

文章编号: 0254 - 5357(2013)05 - 0759 - 08

纳米锌去除水体中 As(Ⅲ) 吸附动力学和影响因素

黄园英¹, 袁欣¹, 王倩², 罗松光¹, 刘晓端¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: As(Ⅲ) 毒性高, 易迁移, 且是厌氧条件下地下水中主要存在形式。纳米铁颗粒在含砷水体处理中受到广泛关注, 而锌具有比铁更低的氧化还原电位且更易保存, 被认为是用于氯代有机化合物还原的最佳金属, 但有关纳米锌用于水体中砷的研究很少。本文研究了纳米锌吸附 As(Ⅲ) 的反应动力学性质和吸附 As(Ⅲ) 的主要影响因素。通过应用准一级动力学、准二级动力学和粒内扩散三种模型对吸附过程进行模拟, 结果显示纳米锌吸附 As(Ⅲ) 的过程更符合二级反应动力学模型, 速率常数 k_2 为 0.18 g/(mg·min), 吸附量为 0.47 mg/g, 且去除机理以化学吸附为主。批实验结果表明, 纳米锌对 As(Ⅲ) 吸附最佳条件为: 振荡时间 120 min, 纳米锌投加量 2.5 g/L, pH 值 2~7。在最佳实验条件下, 纳米锌对起始浓度为 0.565 mg/L As(Ⅲ) 和 0.568 mg/L As(V) 进行吸附试验, As(Ⅲ) 和 As(V) 的去除率均能达到 99.5% 以上, 表明纳米锌对 As(Ⅲ) 和 As(V) 都有很好的去除效果, 可作为处理水体中砷的吸附材料之一。以纳米锌作为吸附材料与传统方法相比, 并不需要将 As(Ⅲ) 预氧化成 As(V), 在实际应用中可简化水处理程序, 节约处理成本。

关键词: 纳米锌; As(Ⅲ); 吸附; 动力学; 影响因素

中图分类号: TB383; O614.241; O613.63

文献标识码: A

含砷地下水是全世界共同关注的重要环境问题^[1], 长期暴露在浓度高于 0.1 mg/L 砷的环境中, 将引起神经紊乱, 皮肤病、肝癌和肺癌等疾病^[2-6]。在自然水体中, 砷主要以三价砷 As(Ⅲ) 和五价砷 As(V) 形式存在。在含砷地下水中, 96% 的砷都为 As(Ⅲ), 且 As(Ⅲ) 毒性为 As(V) 的 60 倍。大多数国家对饮用水含砷量都有严格界定, 中国、美国和欧盟已将饮用水中砷的含量标准限定为世界卫生组织建议的 0.01 mg/L, 最新饮用水标准更是强化了饮用水脱砷工作。

饮用水中砷的去除方法有很多, 比较常用的有铁的化学沉淀法^[7-9]、吸附法^[10-11]、离子交换法^[12]、膜分离法^[13-14]、反渗透法^[15] 和生物法^[16] 等。其中吸附法因对于低浓度的污染物去除具有效率高、操作简便、操作成本低和吸附剂可以再生等优点而成为饮用水除砷的首选方法。常用的吸附剂有生物材料^[17]、活性炭^[18]、沸石^[19]、金属氧化物/氢氧化

物^[20-22]。砷的吸附量与所用吸附剂的表面积有关, 吸附剂表面积越大, 吸附能力越强。同时, 吸附量与吸附条件(如溶液 pH 值、温度、吸附时间和砷起始浓度等)有关。虽然吸附法能够除砷, 并且可以获得较满意的效果, 但也存在许多尚待解决的问题, 如大多数吸附剂只能有效地吸附 As(V), 却对 As(Ⅲ) 不能有效地脱除^[23]。因此, 对 As(Ⅲ) 的处理须先将其进行预氧化, 这样就使得处理除砷工艺变得复杂。目前因为铁价格低廉且无毒, 所以以铁元素为主要吸附成分的吸附剂开发研制和应用得到了国内外广泛关注, 其中纳米铁(包括零价铁、氧化铁和磁铁矿颗粒等)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广泛重视^[24-26]。锌的氧化还原电位(-0.76 V)比铁的氧化还原电位(-0.44 V)更低, 而且更容易保存, 纳米锌不仅可作为还原剂, 还可作为催化剂, 通常用于氯代烃脱氯反应、汽车尾气处理、环境保护等^[27-28]。

收稿日期: 2012-05-13; 接受日期: 2012-06-10

资助项目: 国土资源部公益性行业科研专项(200911015-05); 中国地质大调查项目——污染土壤和水体的环境控制与地球化学修复技术(1212011120286); 国家地质实验测试中心基本科研业务费项目(201012CSJ02)

作者简介: 黄园英, 博士, 副研究员, 研究方向为水污染控制与治理技术。E-mail: yuanyinghuang304@163.com。

相对于零价金属铁而言,零价金属锌对氯代烷烃、烯烃和炔烃都具有很高的反应活性^[29-31]。但由于Zn(II)释放到水体中对环境可能造成污染,所以其应用研究没有纳米铁深入。目前有关纳米锌用于水体中重金属治理方面研究还很少,用于去除As的研究尚未见报道。

本文通过批实验方式,考察纳米锌对As(III)的去除效果及其反应动力学性质,并探讨了纳米锌对As去除效果的主要影响因素(包括振荡时间、纳米锌投加量、反应液起始pH、As价态等),研究结果有助于更好地了解纳米锌对水体中砷的吸附效果及探讨今后场地应用的可能性。

1 纳米锌材料及基本性质

本实验使用的纳米材料购自深圳尊业纳米有限公司。对纳米锌进行了微观形貌分析(扫描电镜型号为S4800,日本),图1为放大1万倍的扫描电镜图(由北京理化分析测试中心提供)。图1显示纳米锌主要为表面光滑的球状,平均粒径为100 nm,通过氮气吸附法测得纳米锌颗粒的BET比表面积为30 m²/g(比表面与孔隙度分析仪型号为Autosorb-1,美国)。因纳米锌具有尺寸小、比表面积高的特点,可用作吸附As的材料。

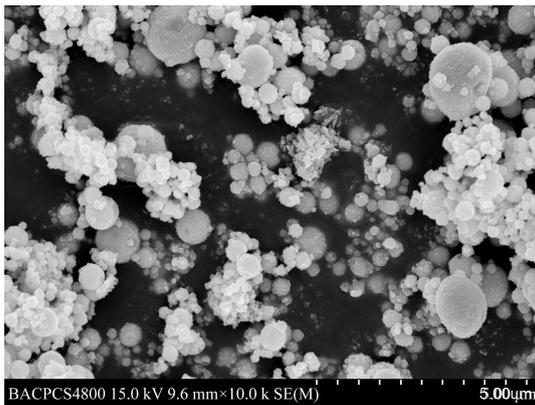


图1 纳米锌的SEM图(放大1万倍)

Fig. 1 SEM image for nanoscale zinc powder

2 吸附实验和砷的测定

2.1 仪器和主要试剂

SA-10型砷形态分析仪(北京吉天仪器有限公司)。

SHA-B型数显水浴恒温振荡器(江苏金坛市荣华仪器制造有限公司),DHG-9070A型干燥箱

(上海一恒科技有限公司),C-MAG HS10型磁力搅拌器(德国IKA公司),TGL-16C离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1000 mg/L的As(III)和As(V)标准溶液:购自国家标准物质研究中心。

所用的化学试剂为分析纯,购自北京化学试剂公司,并没有经过进一步净化处理。

去离子水用于样品的稀释定容。

玻璃器皿在使用前都用30%硝酸浸泡24 h,然后用去离子水反复冲洗干净。

2.2 As(III)和As(V)的测定及质量控制

砷形态As(III)和As(V)及其浓度采用砷形态分析仪进行测定,仪器所用的流动相和还原剂每天新配,校准曲线每天通过同样的方法进行校准。该仪器As(III)和As(V)方法检出限分别为2 μg/L和8 μg/L,低于世界卫生组织建议的饮用水标准(0.01 mg/L),因此该仪器完全能够满足实验对灵敏度的要求。

2.3 纳米锌的吸附实验

为了研究纳米锌对As(III)吸附动力学性质,将1.25 g/L纳米锌投加到200 mL起始浓度为0.565 mg/L As(III)溶液中,反应瓶为250 mL硼酸玻璃瓶,将每个反应瓶瓶盖拧紧后放入(20 ± 1) °C水浴中振荡,振荡速率为100 r/min,同时在另一反应瓶中不加入纳米锌颗粒做平行实验(即为控制样),分别在0、10、20、30、60、90、120、240 min取上层清液,经过0.45 μm滤膜过滤后,利用砷形态分析仪测定样品中As(III)浓度。控制样中As(III)的质量分数变化范围为98% ~ 102%,这是由于反应瓶差异和测试误差引起的,反应瓶和瓶盖对As(III)吸附可不予考虑。

3 吸附动力学理论模型

通过吸附动力学可以判断反应途径(如化学吸附还是物理吸附)和吸附反应机理(表面吸附还是粒内扩散)。动力学常数可以预测目标污染物的去除速率。下面介绍准一级动力学、准二级动力学和粒内扩散模型公式,为本实验动力学讨论提供理论依据。

离子吸附量 q_t (每克吸附剂吸附重金属离子质量,单位mg/g)可根据质量守恒来测定,计算公式如下:

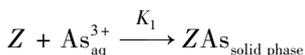
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式(1)中, C_0 和 C_t 分别为As(Ⅲ)在0和 t 时刻的浓度(mg/L), m 为纳米锌的质量(g), V 为反应液体积(L)。

两种动力学模型(准一级和准二级)参数可通过吸附实验数据作纳米锌吸附动力学曲线的斜率和截距计算获得^[32-33]。

3.1 准一级反应动力学

准一级反应动力学方程式用来描述发生在固体-液体界面之间的吸附^[32]。假设一个As(Ⅲ)占据一个纳米锌吸附位。



此处 Z 代表纳米锌表面没有被占据的吸附位, k_1 为准一级反应动力学速率常数(min^{-1}),该常数能够通过准一级反应方程获得,方程式见公式(2)^[34]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

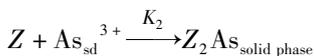
式(2)中, q_e 和 q_t 分别为As(Ⅲ)在吸附达到平衡和 t 时刻的吸附量(mg/g), k_1 为准一级反应动力学速率常数(min^{-1})。通过积分和边界条件(当 $t=0$ 时, $q_t=0$, $t=t$ 时, $q_e=q_t$)由式(2)可推导出式(3):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

一级反应动力学认为吸附位被占据的速率与没有被占据位的数量是成正比关系。 k_1 和 q_e 可以通过作 $\ln(q_e - q_t)$ 与时间 t 的线性关系图的斜率和截距计算得到。

3.2 准二级反应动力学

准二级反应动力学速率被用来分析发生在溶液体系化学吸附动力学过程^[33,35]。假设一个As(Ⅲ)占据两个纳米锌吸附位,通过化学键(包括共价键或离子键)作用发生化学吸附。



吸附速率方程如下式:

$$\frac{d(Z)_t}{dt} = k[(Z)_0 - (Z)_t]^2$$

$(Z)_0$ 和 $(Z)_t$ 分别为达到吸附平衡和 t 时刻吸附材料被占据的活性反应位数。而驱动力, $(q_e - q_t)$ 与可获得的活性反应位成正比关系,由此可推导出准二级反应速率线性方程表达式如下^[35]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

t/q_t 与 t 呈线性关系。式(4)中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和达到吸附平衡时纳米锌吸附As(Ⅲ)的吸附量(单位mg/g);当 $t \rightarrow 0$ 时, $k_2 q_e^2$ 为起始的吸附速率。

3.3 粒内扩散模型

粒内扩散方程见式(5):

$$q_t = k_{\text{id}} t^{0.5} + t^{0.5} \quad (5)$$

式(5)中, q_t 为 t 时刻纳米锌吸附As(Ⅲ)的吸附量(mg/g), k_{id} 为粒内扩散的速率[mg/(g·min)],如果 $q_t - t^{0.5}$ 曲线为直线则表示该吸附过程可适用于粒内扩散模型。 k_{id} 和 c 可通过斜率和截距计算得到。

4 结果与讨论

为了研究反应时间对纳米锌吸附As(Ⅲ)的影响,利用0.25 g纳米锌,对起始浓度为0.565 mg/L,体积为200 mL的As(Ⅲ)进行吸附实验,于(20 ± 1)℃水浴中振荡,振荡速率为100 r/min,每隔一定时间间隔取样,并迅速用0.45 μm滤膜过滤,过滤后上层清液用于As(Ⅲ)浓度测定。为了评价As(Ⅲ)吸附动力学性质,本研究应用三种不同的动力学模型进行讨论:准一级反应动力学、准二级反应动力学和粒内扩散模型。

根据一级反应动力学模型,绘制 $\ln(q_e - q_t) - t$ 曲线(见图2),得出该反应条件下纳米锌对As(Ⅲ)的一级反应动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = -0.0404t - 0.9032 \quad (6)$$

由式(6)回归方程,可获得准一级反应速率常数 $k_1 = 0.0404 \text{ min}^{-1}$,相关系数 $R_1^2 = 0.9562$,从 R_1^2 来看并不是一个很满意的结果,另外由式(6)计算得到的 q_e 与实验测得的 q_e (见表1)误差为-11%,因此认为纳米锌对As(Ⅲ)的吸附过程并不适合准一级反应动力学模型。

根据二级反应动力学模型,绘制 $t/q_t - t$ 曲线(见图3),得出该反应条件下纳米锌对As(Ⅲ)的二级反应动力学方程:

$$t/q_t = 2.1063t + 24.797 \quad (7)$$

由式(7)获得二级反应速率常数 $k_2 = 0.18 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$,相关系数 $R_2^2 = 0.9991$,高于准一级反应动力学的相关系数 $R_1^2(0.9562)$,而且由式(7)计算得到的 q_e 与实验测得的 q_e (见表1)误差为4%,因此认为纳米锌对As(Ⅲ)的吸附过程更适合二级反应动力学模型,同时说明纳米锌对As(Ⅲ)的吸附是通过化学吸附作用吸附在纳米锌表面。其他的一些研究者也得到了类似的结论^[36-37]。

根据粒内扩散模型,绘制 $q_t - t^{0.5}$ 曲线(见图4),可以获得对应的方程:

$$q_t = 0.0375t^{0.5} + 0.0827 \quad (8)$$

粒内扩散速率常数 k_{id} 和 c 可由式(8)斜率和截距获得,见表1。然而相关系数 R_3^2 (0.8866) 并不好,而且 c 值与实验测定值存在很大偏差,所以认为粒内

扩散不是控制反应速率的唯一因素。

从三种模型数据来看,认为二级反应动力学模型更适用于描述纳米锌对 As(III) 的吸附过程。

表1 在20℃时三种动力学模型参数

Table 1 Parameters of three kinetic models at 20℃

q_e 实验值 (mg/g)	一级动力学模型			二级动力学模型			粒内扩散模型		
	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R_1^2	k_2 mg/(g·min)	q_e (mg/g)	R_2^2	k_{id} mg/(g·min)	c (mg/g)	R_3^2
0.45	0.0404	0.40	0.9562	0.1849	0.47	0.9991	0.0375	0.0827	0.8866

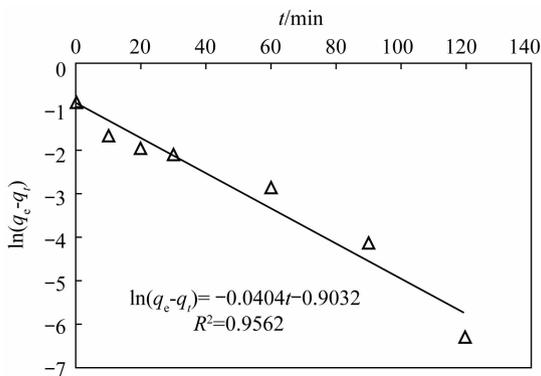


图2 纳米锌吸附 As(III) 的准一级反应回归曲线

Fig. 2 Pseudo first-order kinetic model fitting for As(III) adsorption onto nanoscale zinc

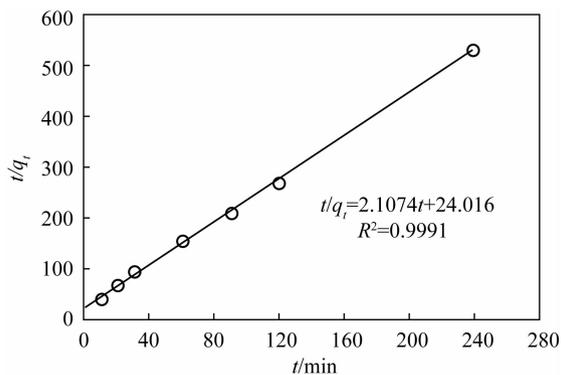


图3 纳米锌吸附 As(III) 的准二级反应回归曲线

Fig. 3 Pseudo second-order kinetic model fitting for As(III) adsorption onto nanoscale zinc

4.2 影响因素

4.2.1 振荡时间

通常,振荡时间将影响污染物去除率。一般在达到吸附平衡之前,随着反应时间延长,振荡时间越长,去除率是逐渐增加的,但达到吸附平衡后,延长反应时间,吸附率基本保持稳定,因此需要通过实验

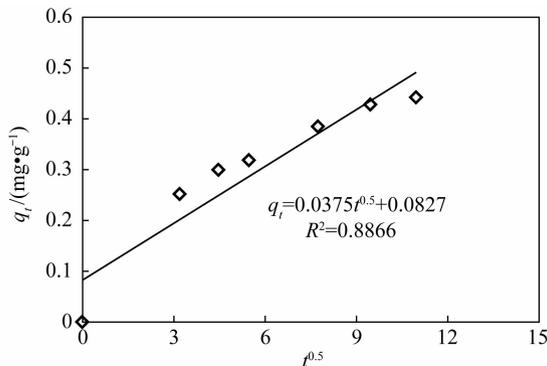


图4 纳米锌对 As(III) 吸附时粒内扩散模型

Fig. 4 Intraparticle diffusion model fitting for As(III) adsorption onto nanoscale zinc

确定达到吸附平衡时间。

振荡时间对纳米锌去除砷效果影响如图5所示。图5表明反应刚开始,水溶液中 As(III) 吸附速率非常高,这是由于此时吸附位都是空缺的,As(III) 很容易进入到这些吸附位中。在10 min时,As(III) 去除率为55.8%;90 min后测得水溶液中 As(III) 浓度0.029 mg/L,去除率达94%;振荡120 min后,纳米锌对于砷的去除率增加很少,因此认为砷的吸附主要发生在前120 min,并将120 min作为纳米锌吸附As(III) 达到平衡时间,为了确保有足够的反应时间,本吸附实验结束时间为240 min。在达到吸附平衡之前,振荡时间越长,吸附量越大,也就是去除率越高。

4.2.3 纳米锌投加量

纳米锌作为反应材料,其表面的反应点对反应速率有直接影响,纳米锌质量和表面状况(如反应位的数量、表面积浓度、表面氧化膜等)在反应系统中起重要作用。本实验通过改变参加反应材料的质量来研究纳米锌对去除 As(III) 的影响。四个反应瓶中纳米锌投加量浓度分别为1.25、2.5、5.0和10.0 g/L,其他基准条件相同,结果见图6。

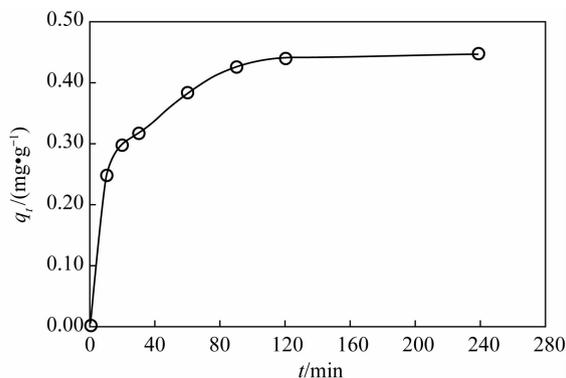


图5 反应时间对吸附As(III)影响

Fig. 5 Effect of shaking time on As(III) uptake by nanoscale zinc particles

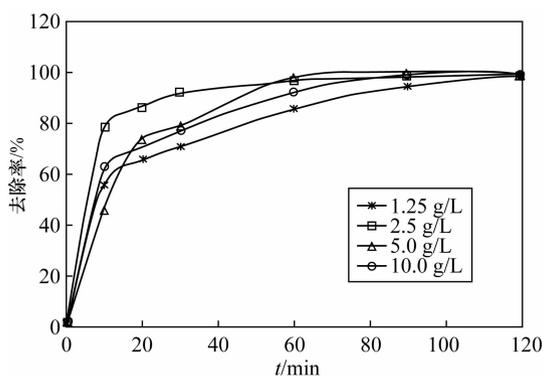


图6 投加量对吸附As(III)影响

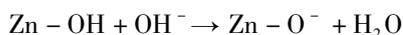
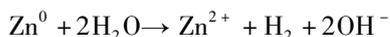
Fig. 6 The effect of adsorbent dosage on adsorption of As(III)

由图6可知,在10 min时,1.25 g/L纳米锌对As(III)的去除率为46%,而2.5 g/L纳米锌对As(III)的去除率为80%。在投加量为1.25~2.5 g/L范围内,As(III)的去除率随纳米锌投加量增加而增大,这是因为随着投加量增加,能够提供更多的表面反应活性位,但并不是随着投加量增加,反应速率持续增加,因为实验结果显示当投加量增加至10 g/L时,As(III)去除速率不但没有增加,反而略有下降,因此纳米锌吸附As(III)最佳投加量为2.5 g/L。

4.2.4 反应液起始pH

pH是衡量吸附剂表面特征的一个重要因素,因此考察pH范围对砷去除效果影响程度是非常必要的。实验前,分别用1 mol/L盐酸和NaOH来调节反应液起始pH值,其他条件不变。图7为起始溶液pH分别为2、7和12时,纳米锌对As(III)吸附速率影响,在实验结束时,即反应90 min,pH=2和pH=7两个体系As(III)去除率达到95%以上,而pH=12体系仅为12.7%,远低于酸性和中性体系。虽

然吸附剂与被吸附物质间的离子间吸引力是主要的反应机理。被吸附物质通过扩散作用进入到吸附剂内部也是影响吸附能力的一种因素。当pH<9.2时,As(III)以不带电荷的 $H_3AsO_3^0$ 形式存在;当pH>9.2时,As(III)存在形式为带负电的 $H_2AsO_3^-$ ^[38];当pH在2~7范围内,不带电荷的 $H_3AsO_3^0$ 阻止了吸附或沉淀作用降低,因此As(III)吸附量随pH变化不大。当pH=12时,As(III)存在形式为带负电的 $H_2AsO_3^-$,然而纳米锌在碱性条件下,生成的产物是带负电的Zn(II)-O⁻,反应式如下^[39]:



在碱性条件下,在带负电的吸附剂Zn(II)-O⁻和 $H_2AsO_3^-$ 之间存在排斥力,导致了吸附能力迅速下降。

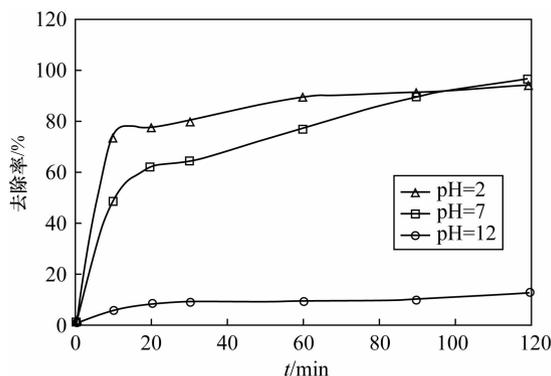


图7 pH对As(III)吸附影响

Fig. 7 The effect of pH on As(III) adsorption

4.2.5 纳米锌对As(III)与As(V)吸附效果

在选定的优化实验条件下,即反应液体积200 mL,固液比1.25 g/L,反应液起始pH=7,反应结束时间为120 min,分别对起始浓度0.565 mg/L As(III)和0.568 mg/L As(V)进行吸附试验,考察纳米锌对As(III)与As(V)去除效果,结果见图8。

由图8可见,在反应10 min时,纳米锌对As(III)和As(V)去除率分别为78%和95%,这可能是在反应刚开始纳米锌表面的反应活性位被迅速占据,吸附起主要作用。反应90 min时,反应液中As(III)和As(V)浓度分别为0.006 mg/L和0.009 mg/L,去除率都在98%以上,实验结束时,即反应120 min,纳米锌对As(III)和As(V)的去除率能达到99.5%以上,完全符合世界卫生组织建议的饮用水标准(<0.01 mg/L)。由此可认为,纳米锌对

As(III)和As(V)都有很好的去除效果,而且As(III)并不需要预先氧化成As(V)。与传统方法^[10-12,15]相比,纳米锌用于去除As(III)简化了水处理程序,节约处理成本。由图8还可知,在相似实验条件下,纳米锌对As(V)去除速率略快于As(III),这与前人的报道结论是一致的^[40-42]。

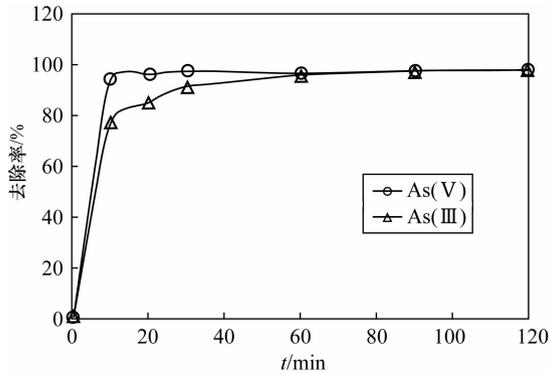


图8 纳米锌对As(III)和As(V)的吸附率

Fig. 8 The adsorption rate of As(III) and As(V) with nanoscale zinc

5 结语

本文对纳米锌对砷的吸附动力学进行了较深入的探讨,认为该吸附过程更符合准二级反应动力学模型,去除机理以化学吸附为主,通过改变各种实验参数获得了纳米锌吸附砷的最佳处理条件,这为今后纳米锌在处理水中砷方面应用提供了技术支撑。

本文首次提出了利用纳米锌去除水体中的As(III)和As(V),与传统方法相比,该技术并不需要As(III)预氧化的过程,在实际应用中简化了处理工艺,可节约处理成本。虽然纳米锌对砷的吸附能力比纳米铁弱一些^[25],但纳米锌比纳米铁更易保存,具有更多的实际应用价值。纳米锌能够作为处理水中砷的吸附材料之一,今后的工作应该加强纳米锌用于水污染处理方面的实际应用研究。

6 参考文献

- [1] Mohan D, Pittman Jr C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142: 1–53.
- [2] Nickson R, McArthur J, Burgess W, Ahmed K M, Ravenscroft P, Rahman M. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater [J]. *Nature*, 1998, 385: 338.
- [3] Watkims C D, de Groot P H. A perspective on the FOCUS Conference on Eastern regional ground water issues [J]. *Ground Water Management*, 1991, 7: 967–978.
- [4] Das D, Chatterjee A, Mandal B K, Samanta G, Chakraborti D, Chanda B. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: The biggest arsenic calamity in the world (Part 2). Arsenic concentration in drinking water, hair, nails, urine, skin-scale, and liver tissue (biopsy) of the affected people [J]. *Analyst*, 1995, 120: 917–924.
- [5] 肖唐付,洪冰,杨中华,杨帆. 砷的水地球化学及环境效应[J]. *地质科技情报*, 2001, 20(1): 71–76.
- [6] 庄金陵. 砷对世界地下水源的污染[J]. *矿产与地质*, 2003, 17(2): 177–178.
- [7] Hering J G, Chen P Y, Wilkie J A, Elimelech M. Arsenic removal from drinking water during coagulation [J]. *Journal of Environment Engineering*, 1997, 123(8): 800–807.
- [8] Borho M, Wilderer P. Optimized removal of arsenate (III) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step [J]. *Water Science Technology*, 1996, 34(9): 25–31.
- [9] 苑宝玲,李坤林,邓临莉,张之东. 多功能高铁酸盐去除饮用水中砷的研究[J]. *环境科学*, 2006, 27(2): 281–284.
- [10] Daus B, Wennrich R, Weiss H. Sorption materials for arsenic removal from water: A comparative study [J]. *Water Research*, 2004, 38: 2948–2954.
- [11] Boddu V M, Abburi K, Talbott J L, Smith E D, Haasch R. Removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent [J]. *Water Research*, 2008, 42: 633–642.
- [12] Jaeshin K, Benjamin M M. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal [J]. *Water Research*, 2004, 38: 2053–2062.
- [13] Sato Y, Kang M, Kamei T, Magara Y. Performance of nanofiltration for arsenic removal [J]. *Water Research*, 2002, 36: 3371–3377.
- [14] van der Bruggen B, Vandecasteele C. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: Overview of possible applications in the drinking water industry [J]. *Environment Pollution*, 2003, 122: 435–445.
- [15] Gholami M M, Mokhtari M A, Aameri A, Alizadeh F M R. Application of reverse osmosis technology for arsenic removal from drinking water [J]. *Desalination*, 2006, 200(1–3): 725–727.
- [16] Zouboulis A I, Katsoyiannis I A. Recent advances in the bioremediation of arsenic-contaminated groundwaters

- [J]. *Environment International*, 2005, 31: 213 – 219.
- [17] Al Rmalli S W, Harrington C F, Ayub M, Haris P I. A biomaterial based approach for arsenic removal from water [J]. *Journal Environment Monitoring*, 2005, 7: 279 – 282.
- [18] Mondal P, Majumder C B, Mohanty B. Removal of trivalent arsenic [As(Ⅲ)] from contaminated water by calcium chloride (CaCl₂)-impregnated rice husk carbon [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46: 2550 – 2557.
- [19] Li Z, Beachner R, McManama Z, Hanlie H. Sorption of arsenic by surfactant modified zeolite and kaolinite [J]. *Microporous Materials*, 2007, 105: 291 – 297.
- [20] Streat M, Hellgardt K, Newton N L R. Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment. Part 2. Adsorption studies [J]. *Process Safety Environmental Protection*, 2008, 86: 11 – 20.
- [21] Guo H, Stüben D, Berner Z. Adsorption of arsenic(Ⅲ) and arsenic(Ⅴ) from groundwater using natural siderite as the adsorbent [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2007, 315: 47 – 53.
- [22] 汪大翠,徐新华,宋爽. 工业废水中专项污染物处理手册[M]. 北京:化学工业出版社,2000: 66 – 79.
- [23] 杨杰,顾海红,赵浩,徐炎华. 含砷废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理,2003,23(6): 14 – 18.
- [24] 黄园英,秦臻,刘菲. 纳米铁去除饮用水中As(Ⅲ)和As(Ⅴ)[J]. 岩矿测试,2009,28(6): 529 – 534.
- [25] 黄园英,刘丹丹,刘菲. 纳米铁用于饮用水中As(Ⅲ)去除效果[J]. 生态环境学报,2009,18(1): 83 – 87.
- [26] 朱慧杰,贾永峰,吴星,王赫. 负载型纳米铁吸附剂去除饮用水中As(Ⅲ)的研究[J]. 环境科学,2009, 30(6): 1644 – 1648.
- [27] Boronina T N, Lagadic I, Sergeev G B, Klabunde K J. Activated and nonactivated forms of zinc powder; Reactivity toward chlorocarbons in water and AFM studies of surface morphologies [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32: 2614 – 2622.
- [28] Choia J H, Kim Y H. Reduction of 2,4,6-trichlorophenol with zero-valent zinc and catalyzed zinc [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166: 984 – 991.
- [29] Roberts A L, Totten L A, Arnold W A, Burris D R, Campbell T J. Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30: 2654 – 2659.
- [30] Arnold W A, Roberts A L. Pathways of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Zn(0) [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32: 3017 – 3025.
- [31] Fennelly J P, Roberts A L. Reaction of 1, 1, 1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32: 1980 – 1988.
- [32] Ho Y S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions [J]. *Scientometrics*, 2004, 59: 171 – 177.
- [33] Azizian S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2004, 276: 47 – 52.
- [34] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance [J]. *Kungliga Svenska Vetenskapssakademiens Handlingar*, 1898, 24(4): 1 – 39.
- [35] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136: 681 – 689.
- [36] Borah D, Satokawa S, Kato S, Kojima T. Sorption of As(Ⅴ) from aqueous solution using acid modified carbon black [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 1269 – 1277.
- [37] Ozdes D, Gundogdu A, Kemer B, Duran C, Senturk H B, Soylyak M. Removal of Pb(Ⅱ) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166: 1480 – 1487.
- [38] Reed B E, Vaughan R, Jiang L. As(Ⅲ), As(Ⅴ), Hg and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon [J]. *Journal of Environment Engineering*, 2000, 126: 869 – 873.
- [39] Mondal P, Balomajumder C, Mohanty B. A laboratory study for the treatment of arsenic, iron, and manganese bearing ground water using Fe³⁺ impregnated activated carbon; Effects of shaking time, pH and temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144: 420 – 426.
- [40] 杨力. 砷污染及含砷废水治理[J]. 有色金属加工, 1999(4): 27 – 29.
- [41] Pattanayak J, Mondal K, Mathew S, Lalvani S B. A paraelectric evaluation of the removal of As(Ⅴ) and As(Ⅲ) by carbon-based adsorbents [J]. *Carbon*, 2000, 38(4): 589 – 596.
- [42] Ning R Y. Arsefic removal by reverse osmosis [J]. *Desalination*, 2002, 143(3): 237 – 241.

Kinetics and Impact Factors for Nanoscale Zinc Adsorption of Arsenite from Water

HUANG Yuan-ying¹, YUAN Xin¹, WANG Qian², LUO Song-guang¹, LIU Xiao-duan¹

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing),
Beijing 100083, China)

Abstract: As(III) is a highly toxic, mobile, and predominant arsenic species in anoxic groundwater. The removal of arsenic in contaminated water by using nanoscale iron particles has received extensive attention. The reduction potential and storage of Zn is lower and easier than that of Fe. Therefore, Zn is considered to be the best choice for the reduction of chlorinated organic compounds. To our knowledge, there is little research on the reduction of arsenic with nanoscale zinc in water. The objectives of this study were to investigate kinetics and impact factors by batch experiments. Pseudo-first-order, second-order kinetics and the intraparticle diffusion model were applied to simulate the sorption process. The sorption process was best fitted by the pseudo-second-order kinetic with reaction rate constants (k_2) of 0.18 g/(mg · min). The adsorption capacity of nanoscale zinc for As(III) was 0.47 mg/g. Chemical adsorption is the main mechanism of As(III) removal by nanoscale zinc. The shaking time for optimum removal of As(III) has been noted as 120 min for nanoscale zinc. The adsorbent dose for nanoscale zinc is 2.5 g/L. Maximum removal of As(III) was observed in the pH range of 2–7. Over 99.5% As(III) and As(V) were removed within 120 min in an initial concentration of 0.565 g/L. These results suggest that nanoscale zinc particles can be used for treating As-affected groundwater that contains substantial As(III) without preoxidation of As(III) to As(V). In comparison with traditional methods, the removal of As(III) by nanoscale zinc is simple, inexpensive and has a high efficiency for application in water treatment facilities.

Key words: nanoscale zinc particles; As(III); adsorption; kinetics; impact factors