及 As(V) 在腐蚀及层间的扩散和吸附.

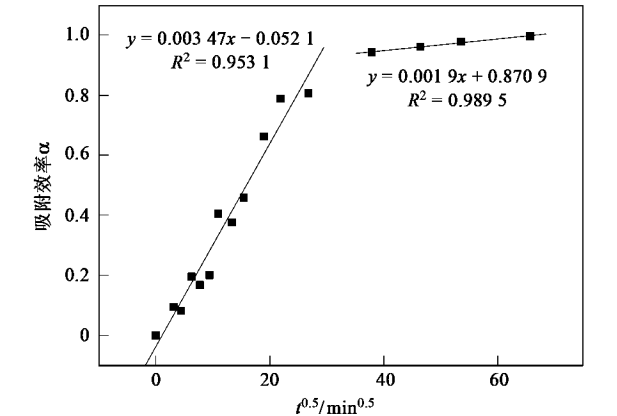


图 3 As(V) 孔内吸附 Boyd 模型

Fig.3 Boyd model of As(V) intraparticle adsorption

2.3 吸附等温曲线

图 4 是负载型纳米铁吸附剂对 As(V) 的吸附等温线.可以看出,吸附剂 As(V) 的吸附量随平衡溶液中 As(V) 浓度的增加而快速上升,即使低平衡浓度条件(0.05 mg/L),其吸附量都在 6.5 mg/g 以上;在较高平衡浓度条件(1.0 mg/L)下,该吸附剂对 As(V) 的吸附容量为 15.4 mg/g,远远高于以涂铁砂

的吸附容量 0.043 mg/g^[17].也高于未负载纳米铁的吸附容量 3.5 mg/g^[7].

吸附等温线能反映不同平衡浓度下吸附剂的吸附量,且通过模型拟合能得到吸附剂对污染物的最大吸附量.通常用 Langmuir 方程来描述吸附等温线,其表达式为:

$$q = q_m c_e k_L / (1 + k_L c_e) \quad (2)$$

$$1/q = (1/q_m k_L) (1/c_e) + 1/q_m \quad (3)$$

式中, k_L 是 Langmuir 方程吸附强度系数, c_e 表示吸附平衡时溶液浓度(mg/L), q 为吸附平衡时与 c_e 对应的吸附量(mg/g), q_m 为最大吸附量(mg/g).用 Langmuir 方程对上述吸附过程进行拟合,从拟合得到的结果可以看出,该方程能较好地拟合负载型纳米铁对 As(V) 的吸附过程($R^2 = 0.9801$), q_m 为 18.6 mg/g, k_L 为 0.0098.

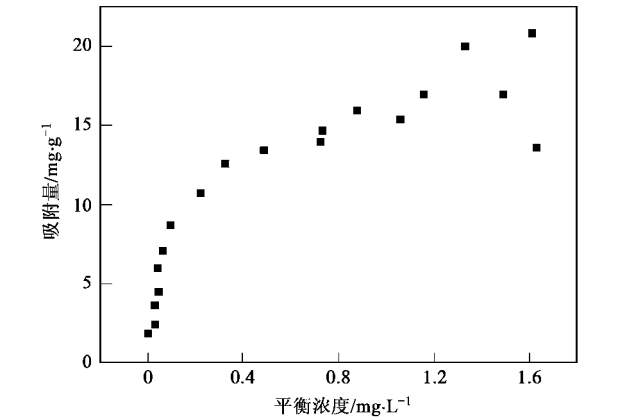


图 4 As(V) 吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of As(V) by NZVI/AC

2.4 水质条件对负载型纳米铁吸附 As(V) 性能的影响

2.4.1 pH 对去除 As(V) 性能的影响

pH 对负载型纳米铁吸附剂去除 As(V) 的影响如图 5 所示.即使在 As(V) 为 2 mg/L 的初始浓度下, pH 中性附近吸附剂对 As(V) 的去除率依然超过 60%. As(V) 的去除率随体系 pH 升高而降低.实验条件下,当 pH 从 4 升高到 11 时,吸附剂 As(V) 的去除率从 88.1%(pH = 4)持续下降至 20.7%(pH = 11). 吸附剂吸附 As(V) 的最佳 pH 范围为 4 ~ 5. As(V) 的形态受 pH 值影响很大,砷酸根离子在不同的 pH 范围对应的主要化学形态如下: H_3AsO_4 (pH 0 ~ 2), H_2AsO_4^- (pH 3 ~ 6), HAsO_4^{2-} (pH 7 ~ 11), AsO_4^{3-} (pH 12 ~ 14). 当 pH 显弱酸性时, As(V) 以 H_2AsO_4^- 形态为主,更容易被负载型纳米铁吸附剂

的铁的腐蚀产物吸附.当 pH 升高时,溶液中负电荷数高的砷离子形态(HAsO_4^{2-} 和 AsO_4^{3-})也相应增加.同时,体系 pH 升高使吸附剂表面负电荷增加,它们之间的静电斥力将导致 As(V) 难于被吸附剂表面吸附.这一研究结果与文献报道相符^[4,7,11].

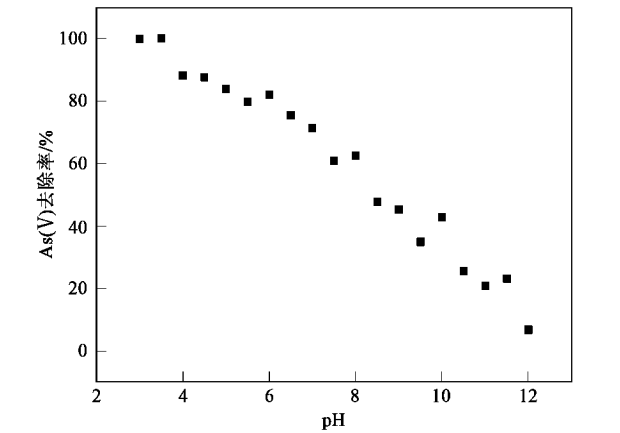


图5 pH对As(V)去除率的影响
Fig.5 Effect of pH on As(V) removal

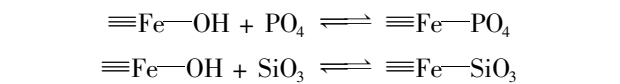
2.4.2 离子强度和共存离子对负载型纳米铁吸附剂去除As(V)的影响

在离子强度分别为 0、0.01、0.1 mol/L(用 NaCl 调节),As(V) 初始质量浓度为 2 mg/L,温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,分别在 pH 3.5、6.5 和 9.5 下,吸附平衡时间为 72 h 时,考察离子强度对 As(V) 吸附的影响.结果表明离子强度在 0~0.1 mol/L 范围对 As(V) 的吸附不明显,说明该吸附剂对砷的吸附为专性吸附,文献^[16,17]的研究结论与此一致.

分别在 pH 为 3.5、6.5 和 9.5 时考察常见共存离子对 As(V) 去除的影响时(见图 6),发现 H_2PO_4^- 与 SiO_3^{2-} 离子的存在无论是在 pH 为 3.5、6.5 还是 9.5 都可明显降低该吸附剂的除砷效率.在 pH 为 3.5、6.5 和 9.5 时, H_2PO_4^- 对 As(V) 的去除效率分别降低了 15.6%、21.8% 和 36.6%, SiO_3^{2-} 对 As(V) 的去除效率分别降低了 1.6%、32.9% 和 36.8%,这是由于 H_2PO_4^- 与 SiO_3^{2-} 与(亚)砷酸根结构相似,可以与铁(氢)氧化物表面羟基或水合基进行配位交换而进入双电子层的 stem 层内形成内层络合物,发生专性吸附,从而与 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 、 H_3AsO_4 在纳米铁腐蚀生成的铁氧化物/氢氧化物表面产生了竞争性吸附^[4].本实验中 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 对砷的去除影响不大,这与其结构和砷酸根差异较大有关,但也有文献报道高浓度的 SO_4^{2-} 可以促进零价铁对砷的去

除^[18].常见的阳离子如 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等对砷的去除影响也不大.

吸附 As(V) 主要以内配位为主,反应模型为:
$$\equiv\text{Fe}-\text{OH} + \text{AsO}_4 \rightleftharpoons \equiv\text{Fe}-\text{AsO}_4$$
$$\text{PO}_4^{3-} \text{ 和 } \text{SiO}_3^{2-} \text{ 因其与砷酸根结构相似,可与 } \beta\text{-羟基氧化铁表面以内配位方式结合,竞争吸附位点,}$$
反应模型如下:



在不同 pH 时即使同一种共存离子对 As(V) 的去除影响也不相同,这是因为不同 pH 时 As(V) 的存在形式不一样,同时这也与上述 pH 对 As(V) 吸附的影响相一致.其它常见阴阳离子对 As(V) 的去除率影响不大^[19].

SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 对砷的去除影响不大,这与其结构和砷酸根差异较大有关.常见的阳离子如 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等对砷的去除影响也不大.

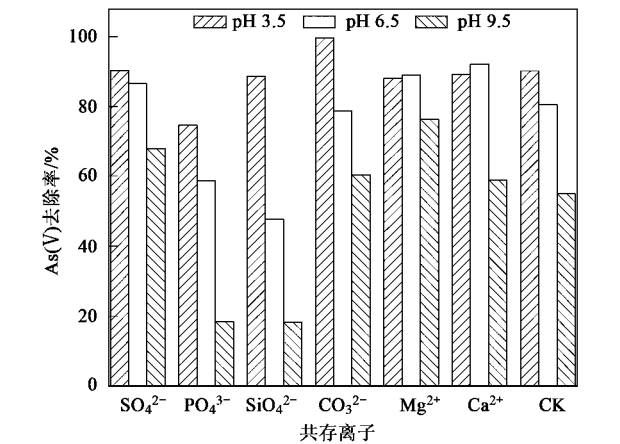


图6 共存离子对As(V)去除率的影响
Fig.6 Effect of co-existing ions on As(V) removal

2.5 负载型纳米铁吸附剂的再生

将已达吸附平衡的负载型纳米铁吸附剂用 0.1 mol/L NaOH 溶液洗脱再生 8 次,As(V) 的平均去除率随着吸附剂的再生次数没有明显的衰减(见图 7).每次的 As(V) 去除率都在 92.1% 与 95.5% 之间.再生洗脱后,没有观察到吸附剂的破损,表明吸附剂具有良好的耐磨性和机械强度.洗脱再生实验表明吸附剂的吸附性能稳定,具有良好的洗脱再生性能.

2.6 负载型纳米铁吸附剂除砷机制

本实验制备的吸附剂由载体活性炭和纳米铁构成.实验发现,用量为 1.5g/L 的活性炭对砷的去除

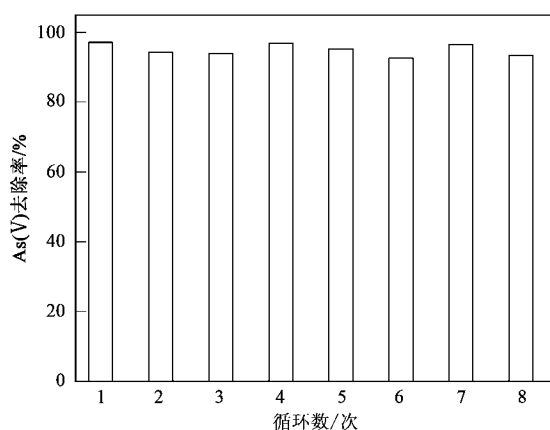


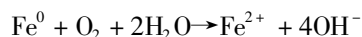
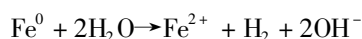
图7 吸附剂再生效率与除砷效率的关系

Fig.7 Relation between removal percentage of As(V) and sequence of recycle

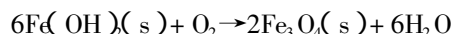
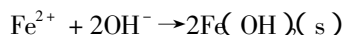
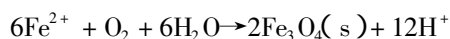
效率很低,所负载的铁对砷的去除起主要作用.吸附剂进入到含砷溶液后,纳米铁会与水及水中溶解的微量氧进行反应,发生腐蚀^[7,20-22].根据文献^[23]利用 EXAFS 研究得出的结果,纳米铁首先生成中间产物亚铁(水合)氧化物,继而生成铁的(水合)氧化物,其最终产物可能包含有纤铁矿(γ -FeOOH)、磁铁矿(Fe_3O_4)、磁赤铁矿(γ - Fe_2O_3)等,纳米铁表面经过上述一系列多相复杂反应,最终形成了对砷具有较强吸附能力的多种水合氧化物.

上述反应可表述如下^[20].

(1) 单质铁与水或溶解氧反应生成 Fe^{2+} :



(2) Fe^{2+} 受溶液的 pH 以及氧化还原电位等因素的影响进一步转化为铁的(水合)氧化物:



一般认为,砷酸根在水合氧化铁表面以双齿双核螯合物形成吸附^[16,20,21],最近也有研究表明,在中性至弱碱性介质中,砷酸根是以双齿螯合形式吸附在水合氧化铁表面,但在弱酸性介质中形成无定形砷酸铁表面沉淀($\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)^[5].

3 结论

(1) 负载型纳米铁吸附剂对砷的吸附为专性吸附,活性炭较小孔道易被堵塞而导致吸附后期的速

率减小,在饮用水常见的中性环境附近,该吸附剂仍对 As(V) 表现出较高的吸附容量以及较好的去除效果.

(2) 天然水环境中常见的阴、阳离子中,磷酸根、硅酸根对吸附除 As(V) 效果有不同程度的抑制作用,其余常见离子对其影响不大.

(3) 经过多次再生,该吸附剂机械性能稳定,除砷效率没有明显衰减,将负载型纳米铁吸附剂应用于饮用水中 As(V) 的去除,具有一定的应用前景.

参考文献:

- [1] Raven K P, Jain A, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes[J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**: 344-349.
- [2] Zhang Y, Yang M, Dou X M, et al. Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent: role of surface properties[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 7246-7253.
- [3] Zhang G S, Qu J H, Liu H J, et al. Removal mechanism of As(V) by a novel Fe-Mn binary oxide Adsorbent: oxidation and sorption[J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 4613-4619.
- [4] Guo X, Chen F. Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 6808-6818.
- [5] Jia Y, Xu L, Fang Z, et al. Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite[J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 3248-3253.
- [6] Jia Y, Xu L, Wang X, et al. Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2007, **71**: 1643-1654.
- [7] Kanel S R, Greneche J M, Choi H. Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material[J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 2045-2050.
- [8] 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]. J Hazard Mater, 2007, **148**: 671-678.
- [9] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs[J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 2154-2156.
- [10] Kanel S R, Manning B, Charlet L, et al. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 1291-1298.
- [11] Gu Z M, Fang J, Deng B L. Preparation and evaluation of GAC-Based iron-containing adsorbents for arsenic removal[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 3833-3843.
- [12] Oke I A, Olarinoye N O, Adewusi S R A. Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell[J]. Adsorption, 2008, **14**: 73-83.
- [13] Qin F, Wen B, Shan X, et al. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat[J]. Environ Pollut, 2006, **144**: 669-680.
- [14] Kula I, Uğurlu M, Karaoğlu H, et al. Adsorption of Cd(II) ions from

aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation[J]. Bioresour Technol 2008 **99** :492-501.

[15] Waychunas G A ,Davis J A ,Fuller C C. Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite and crystalline FeOOH :Re evaluation of EXAFS results and topological factors in predicting sorbate geometry ,and evidence for monodentate complexes[J]. Geochim Cosmochim Acta , 1995 **59** :3655-3661.

[16] Waychunas G A ,Rea B A ,Fuller C C ,*et al.* Surface chemistry of ferrihydrite Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate[J]. Geochim Cosmochim Acta ,1993 **57** : 2251-2269.

[17] Lo S L ,Jeng T H ,Lai C H. Characteristics and adsorption properties of an iron coated sand[J]. Water Sci Technol ,1997 **35** :63-70.

[18] 陈春宁 ,石林 ,刘金香 ,等 .水中竞争性阴离子对 Fe⁰ 除砷效率的影响研究[J].南华大学学报(自然科学版) 2006 **20** :51-54.

[19] Su C ,Puls R W. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron : effects of phosphate ,silicate ,carbonate ,borate ,sulfate ,chromate , molybdate and nitrate relative to chloride[J]. Environ Sci Technol , 2001 **35** :4562-4568.

[20] Mondal P ,Majumder C B ,Mohanty B. Effects of adsorbent dose ,its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic , iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbor[J]. J Hazard Mater 2008 **150** :695-702.

[21] Ponder S M ,Darab J C ,Mallouk T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported ,nanoscale zerovalent iron [J]. Environ Sci Technol 2000 **34** :2564-2569.

[22] Fuller C C ,Davis J A ,Waychunas G A. Surface chemistry of ferrihydrite : Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation[J]. Geochim Cosmochim Acta ,1993 **57** :2271-2282.

[23] Manning B A ,Hunt M L ,Amrhein C ,*et al.* Arsenic(III) and arsenic (V) reactions with zerovalent iron corrosion products[J]. Environ Sci Technol 2002 **36** :5455-5461.