

# 地热水温下 $\alpha$ 型活性氧化铝对砷的吸附动力学研究

宋兴达 欧阳通 芦敏 刘耀兴 赖丽旻

(厦门大学环境与生态学院滨海湿地生态系统教育部重点实验室 福建厦门 361102)

**摘要** 4 个地热水温下  $\alpha$  型活性氧化铝( $\alpha$ -AA)吸附砷的动力学研究表明当  $\text{pH}=4.6$  时, $\alpha$ -AA 对  $\text{As}(\text{V})/\text{As}(\text{III})$  的吸附都是初始吸附速率快,达到吸附平衡需时短的过程;随温度升高, $\alpha$ -AA 吸附  $\text{As}(\text{V})/\text{As}(\text{III})$  的 4h 平衡吸附容量  $q_{e,\text{exp}}$  都无明显变化; $\alpha$ -AA 吸附  $\text{As}(\text{V})/\text{As}(\text{III})$  全过程符合拟二级动力学方程,0.25~1min 内, $\alpha$ -AA 对  $\text{As}(\text{V})/\text{As}(\text{III})$  的吸附均符合 Elovich 方程,1~5min 内, $\alpha$ -AA 对  $\text{As}(\text{V})$  的吸附属于颗粒内部扩散过程。

**关键词**  $\alpha$  型活性氧化铝 吸附除砷 地热水温 吸附动力学

中图分类号:TU991.27

文献标识码:A

文章编号:1672-9064(2013)06-090-03

由于地热水资源开发日益加剧,地热水排放所引起的砷污染在多个国家和地区均有发生<sup>[1-5]</sup>,Smedley 和 Kinniburgh 对世界地热水中砷的来源、行为和分布进行了详尽的分析<sup>[6]</sup>。为了有效利用地热水资源,必须采用一定的除砷方法,但目前在中高水温下对各种除砷方法的效果研究还很少。在常见的除砷方法(氧化/沉淀法、混凝/电混凝/共沉淀法、吸附/离子交换法和膜分离法<sup>[7]</sup>)中,吸附/离子交换法中的活性氧化铝吸附法作为商业上最可行的除砷方法是今后用于处理地热水砷污染的可选方法之一。本文以市售的纳米级  $\alpha$  型活性氧化铝( $\alpha$ -AA)为研究材料,采用吸附动力学实验的方式探讨不同水温下纳米级  $\alpha$ -AA 对砷的吸附动力学特性。通过对吸附动力学研究,不但可以估算吸附速率,推导速率表达式,而且能够推测反应机理,建立适宜的动力学模型,所求得的动力学参数可为反应器的设计和水处理装置的运转提供基础信息,对地热水除砷技术的应用具有实际意义<sup>[8]</sup>。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料

实验选用  $\alpha$  型纳米氧化铝( $\alpha$ -AA)(杭州万景新材料有限公司)作为吸附剂;硫脲、抗坏血酸、氢氧化钾、盐酸(36%~38%)、氢氧化钠(广东省汕头市西陇化工厂,分析纯);砷标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心,GSB-041714-2004); $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaAsO}_2$  (国医药集团上海化学试剂公司,分析纯);硼氢化钾(上海化学试剂厂,优级纯)。1mol·L<sup>-1</sup> 的硝酸钠储备液:称取硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )8.5g,加 RO 水定容至 100mL。0.01mol·L<sup>-1</sup> 的硝酸钠溶液:取 10mL1mol·L<sup>-1</sup> 的硝酸钠储备液,加去离子水定容至 1000mL。10g·L<sup>-1</sup> 的  $\text{As}(\text{V})$  使用液:称取亚砷酸钠( $\text{NaAsO}_2$ )1.7334g,用去离子水定容至 100mL。10g·L<sup>-1</sup> 的  $\text{As}(\text{III})$  使用液:称取砷酸钠( $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )5.6534g,用去离子水定容至 100mL。

### 1.2 仪器

IKAC-MAG HS4 型磁力搅拌装置(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司),HH-S1300W 型数显恒温水浴锅(上海梅香仪器有限公司),BS210S 型分析天平(北京赛多利斯天平有限公司),SK-2002 型原子荧光光度仪(北京金索坤有限公司),PJ-B-003 型蠕动泵(厦门 Hawkeyed 科技发展有限公

司),SCHOTT Lab850 型 pH 计(SCHOTT 公司),双层恒温玻璃反应槽(台湾宸昶企业有限公司),DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),ASAP 2020 型全自动比表面积及孔径分析仪(美国 Micromeritics 公司)。

### 1.3 实验方法

使用 ASAP2020 型全自动比表面积及孔径分析仪测量  $\alpha$ -AA 的比表面积,样品在 298K 条件下烘干约 12h,以除去水分和其它吸附质。然后在相对压力 ( $P/P_0$ ) 分别为 0.302968672 和 0.977720443 范围内进行  $\text{N}_2$  等温吸附/脱附实验。

吸附实验在双层恒温玻璃反应槽内进行,实验过程中保持反应器夹层内的由恒温水浴锅加热的恒温水不断循环进而保障反应体系的水温,调节反应器的温度分别为 303、323、343、363K,反复进行下述实验。

吸附剂预平衡:在 1L0.01mol·L<sup>-1</sup> 的硝酸钠溶液中加入 1g $\alpha$ -AA,以 170r·min<sup>-1</sup> 进行磁力搅拌,滴加盐酸或氢氧化钠溶液,调节 pH 值恒定为 4.6 $\pm$ 0.1,平衡 2h。

吸附动力学实验:向体系中加入 2mL10g·L<sup>-1</sup> 的  $\text{As}(\text{V})$  标准使用液,调节体系中  $\text{As}$  初始浓度为 20mg·L<sup>-1</sup>,分别于 303、323、343、363K 下进行动力学吸附实验,反应中滴加盐酸或氢氧化钠溶液,持续调节 pH 值为 4.6 $\pm$ 0.1,每隔一定时间用针筒取样 2mL,取样后立即用 0.22 $\mu\text{m}$  针式过滤器过滤,反应时间均为 2h,采样所得用 HG-AFS 测量砷浓度。

$\alpha$ -AA 对  $\text{As}(\text{V})$  的吸附动力学实验与对  $\text{As}(\text{III})$  的相同,调节体系中  $\text{As}$  初始浓度为 10mg·L<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

本研究主要讨论  $\alpha$  型活性氧化铝( $\alpha$ -AA)吸附  $\text{As}(\text{V})$  和  $\text{As}(\text{III})$  的吸附动力学,以地热水质条件中代表性因素——温度作为主要影响因素,采用吸附动力学实验的方式探讨了相关的吸附过程。选取的研究对象为台湾大屯火山区的偏酸性温泉水,因本文主要目的是研究在一定离子强度(离子强度用硝酸钠溶液来实现,忽略其它共存离子)下,温度对  $\alpha$ -AA 吸附  $\text{As}(\text{V})$  和  $\text{As}(\text{III})$  的影响,故选取该温泉水的几个重要特征配制模拟废水(水温 303~363K, $\text{pH}=4.6$ ,离子强度 0.01mol/L)进行研究<sup>[9]</sup>。实验所用  $\alpha$ -AA 材料的基本

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 <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	97.72
总孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.586
平均孔大小/Å	240.06

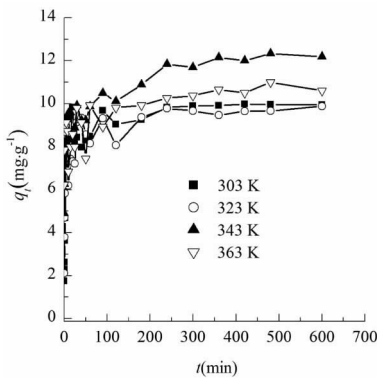


图 1 α-AA 对 As( ) 的吸附动力学曲线 (pH=4.6)

由图 1 可知,在 4 个地热水温下 As( ) 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( ) 的平衡时间均为 240min。因此 α-AA 对 As( ) 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( ) 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( ) 的吸附容量不受温度影响而变化。

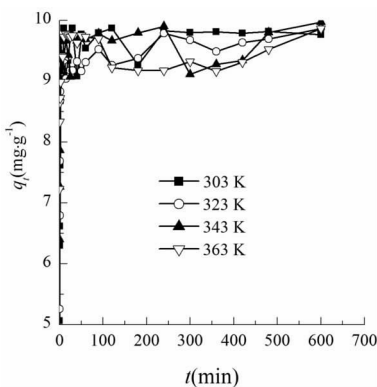


图 2 α-AA 对 As( ) 的吸附动力学曲线 (pH=4.6)

在 4 个地热水温下 As( ) 的吸附动力学曲线变化趋势(见图 2)同 As( ) 的基本相同,α-AA 在反应初始阶段对 As( ) 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( ) 吸附的平衡时间均为 60min。因此 α-AA 对 As( ) 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( ) 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( ) 吸附的平衡吸附量与 As( ) 相同,但在 343、363K 这 2 个地热温度下 As( ) 吸附的平衡吸附量均小于 As( )。4h 平衡吸附容量  $q_{e,exp}$  相差不大,表明 α-AA 对 As( ) 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( ) 和 As( ) 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( ) 和 As( ) 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( ) 和 As( ) 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( ) 和 As( ) 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( ) 和 As( ) 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( ) 和 As( ) 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( ) 和 As( ) 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( ) 和 As( ) 的拟二级动力学方程拟合结果,不同温度下 α-AA 吸附 As( ) /As( ) 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( ) 和 As( ) 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( ) 和 As( ) 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( ) 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( ) 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( ) 和 As( ) 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( ) 和 As( ) 吸附更符合 Elovich 方程。从表 2 中 Elovich 方程的常数  $\alpha$  可见,As( ) 和 As( ) 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( ) 吸附的拟合远好于对 As( ) 吸附的拟合,且使用颗粒内部扩散方程拟合 As( ) 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( ) 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  $\alpha$ -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				
		$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$	$k_i$ ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ )	$q_{e, \text{cal}}$ ( $\text{mg/g}$ )	$R^2$	
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

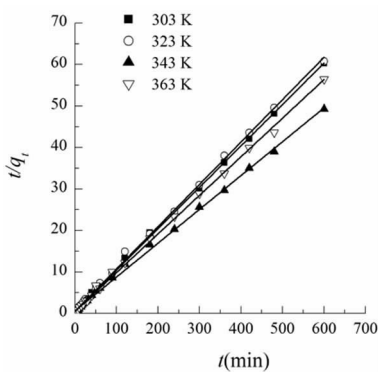


图3  $\alpha$ -AA 吸附 As(III) 的拟二级动力学模型 (pH=4.6)

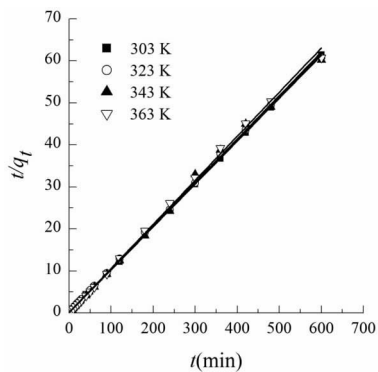


图4  $\alpha$ -AA 吸附 As(V) 的拟二级动力学模型 (pH=4.6)

析结果表明:(1)当 pH=4.6 时,随着温度升高, $\alpha$ -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, $\alpha$ -AA 对 As(III) 和 As(V) 的吸附都属于单层吸附,在吸附前后, $\alpha$ -AA 表面积不变的情况下, $\alpha$ -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  $\alpha$ -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, $\alpha$ -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, $\alpha$ -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, $\alpha$ -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

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

代用天然气

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。