

物理参数如表 1 所示。

表 1 摇 α-AA 基本物理参数

项摇目	参摇数
比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	97.72
总孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0.586
平均孔大小/ Å	240.06

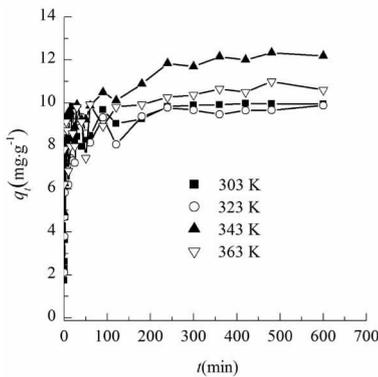


图 1 α-AA 对 As(III) 的吸附动力学曲线 (pH=4.6)

由图 1 可知,在 4 个地热水温下 As(III) 的吸附动力学曲线有相同趋势。随着反应时间的增大,吸附量首先急剧上升,随后缓慢上升至出现平台;瞬间吸附速率逐渐减小。吸附动力学曲线可分为 3 个阶段;第 1 阶段(反应时间 < 10min)斜率很大,吸附量急剧上升,在 10min 内约达到了总吸附量的 75%,表明该阶段是一个快速吸附过程;第 2 阶段(10~240min)斜率较小,吸附量随时间缓慢上升,本阶段约完成了总吸附量的 25%,这可能是由于吸附剂上活性反应位点已被充分利用或是发生了物理吸附;第 3 阶段(反应时间 > 240min)为一个平台,吸附达到平衡,吸附量不再随反应时间而发生较大变化。在 303、323、343、363K 这 4 个地热水温下,α-AA 吸附 As(III) 的平衡时间均为 240min。因此 α-AA 对 As(III) 的吸附是一个初始吸附速率很快,达到吸附平衡所需时间较短的过程。在 303、323、343、363K 这 4 个地热水温下,α-AA 吸附 As(III) 的 4h 平衡吸附容量 $q_{e,exp}$ 分别为 9.832mg/g、9.789mg/g、11.84mg/g、10.266mg/g。4h 平衡吸附容量 $q_{e,exp}$ 相差不大,表明 α-AA 对 As(III) 的吸附容量不受温度影响而变化。

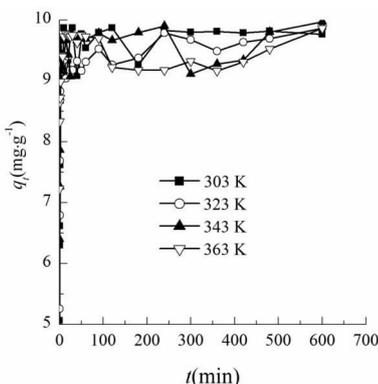


图 2 α-AA 对 As(V) 的吸附动力学曲线 (pH=4.6)

在 4 个地热水温下 As(V) 的吸附动力学曲线变化趋势(见图 2)同 As(III) 的基本相同,α-AA 在反应初始阶段对 As(V) 的吸附速率都很快,随着时间的延长逐渐接近于平衡。在 303、323、343、363K 四个地热水温下,As(V) 吸附的平衡时间均为 60min。因此 α-AA 对 As(V) 的吸附也是一个初始吸附速率很快,达到吸附平衡所需时间较短的过程。在 303、323、343、363K 这 4 个地热水温下,α-AA 吸附 As(V) 的 4h 平衡吸附容量 $q_{e,exp}$ 分别为 9.832mg/g、9.789mg/g、9.899mg/g、9.177mg/g, 在 303、323K

这 2 个地热温度下,As(V) 吸附的平衡吸附量与 As(III) 相同,但在 343、363K 这 2 个地热温度下 As(V) 吸附的平衡吸附量均小于 As(III)。4h 平衡吸附容量 $q_{e,exp}$ 相差不大,表明 α-AA 对 As(V) 的吸附容量不受温度影响而变化。

当 pH=4.6 时,随着温度升高,α-AA 吸附 As(III) 和 As(V) 的 4h 平衡吸附容量 $q_{e,exp}$ 都没有明显变化,这可能是因为在 pH=4.6 的条件下,α-AA 对 As(III) 和 As(V) 的吸附都属于单层吸附,在吸附前后,α-AA 表面积不变的情况下,α-AA 表面吸附 As(III) 和 As(V) 的吸附位点数不发生变化,从而导致能结合到 α-AA 表面的中性亚砷酸分子和带负电的砷酸根离子的数量不发生变化。

将 4 个地热水温下 As(III) 和 As(V) 吸附过程的所有数据分别代入拟二级动力学方程进行拟合,将 As(III) 和 As(V) 吸附过程中 0.25~1min 时间段内的数据分别代入拟一级动力学方程和 Elovich 方程进行拟合,将 As(III) 和 As(V) 吸附过程中 1~5min 时间段内的数据分别代入颗粒内部扩散方程进行拟合。由于拟二级动力学方程对 As(III) 和 As(V) 吸附全过程的拟合最好,所以在本文中分别用图 3 和图 4 表示 α-AA 吸附 As(III) 和 As(V) 的拟二级动力学方程拟合结果,不同温度下 α-AA 吸附 As(III)/As(V) 的不同动力学方程拟合参数则显示在表 2 中。由图 3 和图 4 可知,拟二级动力学方程对 As(III) 和 As(V) 吸附全过程的拟合结果都很好。由表 2 可知,拟二级动力学方程拟合 As(III) 和 As(V) 吸附所得方程的相关系数 R^2 都大于 0.998,计算所得的砷吸附容量与实验实测值很接近,拟二级速率常数随温度升高而减小。图 3 中 4 个地热水温下 As(III) 吸附的拟二级动力学方程分别为:303K, $t/q_t = 0.0998t + 0.4635$;323K, $t/q_t = 0.1020t + 0.5151$;343K, $t/q_t = 0.0816t + 0.6253$;363K, $t/q_t = 0.0931t + 0.5451$ 。图 4 中 4 个地热水温下 As(V) 吸附的拟二级动力学方程分别为:303K, $t/q_t = 0.1021t + 0.0719$;323K, $t/q_t = 0.1026t + 0.1731$;343K, $t/q_t = 0.1033t + 0.1062$;363K, $t/q_t = 0.1049t + 0.1162$ 。由表 2 可知,在 0.25~1min 内,相对于使用拟一级动力学方程,使用 Elovich 方程拟合 α-AA 对 As(III) 和 As(V) 吸附,所得方程的相关系数 R^2 均更大,表明该时间段内 α-AA 对 As(III) 和 As(V) 吸附更符合 Elovich 方程。从表 2 中 Elovich 方程的常数 α 可见,As(III) 和 As(V) 吸附反应的初始速率均随着温度升高先减小后增大,323K 取得最小值,363K 取得最大值,初始速率整体上呈现出随温度升高而增大的趋势,这可能是由于温度升高后,模拟温泉水中的中性分子或带负电的砷酸根/亚砷酸根在一定时间内更频繁地接触吸附剂表面的吸附位点的缘故。由表 2 还可知,在 1~5min 内,使用颗粒内部扩散方程对 As(III) 吸附的拟合远好于对 As(V) 吸附的拟合,且使用颗粒内部扩散方程拟合 As(III) 吸附所得方程的相关系数 R^2 均大于 0.97,表明在 1~5min 内,α-AA 对 As(III) 的吸附属于颗粒内部扩散过程,且吸附速率随温度升高而减小。

3 结论

对模拟不同地热水温下 α-AA 吸附砷的动力学特性分

表2 摇不同温度下 α -AA 吸附 As(III)/As(V) 的不同动力学方程拟合参数

浓度 (mg/L)	温度 (K)	拟一级动力学方程		Elovich 方程		颗粒内部扩散方程		拟二级动力学方程				
		k_1 (min^{-1})	R^2	α	β	R^2	k_i ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$)	R^2	k_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	R^2	
As(III)	20	303	0.1403	0.8031	43.4263	1.5971	0.9588	4.2830	0.9851	0.0215	10.0170	0.9994
		323	0.5059	0.8148	24.8926	0.5388	0.9410	3.3883	0.9768	0.0202	9.7991	0.9988
		343	0.3902	0.7342	196.1658	0.7048	0.9035	1.6487	0.9884	0.0106	12.2579	0.9981
		363	1.0146	0.8465	268.0810	0.5726	0.9230	0.3920	0.9909	0.0159	10.7446	0.9984
As(V)	10	303	0.4867	0.5709	467.8046	0.8909	0.7919	1.9120	0.7758	0.1450	9.7934	0.9998
		323	0.9545	0.8894	149.9253	0.5707	0.9546	1.0536	0.4364	0.0609	9.7428	0.9996
		343	0.6765	0.9049	1866.6057	0.9450	0.9782	1.0197	0.2112	0.1005	9.6824	0.9982
		363	0.9510	0.6679	5394.2332	0.9756	0.8128	0.6409	0.9889	0.0947	9.5347	0.9987

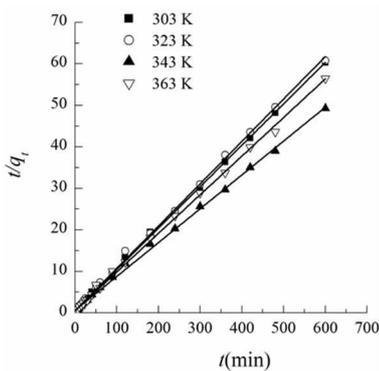


图3 α -AA 吸附 As(III) 的拟二级动力学模型 (pH=4.6)

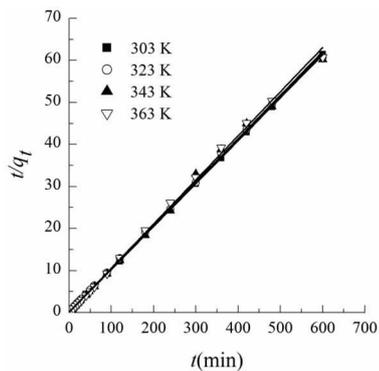


图4 α -AA 吸附 As(V) 的拟二级动力学模型 (pH=4.6)

析结果表明:(1)当 pH=4.6 时,随着温度升高, α -AA 吸附 As(III) 和 As(V) 的 4h 平衡吸附容量 $q_{e, \text{exp}}$ 都没有明显变化。这可能是因为当 pH=4.6 时, α -AA 对 As(III) 和 As(V) 的吸附都属于单层吸附,在吸附前后, α -AA 表面积不变的情况下, α -AA 表面吸附 As(III) 和 As(V) 的吸附位点数不发生变化,从而导致能结合到 α -AA 表面的中性亚砷酸分子和带负电的砷酸根离子的数量不发生变化。(2)当 pH=4.6 时, α -AA 对 As(III) 和 As(V) 的吸附都是一个初始吸附速率很快,达到吸附

平衡所需时间较短的过程。在 303K 和 343K 间,As(III) 和 As(V) 的吸附平衡分别在 240min 和 60min 内达到。(3)当 pH=4.6 时,拟二级动力学方程对 As(III) 和 As(V) 吸附全过程的拟合结果都很好,计算所得的砷吸附容量与实验实测值很接近。(4)当 pH=4.6 时,在 0.25~1min 内, α -AA 对 As(III) 和 As(V) 的吸附均符合 Elovich 方程。As(III) 和 As(V) 吸附反应的初始速率均随着温度升高先减小后增大,323K 达到最小值,363K 达到最大值。初始速率整体上呈现出随温度升高而

增大的趋势,这可能是由于温度升高后,模拟温泉水中的中性分子或带负电的砷酸根/亚砷酸根在一定时间内更频繁地接触吸附剂表面的吸附位点的缘故。(5)当 pH=4.6 时,在 1~5min 内, α -AA 对 As(III) 的吸附属于颗粒内部扩散过程,且吸附速率随温度升高而减小。

致谢
实验过程中得到课题组陈珊珊、郝林林和彭昌军同学的协助,本研究在国家自然科学基金项目 No.21077086 的支持下完成,特此鸣谢。

参考文献

- 1 Pascua C S, Minato M, Yokoyama S, et al. Uptake of Dissolved Arsenic During the Retrieval of Silica from Spent Geothermal Brine. *Geothermics*, 2007, 36(3)
- 2 Romero L, Alonso H, Campano P, et al. Arsenic Enrichment in Waters and Sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Applied geochemistry*, 2003, 18(9)
- 3 Birkle P, Bundschuh J, Sracek O. Mechanisms of Arsenic Enrichment in Geothermal and Petroleum Reservoirs Fluids in Mexico. *Water research*, 2010, 44(19)
- 4 Guo Q, Wang Y, Liu W. Major Hydrogeochemical Processes in the Two Reservoirs of the Yangbajing Geothermal Field, Tibet, China. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2007, 166(3)
- 5 吴宇胜.温泉泡汤场所硫化氢危害及通风条件调查研究.嘉南叶理科技大学温泉产业研究所, 2011
- 6 Smedley P, Kinniburgh D. A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. *Applied geochemistry*, 2002, 17(5)
- 7 Mohan D, Pittman C U. Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents—a Critical Review. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1)
- 8 Ho Y, McKay G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5)
- 9 陈柏淳,肖如瑾,赵彦婷.大屯火山区温泉水质特性及砷污染问题初步探讨.台湾地球科学联合学术研讨会论文集, 2007

科普知识

代用天然气

将液化石油气在专用设备中加热挥发成气态,同时将若干空气(约占 50%)混入,使其体积扩大,浓度稀释,热值降低(接近天然气的热值和华白指数),即可当作天然气供应。当

天然气长输管网到达之后,代用天然气将由天然气替换,而先期投资建设的燃气管网、燃气表、及燃气灶具均不用更换,即可对终端用户顺利完成天然气接驳。