

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2020.05.016

载镧改性凹凸棒土对水中 As(Ⅲ) 的吸附特性

邓天天, 李晗晟, 徐赵高龙, 丁明慧, 刘千源

(河南工程学院资源与环境学院, 河南 郑州 451191)

摘要:为提高凹凸棒对水中 As(Ⅲ) 的吸附能力,以七水合氯化镧、凹凸棒土(ATP)为原料,通过浸渍法制得载镧改性凹凸棒土。通过响应面优化试验,探究了最佳改性条件,并进行了改性材料对水中 As(Ⅲ) 的等温热力学和吸附动力学试验。结果表明:改性时氯化镧的最佳浓度为 0.6 mol/L,吸附剂最佳投加量为 0.3 g,最佳反应 pH 值为 6;通过响应面优化试验,得到最佳改性条件为:氯化镧浓度为 0.61 mol/L、pH 值为 6.8 和吸附剂投加量为 0.38 g,此时载镧改性凹凸棒土对 As(Ⅲ) 的吸附量为 166 $\mu\text{g/g}$;吸附等温线符合 Freundlich 方程模型,吸附过程为自发且吸热过程,准二级模型能更准确地描述其吸附动力学过程,表明该吸附过程中化学吸附起主要作用。

关键词:凹凸棒土;响应面优化试验;镧;吸附特性;As(Ⅲ);水环境

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2020)05-0104-09

Adsorption properties of lanthanum modified attapulgite on As(Ⅲ) in water// DENG Tiantian, LI Hansheng, XU Zhaogaolong, DING Minghui, LIU Qianyuan (School of Resources and Environment, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

Abstract: In order to improve the adsorption capacity of attapulgite (ATP) to As(Ⅲ) in water, lanthanum chloride heptahydrate and ATP were used to prepare lanthanum modified attapulgite (La-ATP) by impregnation method. Through response surface optimization test, the optimal modification conditions were explored, and the isothermal thermodynamics and adsorption kinetics of As(Ⅲ) in water were tested. The results show that the optimal concentration of lanthanum chloride is 0.6 mol/L, the optimal dosage of adsorbent is 0.3 g, and the optimal reaction pH value is 6. Through the response surface optimization test, the optimal modification conditions are as follows: the concentration of lanthanum chloride is 0.61 mol/L, pH value is 6.8 and the dosage of adsorbent is 0.38 g. At this time, the adsorption capacity of La-ATP to As(Ⅲ) is 166 $\mu\text{g/g}$. The adsorption isotherm is in accordance with Freundlich equation, and the adsorption process is spontaneous and endothermic. The quasi second-order model can more accurately describe the adsorption kinetic process, indicating that the chemical adsorption plays a major role in the adsorption process.

Key words: attapulgite; response surface optimization test; lanthanum; adsorption property; As(Ⅲ); water environment

砷(As)广泛存在于自然界的水、空气、土壤和岩石中,是一种有毒的类金属。无机砷在水体中一般形态为三价(AsO_2^-)或五价(AsO_4^{3-})^[1]。三价砷的毒性是五价砷的60倍,世界卫生组织(WHO)建议饮用水中砷的质量浓度不得高于10 $\mu\text{g/L}$ ^[2]。随着工业排污量的增加,大量砷污染物排入水体^[3],造成水体中砷浓度严重超标,因此选择一种去除效率高、二次污染小的去除水中砷的方法尤为重要。常用的去除砷的方法有离子交换法、生化法、沉淀法、电解法、吸附法^[4-6]。吸附法因操作简便、去除效

果较好而备受青睐。而在诸多影响吸附性能的因素中,吸附剂决定了去除砷的成本,所以寻找价廉高效的吸附剂成为热点。常见的吸附剂有沸石、活性炭、生物质材料等,然而这些吸附剂由于吸附量偏低、价格昂贵、容易产生二次污染等原因,难以得到广泛应用^[7]。凹凸棒土(attapulgite, ATP)是一种富含镁、铝的硅酸盐矿物,因比表面积大、价廉易得而作为一种重要的吸附剂^[8]。由于天然凹凸棒土表面带负电,不利于其对水中阴离子的吸附^[9],所以需要对其进行改性以提高吸附性能。邓西海^[10]用天然凹

基金项目:河南省科技攻关项目(192102310505);河南省高校省级大学生创新创业训练计划项目(S201911517004)

作者简介:邓天天(1987—),女,副教授,博士,主要从事水体重金属污染研究。E-mail: 280233394@qq.com

凸棒土对 As(Ⅲ) 进行吸附, 吸附量为 0.5 μg/g, 在 600 ℃ 条件下对凹凸棒土进行热改性, 使其对 As(Ⅲ) 的吸附量提高一倍; 李箫宁等^[11] 用负载铁氧化物的凹凸棒土对 As(Ⅲ) 进行吸附, 结果表明负载铁氧化物后的凹凸棒土对 As(Ⅲ) 的吸附性能明显提高, 在较低浓度时吸附效率可达 98%。

稀土元素镧的氧化物是近年来受到普遍关注的一种水体净化材料, 但存在不易回收、价格昂贵、直接投加易在水体中堆积、增大传质阻力、限制吸附能力等问题而无法直接利用, 因而一般将其作为修饰性吸附材料^[12-14]。苗琛琛等^[15] 将镧负载于凹凸棒土上, 并高温煅烧, 结果表明改性后的凹凸棒土对磷的吸附量可达到 12.05 mg/g; 刘志超等^[16] 以氯化镧为稀土盐离子改性剂, 采用浸渍法对粉煤灰进行改性, 发现镧改性粉煤灰对水中氨氮、硝氮、总氮和总磷的去除率分别达到 93.20%、84.81%、86.41% 和 99.10%。

前人的研究主要集中在将镧的纳米颗粒作为修饰性吸附材料合成新型吸附剂去除水中磷酸根、硝酸根等阴离子。本文主要研究载镧改性后的凹凸棒土对水中 As(Ⅲ) 的吸附效果, 利用七水合氯化镧和凹凸棒土合成新型吸附剂, 探究改性时氯化镧的浓度、吸附剂的投加量和 pH 值对吸附能力的影响, 并开展响应面优化试验, 探究最佳反应条件, 以期为去除水中 As(Ⅲ) 的研究提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验试剂: 亚砷酸钠 ($\text{NaAsO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$); 氢氧化钠 (NaOH, 优级纯); 盐酸 (HCl, 优级纯); 焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 分析纯); 硫脲 (H_2NCSNH_2 , 分析纯); 硼氢化钾 (KBH_4 , 优级纯); 凹凸棒土 (江苏盱眙); 试验用水均为去离子水。

试验设备: AFS-8220 型原子荧光分光光度计; FA2204B 型电子天平; THZ-82A 型水浴振荡器; DHG-9070 型电热恒温鼓风干燥箱; L530 型台式低速离心机; Sigma 500 发射扫描电镜; Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪, XRD-6100 型 X 射线衍射仪。

ATP 的预处理: 为去除凹凸棒土晶体通道中的杂质, 以凹凸棒土与焦磷酸钠质量比为 100:3 加入烧杯中, 再加入 800 mL 的去离子水, 搅拌器常温搅拌 30 min, 在离心机中以 3 000 r/min 转速下离心 2 min, 之后放入恒温干燥箱中 105 ℃ 干燥 2 h, 研磨, 过 100 目筛, 备用。

载镧凹凸棒土 (La-ATP) 的制备: 用配制好的

0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L、0.5 mol/L、0.6 mol/L、0.8 mol/L、1.0 mol/L 的氯化镧溶液, 按固液比 1:10 加入到一定量预处理后的凹凸棒土中, 所得混合液在 25 ℃ 下恒温振荡 24 h, 抽滤, 105 ℃ 干燥 2 h, 研磨, 过 100 目筛, 得到不同氯化镧浓度改性的 La-ATP。

1.2 试验方法

a. 氯化镧浓度对吸附效果的影响。取不同氯化镧浓度改性的 La-ATP 各 0.2 g 于聚四氟乙烯塑料瓶中, 各加入 50 mL 质量浓度为 1 mg/L 的 As(Ⅲ) 溶液, 置于 25 ℃ 恒温摇床中以 200 r/min 的速度振荡 24 h, 取出上清液, 过 0.45 μm 滤膜, 待测。

b. 吸附剂投加量对吸附效果的影响。分别取 0.1 g、0.2 g、0.3 g、0.4 g、0.5 g、0.6 g、0.8 g、1.0 g、2.0 g 的 La-ATP 按顺序加入聚四氟乙烯塑料瓶中, 各加入 50 mL 质量浓度为 1 mg/L 的 As(Ⅲ) 溶液, 置于 25 ℃ 恒温摇床中以 200 r/min 的速度振荡 24 h, 取出上清液, 过 0.45 μm 滤膜, 待测。

c. 不同 pH 值对吸附效果的影响。取聚四氟乙烯塑料瓶若干分成两组, 用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HCl 分别将其 pH 值调为 2、3、4、5、6、7、8、9、10, 一组加入 0.3 g 的 ATP, 另一组加入 0.3 g 的 La-ATP, 置于 25 ℃ 恒温摇床中以 200 r/min 的速度振荡 24 h, 取出上清液, 过 0.45 μm 滤膜, 待测。

d. 基于响应面优化探究最佳吸附条件。以 La-ATP 对 As(Ⅲ) 的最大去除率为优化指标, 在前期单因素试验的基础上, 采用三因素水平的 BBD 试验分别对吸附剂的投加量 X_1 、载镧改性时氯化镧的浓度 X_2 、溶液的 pH 值 X_3 作为试验的 3 个因素, 并且每个因素选择 3 个水平, 正交试验因素编码与水平见表 1。

表 1 正交试验因素编码与水平

Table 1 Coding and level of orthogonal test factors

水平	X_1	X_2	X_3
-1	0.1	0.4	3
0	0.3	0.6	6
1	0.5	0.8	9

e. 吸附动力学试验。在聚四氟乙烯塑料瓶中加入 0.3 g 的 La-ATP, 再加入 50 mL 质量浓度为 1 mg/L 的 As(Ⅲ) 溶液, 置于 25 ℃ 恒温摇床中 200 r/min 振荡, 分别于 5 min、20 min、40 min、120 min、240 min、480 min、720 min、960 min、1 200 min、1 440 min 取样, 取出上清液, 过 0.45 μm 滤膜, 待测。

f. 等温热力学吸附试验。配制初始质量浓度分别为 1 mg/L、2 mg/L、4 mg/L、6 mg/L、8 mg/L、10 mg/L 的 As(Ⅲ) 溶液, 取 6 只聚四氟乙烯瓶中分

别加入 0.3 g 的 La-ATP, 再依次加入所配制的不同浓度 As(Ⅲ) 溶液 50 mL, 置于温度为 25 ℃ 的恒温摇床中 200 r/min 振荡 24 h, 取出上清液, 过 0.45 μm 滤膜, 待测。

1.3 分析及测试方法

待测样品经过处理后用原子荧光分光光度计测出溶液中砷的质量浓度, 吸附量和去除率计算公式为

$$Q_e = \frac{\rho_0 - \rho_e V}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_e 为吸附平衡时的吸附量, μg/g; ρ_0 为 As(Ⅲ) 溶液的初始质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡时溶液中 As(Ⅲ) 的质量浓度, mg/L; m 为吸附剂投加量, g; V 为 As(Ⅲ) 溶液体积, L; η 为 As(Ⅲ) 的去除率, %。

1.4 表征方法

采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪对 ATP 和 La-ATP 材料进行化学结构分析, 将材料与色谱纯的溴化钾混合均匀, 用压片机压成均匀透明的薄片后用红外分光光谱仪扫描并绘制 FTIR 光谱图。

采用 X 射线衍射 (XRD) 对 ATP 和 La-ATP 材料进行晶体结构分析, 将样品放入仪器中, 在 CuKα 辐射、电压 40 kV、扫描速度 2°/min 和扫描范围 10° ~ 90° 的条件进行下扫描, 得出扫描图像。

用电子束扫描样品表面, 通过对二次电子、背散射电子的收集, 得到物质微观形貌的信息; 将 ATP 和 La-ATP 分别制样, 然后利用 Sigma 500 发射扫描电子显微镜 (SEM) 在不同的倍数下得到相关图片。

2 结果与讨论

2.1 改性氯化镧浓度对吸附效果的影响

图 1 为氯化镧浓度对 As(Ⅲ) 吸附效果的影响。

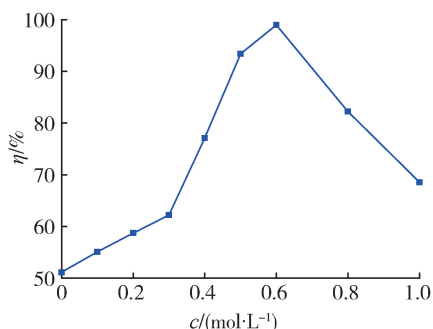


图 1 氯化镧浓度对 As(Ⅲ) 吸附效果的影响

Fig. 1 Effect of lanthanum chloride concentration on As(Ⅲ) adsorption

由图 1 可见, 在氯化镧浓度为 0 ~ 0.6 mol/L 范围内时, 与 La-ATP 对 As(Ⅲ) 吸附效果正相关, 当氯化镧浓度为 0.6 mol/L 时, La-ATP 对初始质量浓度为 1 mg/L 的 As(Ⅲ) 去除率可达 98.96%。但当氯化镧浓度超过 0.6 mol/L 时, La-ATP 对 As(Ⅲ) 的去除率开始下降, 这可能是因为 ATP 各活性位点被镧离子占据, ATP 负载的镧离子达到饱和状态之后, 剩余的镧离子堵塞 ATP 内部孔道^[17], 故其表面吸附能力降低, 所以载镧改性时选择氯化镧的最佳浓度为 0.6 mol/L。

2.2 吸附剂投加量对吸附效果的影响

图 2 为 La-ATP 投加量对 As(Ⅲ) 吸附效果的影响。由图 2 可见, 随着吸附剂投加量的增大, 对水中 As(Ⅲ) 的去除率 η 越大, 但是吸附量 Q 却逐渐减小。吸附剂的投加量为 0.3 g 时, 对水中 As(Ⅲ) 的去除率达到了 96%; 当吸附剂的投加量大于 0.3 g 时, 去除率增大的效果不明显, 但是吸附量却急剧减小, 所以选择 0.3 g 作为吸附剂的最佳投加量, 同时后续的单因素试验和吸附机理探究试验中吸附剂的投加量都选用 0.3 g。

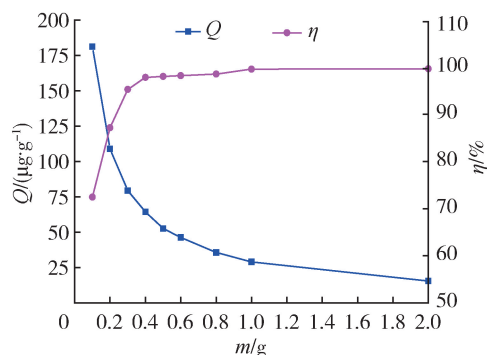


图 2 La-ATP 投加量对 As(Ⅲ) 吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of La-ATP dosage on As(Ⅲ) adsorption

2.3 不同 pH 值对吸附效果的影响

图 3 为 pH 值对 As(Ⅲ) 吸附效果的影响。由图 3 可见, 溶液 pH 值对 ATP 和 La-ATP 吸附 As(Ⅲ) 的效果都有较大影响。pH 值为 2 ~ 6 时, 随着 pH 值的增大, ATP 和 La-ATP 对水中 As(Ⅲ) 吸附效果都增强; 对于 La-ATP, 可能是因为酸性条件下改变了吸附剂的表面特性, 使表面吸附的镧离子脱附^[18-19], 酸性越强, 镧离子脱附的越多, 造成对 As(Ⅲ) 吸附效果降低; 对于 ATP, 可能是因为酸性条件下, H⁺ 破坏了凹凸棒土的孔隙结构, 改变已有的晶体结构, 使 Ca²⁺、Mg²⁺ 流失造成对 As(Ⅲ) 吸附效果降低^[20]。当 pH 值为 6 时, 两者对 As(Ⅲ) 的吸附效果达到最好, ATP 和 La-ATP 对 As(Ⅲ) 的去除率分别为 58.62% 和 98.2%。pH 值为 6 ~ 8 时, 随着 pH 值的增大, ATP 和 La-

表3 二阶模型检验结果

Table 3 Test results of second order model						
类型	变差平方和	自由度	均方差	F	P>F	显著水平
模型	2211.95	9	245.77	63.36	<0.0001	显著
X_1	730.65	1	730.65	188.37	<0.0001	显著
X_2	0.01	1	0.01	0.001	0.9756	
X_3	40.06	1	40.06	10.32	0.0147	
X_1X_2	42.27	1	42.28	10.89	0.0131	
X_1X_3	112.85	1	112.85	29.09	0.0010	
X_2X_3	28.71	1	28.71	7.41	0.0297	
X_1^2	726.55	1	726.55	187.31	<0.0001	显著
X_2^2	185.89	1	185.89	47.92	0.0002	
X_3^2	228.58	1	228.58	58.93	0.0001	显著
残差	27.15	7	3.88			
失拟项	8.51	3	2.84	0.61	0.6434	不显著
纯误差	18.63	4	4.66			

注: $P>F$ 为无显著影响的概率。

拟合回归方程为

$$\eta = 97.24 + 9.56X_1 + 0.022X_2 + 2.24X_3 + 3.25X_1X_2 + 5.31X_1X_3 - 2.68X_2X_3 - 13.14X_1^2 - 6.64X_2^2 - 7.37X_3^2 \quad (3)$$

回归方程误差统计分析结果表明, R^2 为 0.9879, R_{Adj}^2 和 R_{Pred}^2 两个值高且接近, 这说明回归模型能够充分说明反应过程; CV 值为 2.33%, 小于 10%, 说明试验的可信度和精确度高, 精密度合理^[24-25]。

根据二次方程模型分别做出试验因素间交互作用的三维立体响应面, 考察在某个因素固定在中心值不变的情况下, 其他两个因素的交互作用对 As(Ⅲ) 去除率的影响, 见图 4。

由表 3 和图 4 可知, 任意两因素均有显著交互作用, 交互作用的大小顺序为: X_1X_3 、 X_1X_2 、 X_2X_3 。从图 4 可以直观地看出, As(Ⅲ) 的去除率在合适的投加量和氯化镧浓度条件下, 具有最大值, 该值出现在 La-ATP 投加量为 0.3~0.4 g、氯化镧浓度为 0.55~0.65 mol/L 的范围内。As(Ⅲ) 的去除率在合适的投加量和 pH 值条件下, 具有最大值, 该值出现在 La-ATP 投加量为 0.3~0.35 g、pH 值为 5.5~6.3 的范围内。当 pH 值为 6 时, 氯化镧浓度的改变对 As(Ⅲ) 的去除率影响不大, 说明 As(Ⅲ) 的去除率的最大值出现在 pH 值为 6 附近, 因两者交互作用不显著, 氯化镧浓度应该保持在 0.55~0.65 mol/L 的范围内。通过该模型预测, 得到最佳改性条件为: 氯化镧浓度 0.61 mol/L、pH 值 6.8 和吸附剂投加量 0.38 g, 此时 La-ATP 对 As(Ⅲ) 的吸附量为 166 $\mu\text{g/g}$ 。经试验验证, 在该最佳的改性条件下, La-ATP 对 As(Ⅲ) 的吸附量为 158 $\mu\text{g/g}$, 与理论值相差 4.8%。

ATP 对水中 As(Ⅲ) 吸附效果都减弱, 这是因为碱性条件下较高浓度的 OH^- 会与亚砷酸根水解产生的阴离子竞争吸附剂表面的吸附位点^[21], 阻碍了对 As(Ⅲ) 的吸附。pH 值为 8~10 时, ATP 对 As(Ⅲ) 的吸附效果略微增强, La-ATP 对 As(Ⅲ) 的吸附效果先减弱后增强。所以选择反应的最佳 pH 值为 6。

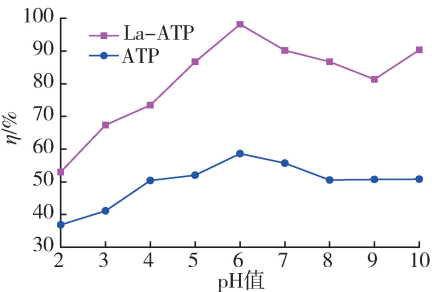


图3 pH 值对 As(Ⅲ) 吸附效果的影响

Fig.3 Effect of pH value on As(Ⅲ) adsorption

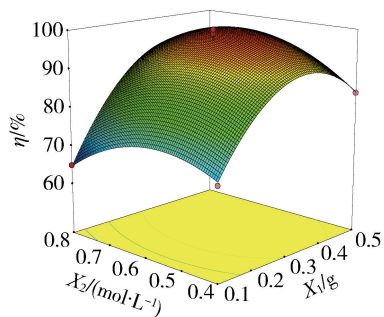
2.4 基于响应面优化探究最佳吸附条件

将表 1 相关值依次输入系统, 生成试验方案 (表 2), 按照该方案进行试验, 记录每组因素组合的试验结果, 并填入对应列。采用 Design Expert 检验, 选用多元二次回归模拟来拟合试验数据, 以得到 La-ATP 对 As(Ⅲ) 吸附的最优条件。采用二阶模型对试验结果进行检验^[22], 结果见表 3。

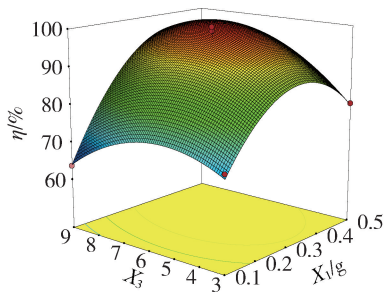
表2 响应面试验设计和结果

Table 2 Response surface test design and results				
试验编号	X_1/g	$X_2/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	X_3	$\eta/\%$
1	0.5	0.6	3	79.15
2	0.1	0.8	6	64.85
3	0.3	0.6	6	98.93
4	0.3	0.8	9	83.03
5	0.5	0.4	6	83.56
6	0.1	0.4	6	70.20
7	0.3	0.6	6	99.99
8	0.3	0.8	3	82.35
9	0.3	0.6	6	95.09
10	0.1	0.6	3	71.41
11	0.3	0.6	6	95.43
12	0.1	0.6	9	63.69
13	0.5	0.6	9	92.68
14	0.3	0.6	6	96.74
15	0.3	0.4	3	78.06
16	0.5	0.8	6	91.22
17	0.3	0.4	9	89.46

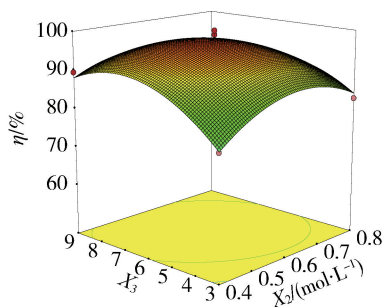
大的 F 值和小的 P 值代表相关系数的显著性^[23]。方差分析模型的无显著影响的概率小于 0.01, 视为模型是显著的, 拟合精度好的可以利用该响应面近似模型进行后续的优化试验。由表 3 可以看出, 该模型是极显著的, 可以进行后续优化试验。



(a) 投加量和改性浓度



(b) 投加量和 pH 值



(c) 改性浓度和 pH 值

图 4 两个因素交互作用对 As(Ⅲ) 去除率的影响

Fig. 4 Interaction effect of two factors on As(Ⅲ) removal rate

2.5 吸附动力学

根据 As(Ⅲ) 吸附量公式计算吸附量 Q 与 t 的关系得到 La-ATP 的吸附动力学曲线见图 5。

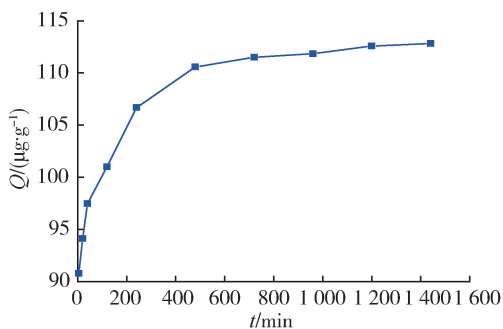


图 5 La-ATP 对 As(Ⅲ) 的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption kinetics of La-ATP to As(Ⅲ)

由图 5 可见, La-ATP 对 As(Ⅲ) 的吸附量在 0 ~ 400 min 内迅速增大, 在 400 min 时达到平衡吸附量的 86.59%, 之后吸附变得缓慢。在 480 min 时基本达到平衡状态, 最终对 As(Ⅲ) 的吸附量为 112 μg/g,

这是由于吸附剂表面的有效吸附点位随着反应时间的增加越来越少, 对 As(Ⅲ) 的吸附逐渐趋于饱和。为了验证吸附机制和速率控制步骤, 采用准一级动力学、准二级动力学模型对 La-ATP 吸附水中 As(Ⅲ) 的动力学行为进行了拟合, 对试验数据分别进行线性回归分析, 准一级动力学方程和准二级动力学方程为

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - K_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{Q_e^2}{K_2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

式中: Q_t 为 t 时刻的吸附量, μg/g; K_1 、 K_2 分别为准一级、准二级吸附动力学模型系数; t 为时间, min。

结果表明, 准二级动力学方程 ($R^2 = 0.9993$) 比准一级动力学方程 ($R^2 = 0.9927$) 的拟合度更高, 且计算值更接近试验值, 表明准二级动力学方程能更好地描述 La-ATP 对水中 As(Ⅲ) 的吸附动力学过程, 意味着该吸附过程主要是由化学吸附起作用^[26]。

2.6 等温热力学

在 La-ATP 投加量为 0.3 g、不同初始质量浓度的 As(Ⅲ) 溶液、温度分别为 308.15 K、318.15 K 和 328.15 K 的条件下进行试验, 并对试验结果用 3 种热力学模型进行拟合。图 6 为 La-ATP 对 As(Ⅲ) 吸附量与溶液初始质量浓度的关系。

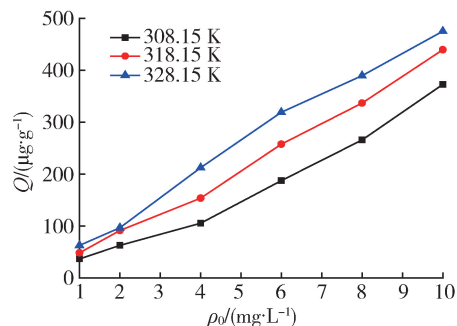


图 6 La-ATP 对 As(Ⅲ) 吸附量与溶液初始质量浓度的关系

Fig. 6 Relationship between As(Ⅲ) adsorption capacity of La-ATP and initial concentration of solution

由图 6 可见, 在初始质量浓度为 1 ~ 10 mg/L 时, La-ATP 对 As(Ⅲ) 的吸附量与初始质量浓度呈正相关关系增大, 这是因为 As(Ⅲ) 离子质量浓度越大, 与 La-ATP 表面接触的离子数量越多, 离子的吸附量就越大。在温度为 308.15 ~ 328.15 K 范围内, La-ATP 对 As(Ⅲ) 的吸附量随着温度的升高而增大, 这是因为温度增加使分子热运动加快, As(Ⅲ) 离子在 La-ATP 表面的迁移速率增大。选用 Langmuir、Freundlich 及 Temkin 方程进行等温吸附过程的拟合, 相关参数见表 4。Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附等温方程的公式为

表4 热力学拟合参数

Table 4 Thermodynamic fitting parameters

温度/K	Langmuir 吸附等温方程			Freundlich 吸附等温方程			Temkin 吸附等温方程		
	R^2	K_d	Q_m	R^2	K_f	n	R^2	A	B
308.15	0.9754	2514.83	137.3626	0.98536	0.0562	1.0387	0.6979	-390.43	164.68
318.15	0.9596	737.47	105.1524	0.99056	0.2386	1.2143	0.7461	-408.56	182.70
328.15	0.9514	607.61	116.5501	0.99217	0.3332	1.2371	0.7966	-440.75	202.68

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{K_d}{Q_m \rho_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (6)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{\rho_e}{n} \quad (7)$$

$$Q_e = A + B \lg \rho_e \quad (8)$$

式中: Q_m 为最大吸附量, $\mu\text{g/L}$; K_d 、 K_f 、 n 、 A 、 B 为常数。

由表4可见, Freundlich 方程和 Langmuir 方程线性相关性均达到显著水平, 且 Freundlich 方程的拟合效果明显优于 Langmuir 方程的拟合效果。说明 Freundlich 吸附等温模型更合适描述 La-ATP 对水中 As(Ⅲ) 的吸附。由 Freundlich 吸附等温方程的物理意义可以判断, La-ATP 对水中 As(Ⅲ) 的吸附过程中, 较强的结合位点先被结合, 随着位点覆盖率的增加, 结合力不断降低。Freundlich 方程的参数 $n > 1$ 时, 吸附过程为优惠吸附^[27]; 表4中 Freundlich 方程的 n 在 1.03 ~ 1.24 之间, 表明 La-ATP 对 As(Ⅲ) 吸附的过程为优惠吸附。Langmuir 方程假设吸附质在吸附剂表面均匀单分子层吸附, 最后吸附稳定, 可估算最大吸附容量 Q_m , 根据等式 $R_L = 1/(1 + K_f \rho_0)$, 若 R_L 值在 0 ~ 1 之间, 则表明该吸附过程为优惠吸附^[24]; 表4中 Langmuir 方程的 R_L 值在 0.37 ~ 0.72 之间, 表明 La-ATP 对 As(Ⅲ) 吸附的过程为优惠吸附, 这与 Freundlich 方程拟合的结论相一致。

2.7 吸附热力学

根据等温吸附试验结果, 热力学参数吉布斯自由能变 ΔG 、焓变 ΔH 和熵变 ΔS 可由下式得到:

$$\Delta G = -RT \ln K_L = \Delta H - T \Delta S \quad (9)$$

其中

$$K_L = Q_e / \rho_e$$

式中: R 为普适气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; K 为温度, K ; K_L 为固相和液相间的分配系数, mL/g 。计算出 ΔH 为 4.17 kJ/mol 、 ΔS 为 $144.25 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 在温度为 308.15 K、318.15 K、328.15 K 时, ΔG 分别为 -40.28 kJ/mol 、 -41.73 kJ/mol 、 -43.17 kJ/mol , 吸附热力学参数的 Van't-Hoof 方程线性回归见图7。可见, 不同温度下的 ΔG 均小于 0, 说明 La-ATP 对 As(Ⅲ) 的吸附过程是自发的; ΔH 均为正值, 说明该反应是吸热反应; ΔS 均为正值, 表明该过程是熵增加的行为。

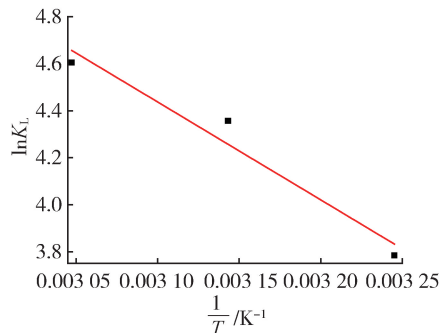
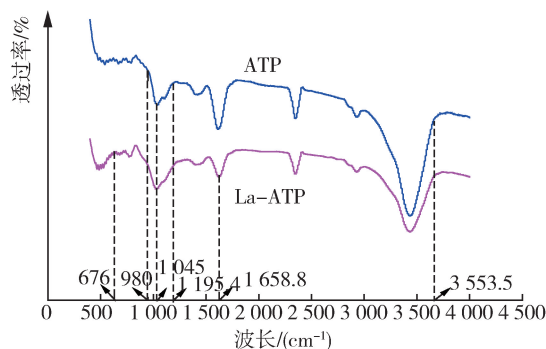


图7 吸附热力学参数的 Van't-Hoof 方程线性回归

Fig.7 Linear regression of van't-hoof equation of adsorption thermodynamic parameters

2.8 样品表征

a. FTIR 分析。通过对吸附材料进行 FTIR 分析来确定吸附材料本身所具有的官能团以及改性后失去或者生成的官能团, 为探究吸附机理提供理论依据。凹凸棒土载镧改性前后的 FTIR 分析结果如图8所示。



注: 某波长处透率与该物质的结构吸光系数、该特征吸收物的含量、厚度、杂质、操作者手法等均有关, 而本文仅用来定性分析对比反应前后官能团变化, 故纵轴无刻度。

图8 ATP 和 La-ATP 红外吸收光谱图

Fig.8 Infrared absorption spectra of ATP and La-ATP

对于 ATP, 在 980 cm^{-1} 、 1045 cm^{-1} 、 1195.4 cm^{-1} 、 1658.8 cm^{-1} 和 3553.5 cm^{-1} 处出现衍射峰值; 980 cm^{-1} 处的峰代表 Si—O 键振动; 1195.4 cm^{-1} 处的峰代表 (Mg, Al)—O 键振动; 1658.8 cm^{-1} 处的峰代表层间水吸附峰; 3553.5 cm^{-1} 处的峰代表 R—OH 键振动^[28]。对于 La-ATP, 在 676 cm^{-1} 处出现衍射峰值, 该峰值表示 La—OH 键振动^[29], 表明镧成功负载到 ATP 上面; 在 1195.4 cm^{-1} 处峰值减弱, 充分验证了

载镧的方式是通过镧离子与凹凸棒土中含有的 Mg、Al 发生离子交换;在 3553.5 cm^{-1} 处的峰值明显减弱,表明载镧改性使凹凸棒土的结构发生了改变。

b. XRD 分析。用 XRD 对 ATP 改性前后进行分析,结果见图 9。从图 9 中可以看出 ATP 的特征衍射峰在 2θ 为 13.6° 、 19.8° 和 27.3° 处,且峰值分别对应 (200)、(040) 和 (101) 位面,这与标准卡片基本一致^[25]。La-ATP 与 ATP 的特征峰位基本一致,只是峰值略微减弱,说明载镧过程对 ATP 的晶体结构影响较小。

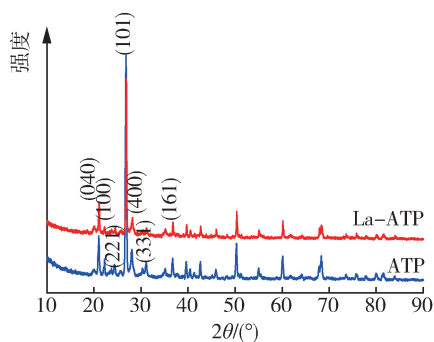


图 9 ATP 和 La-ATP 的 XRD 图

Fig. 9 XRD of ATP and La-ATP

c. SEM 分析。ATP 是具有层状结构和孔洞结构的含水富镁硅酸盐黏土^[30],图 10(a) 为 ATP 吸附前的 SEM 图,可以看出其结构确实为层状和孔洞,具有较大的比表面积,这也是 ATP 可以作为吸附剂的原因之一。图 10(c) 为 La-ATP 吸附前的 SEM 图,可以看出 La-ATP 附着有条状胶体状颗粒,这可能就是负载上的镧离子,凹凸棒土的表面的粗糙度增大。图 10(b) 和图 10(d) 分别为 ATP 和 La-ATP 吸附 As(Ⅲ) 后的图片,从图中可以看出,吸附剂表面确实吸附了白色胶体类颗粒,说明确实对 As(Ⅲ) 有吸附作用。

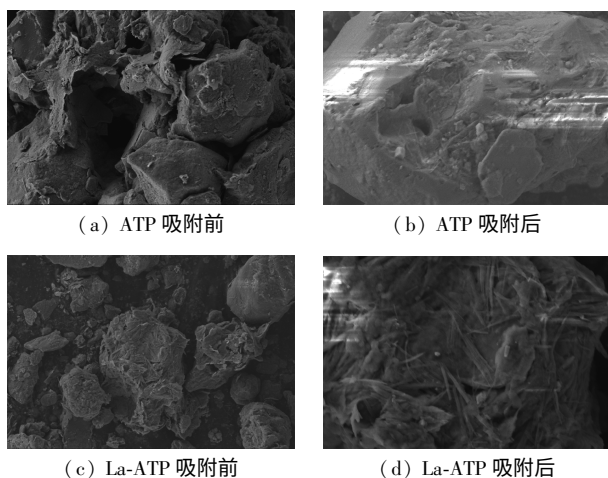


图 10 ATP 和 La-ATP 吸附 As(Ⅲ) 前后的 SEM 图

Fig. 10 SEM of ATP and La-ATP before and after As(Ⅲ) adsorption

3 结 论

a. 与 ATP 相比,La-ATP 对 As(Ⅲ) 的吸附效果明显提高,说明该改性方法确实提高了吸附剂的吸附效果,并且 La-ATP 吸附重金属后比 ATP 更容易与水分离,能够更好地运用到水处理中。

b. 通过响应面优化试验,得到改性时氯化镧的浓度为 0.61 mol/L , pH 值为 6.8 和吸附剂的投加量为 0.38 g 时,La-ATP 对水中初始质量浓度为 1 mg/L 的 As(Ⅲ) 的去除率达到 99% 以上。

c. 试验数据表明,La-ATP 对水中 As(Ⅲ) 的吸附等温线符合 Freundlich 方程模型,准二级模型能更准确地描述其吸附动力学过程。

参考文献:

- [1] 杨卓悦. 砷污染土壤的修复—固化/稳定化及植物修复[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [2] 王翠翠. 改性磷渣的制备及对水中砷(Ⅲ)的吸附研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [3] 方红卫, 李晓翠, 黄磊, 等. 受污染底泥陶粒化回填技术及其底泥修复效果[J]. 水资源保护, 2019, 35(3): 1-6. (FANG Hongwei, LI Xiaocui, HUANG Lei, et al. Ceramization of contaminated sediment backfill technology and its effects of sediment remediation [J]. Water Resources Protection, 2019, 35(3): 1-6. (in Chinese))
- [4] 赵莹, 张振亚, 陈荣志, 等. 改性陶土颗粒吸附砷的实验研究[J]. 水资源保护, 2012, 28(2): 72-76. (ZHAO Ying, ZHANG Zhenya, CHEN Rongzhi, et al. Experimental research on Arsenic adsorption by modified ceramic granule [J]. Water Resources Protection, 2012, 28(2): 72-76. (in Chinese))
- [5] 刘兴旺, 陈建宏, 胡晞. 改性铁矾土对废水中砷的吸附效能研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(10): 44-47. (LU Xingwang, CHEN Jianhong, HU Xi. Research on the adsorption capacity of modified laterite for arsenic in wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(10): 44-47. (in Chinese))
- [6] 周璇, 赵馥, 鞠双桥, 等. 改性玉米须纤维及其对土碱中砷(Ⅲ)的吸附[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(5): 749-753. (ZHOU Xuan, ZHAO Yu, JU Shuangqiao, et al. Modified corn silk fiber and its Arsenic (Ⅲ) adsorption in soil alkali [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2015, 33(5): 749-753. (in Chinese))
- [7] 吴妍. 工业含砷废水的处理技术进展[J]. 电大理工, 2012, 1(4): 7-8. (WU Yan. Progress in treatment of industrial arsenic wastewater [J]. Study of Science and Engineering at RTVU, 2012, 1(4): 7-8. (in Chinese))
- [8] 董磊, 龚磊, 林莉, 等. 改性凹凸棒土/纳米铁复合材料去除地下水 NO_3^- -N 的研究[J]. 水资源保护, 2017, 33

- (1),67-74. (DONG Lei,GONG Lei,LIN Li, et al. Study of removal of nitrate nitrogen from groundwater using modified attapulgite-Fe nano composite material [J]. Water Resources Protection, 2017, 33 (1) , 67-74. (in Chinese))
- [9] YAN Weiguo, ZHI Liangzhu, YAN Lingqiu, et al. Adsorption of arsenate on Cu/Mg/Fe/La layered double hydroxide from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 8(75) : 279-288.
- [10] 邓西海. 凹凸棒土的改性及其对饮水中高砷吸附行为的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2006.
- [11] 李箫宁, 李檬. 改性凹凸棒的制备及对砷离子的吸附研究[J]. 影像科学与光化学, 2019, 37(2) : 127-132. (LI Xiaoning, LI Meng. Preparation of modified attapulgite and adsorption of arsenic ion [J]. Imaging Science and Photochemistry, 2019, 37(2) : 127-132. (in Chinese))
- [12] 王瑛, 谢刚, 赵霞. 有机改性凹凸棒土吸附微污染水中苯酚的试验研究[J]. 兰州理工大学学报, 2006, 32 (4) : 74-77. (WANG Ying, XIE Gang, ZHAO Xia. Experimental investigation of adsorption of phenol in slightly polluted water with organic modified attapulgite [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2006, 32(4) : 74-77. (in Chinese))
- [13] 王家宏, 毛敏, 尹小龙. 钨改性凹凸棒土对水中氟的吸附热力学与动力学研究[J]. 环境化学, 2016, 35(5) : 1068-1075. (WANG Jiahong, MAO Min, YIN Xiaolong. Thermodynamic and kinetic of fluoride adsorption onto zirconium modified attapulgite [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(5) : 1068-1075. (in Chinese))
- [14] LING Zhang, QI Zhou, JIAN Yongliu, et al. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 1 (66) : 160-167.
- [15] 苗琛琛, 毛林强, 陶德晶, 等. 钨改性凹凸棒土的制备及其对水中磷酸盐的吸附[J]. 环境工程学报, 2016, 10 (12) : 7069-7074. (MIAO Chenchen, MAO Linqiang, TAO Dejing, et al. Preparation of lanthanum-modified attapulgite and its adsorption of phosphate from water[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 10 (12) : 7069-7074. (in Chinese))
- [16] 刘志超, 史晓燕, 李艳根, 等. 钨改性粉煤灰及其脱氮除磷效果研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2) : 223-227. (LIU Zhichao, SHI Xiaoyan, LI Yangen, et al. Lanthanum modified fly-ash for the removal of phosphorus and nitrogen[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(2) : 223-227. (in Chinese))
- [17] 孟庆森, 石宗利, 王顺花. 凹凸棒土表面改性及其在废水处理中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(5) : 996-999. (MENG Qingsen, SHI Zongli, WANG Shunhua. Attapulgite surface modification and its application in wastewater treatment[J]. Silicate Bulletin, 2008, 27(5) : 996-999. (in Chinese))
- [18] LYU Ying, SU Xiaosi, ZHANG Shengyu, et al. Preparation and characterization of La (III) -Al (III) co-loaded hydrothermal palygorskite adsorbent for fluoride removal from groundwater[J]. Water Air Soil Pollution, 2016, 227 (454) : 1-9.
- [19] 李佳, 詹艳慧, 林建伟. 钨改性沸石改良太湖底泥的磷吸附特征[J]. 生态与农村环境学报, 2013, 29(4) : 500-506. (LI Jia, ZHAN Yanhui, LIN Jianwei. Phosphorus adsorption characteristics of lanthanum-modified zeolite modified taihu lake sediment[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2013, 29 (4) : 500-506. (in Chinese))
- [20] CHUAN Wu, LIU Huang, SHENG Guoxue, et al. Arsenic sorption by red mud-modified biochar produced from rice straw[J]. Environment Science Pollution Research, 2017, 20(24) : 168-178.
- [21] 李莉, 张赛, 何强, 等. 基于响应面法优化 MAP 法处理垃圾渗滤液工艺的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 4 (6) : 1289-1295. (LI Li, ZHANG Sai, HE Qiang, et al. Study on technological parameters of the treatment of landfill leachate by MAP method using response surface methodology[J]. Journal of Environmental Engineering, 2009, 4(6) : 1289-1295. (in Chinese))
- [22] 李莉, 张赛, 何强, 等. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(8) : 41-45. (LI Li, ZHANG Sai, HE Qiang, et al. Application of response surface method in experimental design and optimization [J]. Laboratory Research and Exploration, 2015, 34(8) : 41-45. (in Chinese))
- [23] 化全县, 刘倩雯, 李见云, 等. 热活化凹凸棒土对磷吸附性能的研究[J]. 应用化工, 2017, 46(2) : 270-274. (HUA Quanxian, LIU Qianwen, LI Jianyun, et al. The phosphate adsorption of heat activation attapulgite clay [J]. Application of Chemical, 2017, 46(2) : 270-274. (in Chinese))
- [24] 王静宜, 陈海, 李群, 等. 纳米羟基铝吸附砷的研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(12) : 78-84. (WANG Jingyi, CHEN Hai, LI Qun, et al. Adsorption of arsenic by nano hydroxy Aluminum [J]. Environmental Science and Technology, 2015, 38(12) : 78-84. (in Chinese))
- [25] 李红萍, 刘利娥, 韩秀丽, 等. 改性松针对水体中铅 (II) 的吸附[J]. 环境工程学报, 2014, 8(9) : 3755-3760. (LI Hongping, LIU Lie, HAN Xiuli, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by modified pine needles[J]. Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(9) : 3755-3760. (in Chinese))
- [26] 程亮, 徐丽, 雒廷亮, 等. 纳米腐殖酸对重金属铬的吸附热力学及动力学[J]. 化工进展, 2015, 34(6) : 1792-

1798. (CHENG Liang, XU Li, LUO Tingliang, et al. Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr (VI) of nanoscale humic acid [J]. Chemical Progress, 2015, 34 (6):1792-1798. (in Chinese))
- [27] 郭文君,李晋,王文浩,等. 超声法十二烷基三甲基氯化铵改性凹凸棒土对水中苯酚的吸附行为研究[J]. 化工新型材料,2018,46(4):126-130. (GUO Wenjun, LI Jin, WANG Wenhao, et al. Research of adsorption behavior for phenol in water on DTAC-modified- attapulgite via ultrasonic method [J]. New Chemical Materials, 2018, 46 (4):126-130. (in Chinese))
- [28] 余荣台,冯杰,马湘,等. 改性凹凸棒土对废水脱氮除磷研究 [J]. 陶瓷学报, 2016, 37 (5): 531-535. (YU Rongtai, FENG Jie, MA Xiang, et al. Phosphate and ammonium adsorption removal from wastewater by modified attapulgite [J]. Journal of Ceramics, 2016, 37 (5):531-535. (in Chinese))
- [29] 王建国. 铜改性柚子皮生物炭除氟性能及机理研究 [D]. 北京:中国地质大学,2016.
- [30] 关文贤. 改性凹凸棒土负载纳米铁的制备及性能表征 [D]. 广州:广州工业大学,2016.
- (收稿日期:2019-04-07 编辑:王 芳)

(上接第 103 页)

- [6] 吴师. 引江济淮工程建设可能次生的生态环境问题应对措施 [J]. 中国防汛抗旱, 2018 (12): 33-35. (WU Shi. Countermeasures to potential ecological system issues on construction of the water diversion project from the Yangtze to Huaihe River [J]. China Flood & Drought Management, 2018 (12):33-35. (in Chinese))
- [7] 张文平. 引江济淮工程过巢湖方案比选论证 [J]. 中国防汛抗旱, 2018 (12): 36-37. (ZANHG Wenping. Alternatives comparison and argument for construction of the water diversion project from Yangtze to Huaihe across Chaohu Lake [J]. China Flood & Drought Management, 2018 (12):36-37. (in Chinese))
- [8] 吴师. 大别山大型水库群水质现状及保护对策 [J]. 治淮, 2016 (1):28-29. (WU shi. Current situation of water quality of large reservoir group in Dabie Mountain and its protection countermeasures [J]. Harnessing the Huaihe River, 2016 (1):28-29. (in Chinese))
- [9] 谭茜. 引江济淮工程瓦埠湖水质保护对策 [J]. 江淮水利科技, 2018 (2): 34-36. (TAN Qian. Water quality protection control study for the Wabu Lake in Yangtze-to-Huaihe water Diversion Protections [J]. Jianghuai Water Resources Science and Technology, 2018 (2):34-36. (in Chinese))
- [10] 田鑫. 巢湖生态引水分析 [J]. 治淮, 2018 (12):43-44. (TIAN Xin. Ecological water diversion analysis of Chaohu Lake [J]. Harnessing the Huaihe River, 2018 (12): 43-44. (in Chinese))
- [11] 黄国如,陈晓丽,任秀文. 北江飞来峡库区典型流域非点源污染特征分析及模拟 [J]. 水资源保护, 2019, 35 (4):9-16. (HUANG Guoru, CHEN Xiaoli, REN Xiuwen. Characteristic analysis and simulation of non-point source pollution in typical watershed of Feilaixia Reservoir area [J]. Water Resources Protection, 2019, 35 (4):9-16. (in Chinese))
- [12] 郑宇,程香菊,王兆礼,等. 韩江流域面源污染及与景观格局的关系 [J]. 水资源保护, 2019, 35 (5): 78-85. (ZHENG Yu, CHENG Xiangju, WANG Zhaoli, et al. Non-point source pollution in Hanjiang River Basin and its relation with landscape pattern [J]. Water Resources Protection, 2019, 35 (5):78-85. (in Chinese))
- [13] 陈莎,陈晓宏. 城市雨水径流污染及 LID 控制效果模拟 [J]. 水资源保护, 2018, 34 (5): 13-19. (CHEN Sha, CHEN Xiaohong. Simulation of urban rainfall runoff pollution and control effect by low impact development [J]. Water Resources Protection, 2018, 34 (5):13-19. (in Chinese))
- [14] 吴师. 南淝河水环境改善生态补水需求探讨 [J]. 江淮水利科技, 2015 (6):20-22. (WU Shi. Discussion on the need of ecological water supply for water environment improvement in Nanfeihe River [J]. Jianghuai Water Resources Science and Technology, 2015 (6):20-22. (in Chinese))
- [15] 魏巍,荣超,解磊,等. 合肥市水资源公报 [R]. 合肥:合肥市水务局,合肥水文水资源局,2017.
- [16] 魏巍,荣超,解磊,等. 合肥市水资源公报 [R]. 合肥:合肥市水务局,合肥水文水资源局,2018.
- (收稿日期:2019-10-06 编辑:彭桃英)

