

有机改性凹凸棒土对水中 As(Ⅲ) 的吸附性能研究

邓天天 侯宇梦* 陈 曦 李晗晟

(河南工程学院资源与环境学院, 郑州 451191)

摘 要 制备了 4 种不同类型的有机改性凹凸棒土, 并对其进行了水中 As(Ⅲ) 吸附性能和影响因素研究, 利用傅里叶变换红外光谱仪和 X 射线衍射仪对改性前后凹凸棒土的结构进行了分析。结果表明: 4 种改性凹凸棒土及纯凹凸棒土对水中 As(Ⅲ) 的吸附均符合准二级动力学方程和 Freundlich 等温吸附模型。4 种改性凹凸棒土对 As(Ⅲ) 溶液的吸附性能均优于纯凹凸棒土, 且具有一定的 pH 调节能力。傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射分析表明改性只发生在凹凸棒土表面。

关键词 有机改性剂, 凹凸棒土, As(Ⅲ), 吸附

Study on adsorption property of As(Ⅲ) in water by organic modified attapulgite

Deng Tiantian Hou Yumeng Chen Xi Li Hansheng

(School of Resource and Environmental, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191)

Abstract Four kinds of organic modified attapulgite were prepared, and the adsorption properties and influencing factors for As(Ⅲ) in water were studied. The structure of attapulgite before and after modification was analyzed by fourier transform infrared spectrometer and X-ray diffractometer. The results showed that the adsorption of four modified attapulgite and pure attapulgite on As(Ⅲ) in water accorded with the pseudo-second-order kinetic and Freundlich isothermal adsorption model better. The adsorption properties of four modified attapulgite to As(Ⅲ) solution were better than that of pure attapulgite, and had a certain pH adjustment ability. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the modification only occurred on the surface of attapulgite.

Key words organic modifier, attapulgite, arsenic(Ⅲ), adsorption

砷是国际癌症研究机构最早确认的一类致癌物质^[1], 可导致皮肤、心肌、呼吸、消化、神经、生殖、造血以及免疫等系统不同程度的损伤^[2]。中国水砷污染风险地图显示, 新疆、内蒙古、山西等地污染较为严重, 一些过去未知的高风险地区, 如江苏、湖北、安徽、河南等江淮地区以及四川中部等区域也被标注出来^[3]。砷化合物易迁移、转化及难降解等性质致使砷污染公害事件随时可能发生, 砷污染防治刻不容缓。

我国凹凸棒土(ATP)矿产资源丰富, 但 ATP 属于不可再生资源。高值化利用是目前 ATP 的发展目标。ATP 以及其他黏土矿物主要用于纺织、建

材、轻工等行业, 近年来虽然开始用于水处理方面, 但有关水砷污染的研究相对较少。邓西海^[4]系统研究了改性 ATP 对砷的吸附效果, 对酸改性、热改性和有机改性 ATP 的吸附效果进行了对比分析。结果表明, 盐酸改性 ATP 的 Zeta 电位明显升高, 因为盐酸中的 H⁺ 取代了晶层中的 Ca²⁺ 等其他阳离子, ATP 由钙质变为氢质, 发生了转型, 但效果不是十分理想; 热改性效果较好, 但需要马弗炉高温烘焙, 因此操作并不方便; 有机改性效果一般, 但相关研究并不全面。铁及其化合物等一直是较受欢迎的除砷材料, 但氧化还原性难以控制, 而 ATP 内部结构灵活, 去除砷的同时不会增加水体中其他污染成分或

基金项目: 河南省科技攻关项目(172102310245); 河南工程学院博士基金项目(D2016013)

作者简介: 邓天天(1987-), 女, 博士, 讲师, 从事水体重金属污染控制研究工作。

联系人: 侯宇梦(1995-), 女, 研究生, 研究方向为水体污染控制与修复。

盐分,较易达到水质标准。但因应用形式有限,一方面由于砷化合物呈分散的颗粒状态,进行吸附时分离回收较困难^[5],从而增加了成本且容易造成二次污染;另一方面颗粒物的堆密度大,致使动态吸附很难实现。上述原因导致 ATP 的应用受到制约。因此,必须对粉末状材料进一步处理,使其满足规模化应用的要求。

本研究利用非离子表面活性剂——壬基酚聚氧乙烯醚(TX-10)、阳离子表面活性剂——十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、阴离子表面活性剂——(直链)十二烷基苯磺酸钠(LAS)和硅烷偶联剂(KH-560)对 ATP 进行改性,探究其对水中 As(Ⅲ)的吸附效果及影响因素,并采用 X 射线衍射和傅里叶变换红外光谱分析加以证明,为 ATP 在水体砷污染处理中的应用提供实验数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

ATP,台州市名科塑业有限公司;TX-10,郑州忠信化工有限公司;CTAC,天津市光复精细化工研究所;LAS,北京亚迪精细化学品有限公司;KH-560,济南兴驰化工有限公司;盐酸,优级纯,北京化工厂;硫脲,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钠,优级纯,天津市大茂化学试剂厂;硼氢化钾,优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

原子荧光光度计(AFS-8220 型),北京吉天仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070 型),上海贺德实验设备有限公司;电子天平(FA2204B 型),上海天美天平仪器有限公司;高速万能粉碎机(FW80 型),北京中兴伟业仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),美国 Thermo Fisher 公司;X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型),德国 Bruker 公司;pH 计(14B-040 型),上海虹益仪器仪表有限公司。

1.2 改性 ATP 的制备

将 4 份 ATP(每份 20g)和 100mL 蒸馏水,置于聚四氟乙烯塑料瓶中,摇匀得到 ATP 分散液。在 ATP 分散液中分别加入 0.2mL TX-10、0.2mL KH-560、0.2g LAS、0.2g CTAC,在恒温振荡器中于 25℃振荡 24h,抽滤、烘干、粉碎,过 180 目筛,得到 4 种改性 ATP 样品。

1.3 等温吸附实验

取 4 种改性 ATP 样品及纯 ATP 各 6 份(每份 0.1g),置于 100mL 聚四氟乙烯塑料瓶中,依次加入

质量浓度 0.2mg/L、0.5mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L、5.0mg/L、10mg/L 的 As(Ⅲ)溶液 100mL,于 25℃振荡 24h,用 0.45μm 滤膜过滤上清液,测定剩余砷浓度。As(Ⅲ)溶液由亚砷酸钠(NaAsO₂)配制而成。

1.4 吸附动力学实验

称取 4 种改性 ATP 样品及纯 ATP 各 0.1g,分别与 100mL 质量浓度为 5mg/L 的 As(Ⅲ)溶液混合,然后置于聚四氟乙烯塑料瓶中,于 25℃分别振荡 30s、1min、2min、5min、10min、20min、40min、60min、300min、480min、720min、1440min,用 0.45μm 滤膜过滤上清液,测定剩余砷浓度。

1.5 吸附剂投加量对吸附效果的影响实验

称取 4 种改性 ATP 样品(0.05g、0.1g、0.15g、0.2g)及 0.25g 纯 ATP,分别与 100mL 质量浓度为 5mg/L 的 As(Ⅲ)溶液混合,然后置于 100mL 聚四氟乙烯塑料瓶中,于 25℃振荡 24h,用 0.45μm 滤膜过滤上清液,测定剩余砷浓度。

1.6 pH 对吸附效果的影响实验

称取 4 种改性 ATP 样品及纯 ATP 各 0.1g,分别与 100mL 质量浓度为 5mg/L 的 As(Ⅲ)溶液混合,然后置于 100mL 聚四氟乙烯塑料瓶中,用 0.1mol/L 的 HCl 或 NaOH 将混合溶液 pH 分别调至 3、4、5、6、7、8、9、10,于 25℃振荡 24h,用 0.45μm 滤膜过滤上清液,测定剩余砷浓度。

1.7 温度对吸附效果的影响实验

称取 4 种改性 ATP 样品及纯 ATP 各 0.1g,分别与 100mL 质量浓度为 5mg/L 的 As(Ⅲ)溶液混合,然后置于 100mL 聚四氟乙烯塑料瓶中,分别于 25℃、35℃、45℃振荡 24h,用 0.45μm 滤膜过滤上清液,测定剩余砷浓度。

1.8 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪测定改性后样品的官能团变化;采用 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线的测定

砷初始质量浓度与吸附率及吸附量的关系曲线图见图 1。由图可知:随着砷初始质量浓度的增大,5 种吸附剂对水中 As(Ⅲ)吸附量逐渐增加,吸附率缓慢升高然后逐渐平稳;砷初始质量浓度为 5mg/L、10mg/L 时,吸附率基本保持不变,但改性 ATP 样品对水中 As(Ⅲ)吸附量均高于纯 ATP。原因可能

是:(1)整个吸附过程是吸附和解析逐渐趋于动态平衡的过程,水中砷初始质量浓度升高时,浓度梯度增大,扩散传质通量也增大,从而促进了吸附;(2)吸附剂在密封容器中的吸附过程相当于高压均质处理,使 ATP 表面的羟基裸露出来,增加了反应活性位点,且 ATP 经改性后悬浮稳定性明显提升,分散更均匀,从而提高了吸附效果。

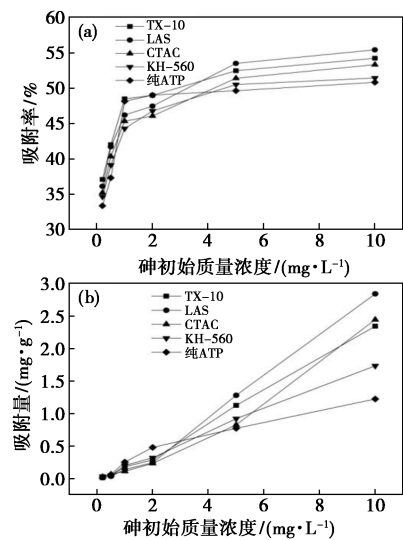


图 1 砷初始质量浓度与吸附率(a)及吸附量(b)的关系曲线图

理论分析常用的等温吸附模型为 Langmuir 和 Freundlich。Langmuir 等温吸附方程见式(1):

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L C_e} + \frac{1}{Q_m} \tag{1}$$

式中, Q_e 为平衡吸附量,mg/g; Q_m 为单层饱和吸附量,mg/g; C_e 为平衡浓度,mg/L; K_L 为 Langmuir 等温吸附方程的平衡常数,L/mg。

Freundlich 等温吸附方程见式(2):

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \tag{2}$$

式中, K_F 为 Freundlich 等温吸附方程的平衡常数; $1/n$ 为 Freundlich 吸附模型指数。

利用上述 2 种等温吸附模型对实验数据进行拟合,拟合的等温吸附曲线图见图 2,拟合参数见表 1。

从表 1 可以看出:用 TX-10、LAS、CTAC、KH-560 改性的 ATP,其单层饱和吸附量分别为 1.27mg/g、0.99mg/g、0.391mg/g、0.5682mg/g,均大于纯 ATP 的单层饱和吸附量(0.263mg/g);Freundlich 吸附模型指数 $1/n$ 分别为 1.08823、0.96886、1.01989、0.88059,均大于纯 ATP 的 $1/n$ (0.72485),表明 4 种改性 ATP 样品的吸附性能均优于纯 ATP。从表 1 还可以看出,利用 Langmuir

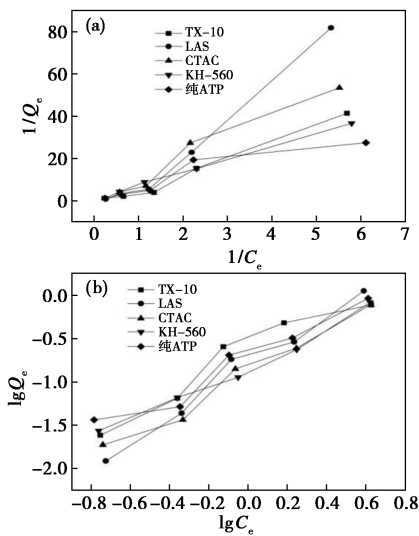


图 2 利用 Langmuir(a)和 Freundlich(b)模型拟合的等温吸附曲线图

表 1 利用 2 种等温吸附模型拟合的相关参数

吸附剂 类型	Langmuir 吸附模型参数			Freundlich 吸附模型参数		
	$Q_m /$ (mg·g ⁻¹)	$K_L /$ (L·mg ⁻¹)	R^2	K_F	$1/n$	R^2
TX-10	1.27	0.0115045	0.9839	6.39455	1.08823	0.9280
LAS	0.99	0.02611	0.9789	4.7062	0.96886	0.9792
CTAC	0.391	0.05627	0.9694	1.13173	1.01989	0.9766
KH-560	0.5682	0.0109285	0.9971	2.1525	0.88059	0.9838
纯 ATP	0.263	0.03656	0.867	0.197	0.72485	0.9474

注: R 为相关系数。

等温吸附模型拟合的相关系数略大于 Freundlich 模型的相关系数。研究表明^[6],在液相吸附中,ATP 内部孔道、外表面遍布吸附位点,且所有吸附位的吸附能都不同,颗粒表面是非均匀的。5 种吸附材料的平衡吸附量实验值均大于单层饱和吸附量理论值,表征分析也证明吸附仅发生在 ATP 表面。由此可知,ATP 吸附 As(Ⅲ)不是单层吸附,改性 ATP 及纯 ATP 对水中 As(Ⅲ)的吸附不符合 Langmuir 吸附模型。而 Freundlich 吸附模型是在假设表面具有不同类型吸附位点的情况下成立的,且拟合效果较好。因此,有机改性 ATP 对水中 As(Ⅲ)的吸附符合 Freundlich 吸附模型。

2.2 吸附动力学研究

ATP 样品吸附量与吸附时间的关系曲线图见图 3。由图可知:4 种改性 ATP 样品对砷的吸附量在初期均急速上升,直至 400~600min 左右趋于平缓;而纯 ATP 在 2h 左右才开始逐渐放缓,说明 4 种

改性剂均起到了促进吸附的作用。这是因为有机改性可以改变 ATP 表面物理化学结构和离子状态,对吸附 As(Ⅲ)起到促进作用。Manning 等^[7]认为,吸附反应在初始阶段会因吸附剂表面含有大量吸附位点而迅速进行反应,一段时间后,吸附剂表面的吸附位点逐渐被占据,吸附过程中的吸附与解析逐渐达到动态平衡,整体显示不再吸附。该结论与实验结果相符。

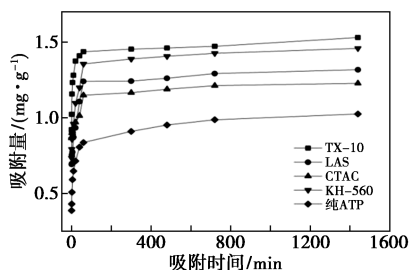


图 3 ATP 样品吸附量与吸附时间的关系曲线图

吸附动力学主要阐述了吸附速度和动态平衡的问题,其中,一级和二级动力学模型较适合描述吸附剂表面物化性质不同的吸附过程,而利用准一级动力学模型拟合的理论平衡吸附量与实验所得平衡吸附量相差很大,因此无需考虑。双常数速率模型常用来描述反应较复杂的磷、砷的吸附动力学过程^[8]。Elovich 动力学方程成立的假设条件是吸附剂的表面吸附能是非均质分布,可以揭示其他方程所忽略的不规则数据^[9]。因此选择准二级动力学、Elovich 动力学、双常数速率模型进行对比研究。

准二级动力学方程见式(3):

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_{e2}^2 K_2} + \frac{t}{Q_{e2}} \quad (3)$$

式中, Q_t 为 t 时刻吸附量, mg/g ; Q_{e2} 为理论平衡吸附量, mg/g ; t 为反应时间, min ; K_2 为准二级动力学模型平衡速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

Elovich 动力学方程见式(4):

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4)$$

式中, α 、 β 分别为方程相关参数。

双常数速率方程见式(5):

$$\ln Q_t = \ln k + \frac{1}{n} \ln t \quad (5)$$

式中, $1/n'$ 、 k 分别为方程相关参数。

利用动力学模型拟合的相关参数见表 2。由表可知:准二级动力学模型拟合的相关系数 R^2 最好,并且理论平衡吸附量 Q_{e2} 与实验所得平衡吸附量 Q_e 很接近,而本研究的实验数据点在 Elovich 动力学方程和双常数速率模型的拟合图中分布散乱,相关

表 2 利用动力学模型拟合的相关参数

吸附剂 类型	$Q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) (实验值)	准二级动力学 模型参数			Elovich 动力学 模型参数	双常数 速率模 型参数
		$Q_{e2}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_2	R^2	R^2	R^2
TX-10	1.0172	0.9977	0.255	0.9936	0.0366	0.0368
LAS	0.9217	0.9511	0.0514	0.9903	0.2315	0.2499
CTAC	0.8220	0.8347	0.2032	0.9888	0.0694	0.0731
KH-560	0.9734	0.9495	0.0744	0.9938	0.3121	0.3088
纯 ATP	0.6509	0.6965	0.2991	0.9559	0.2560	0.2571

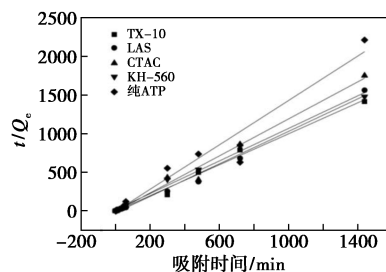


图 4 利用准二级动力学模型拟合的吸附动力学曲线图

性较差。故有机改性 ATP 对水中 As(Ⅲ)的吸附符合准二级动力学方程,以物理吸附为主,化学吸附为辅,拟合的吸附动力学曲线图见图 4。

2.3 影响因素分析

2.3.1 吸附剂投加量对 As(Ⅲ)吸附效果的影响

图 5 为吸附剂投加量对 As(Ⅲ)吸附量及吸附率的影响。由图可知:在质量浓度为 10mg/L 的 100mL As(Ⅲ)溶液中,随着吸附剂投加量的增大,吸附率呈小幅上升,而吸附量逐渐下降;投加量为

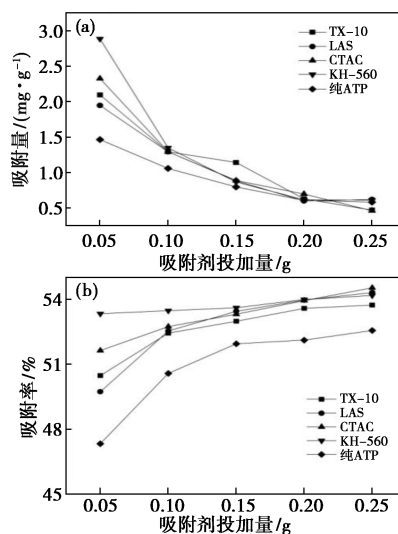


图 5 吸附剂投加量对吸附量(a)及吸附率(b)的影响

0.1g 左右,吸附率趋于稳定;改性 ATP 样品的吸附量和吸附率均高于纯 ATP。吸附点位数逐渐增多,但溶液中 As(Ⅲ)含量一定,此时吸附过程已逐渐达到动态平衡,继续增大投加量并不会提高吸附率。

彭英春^[10]的研究表明,随着 ATP 用量的增加,晶体间距不断缩小,表面负电场影响范围及其强度均变大,因此 ATP 对 AsO_4^{3-} 的排斥力逐步增大,使得 ATP 对 As(Ⅲ)的吸附变得更难;当 ATP 用量增加到一定值时,由于表面效应而产生的 AsO_4^{3-} 与负电场之间的吸引与排斥达到平衡时,ATP 便不再吸附水溶液中的 As(Ⅲ)。该结论与实验结果相符。

2.3.2 pH 对 As(Ⅲ)吸附效果的影响

图 6(a)为吸附剂初始 pH(pH_0)与平衡 pH(pH_e)的关系曲线图。由图可知: pH_0 在 4~9 范围时,平衡溶液 pH 均向 7.0 ± 0.5 靠拢。由此推测,改性 ATP 的 Si—O 键和 Al—O 键水解所得—OH 可显示酸碱两性,吸附剂与 As(Ⅲ)在弱碱情况下发生水解反应,得到呈酸性的羟基,消耗 OH^- ,从而降低溶液 pH;在弱酸性时水解得到呈碱性羟基,从而增大 OH^- 含量。故 4 种有机改性 ATP 样品对水中 As(Ⅲ)的吸附反应具有调节 pH 的能力,处理含砷废水或超标饮用水时均可降低处理成本。

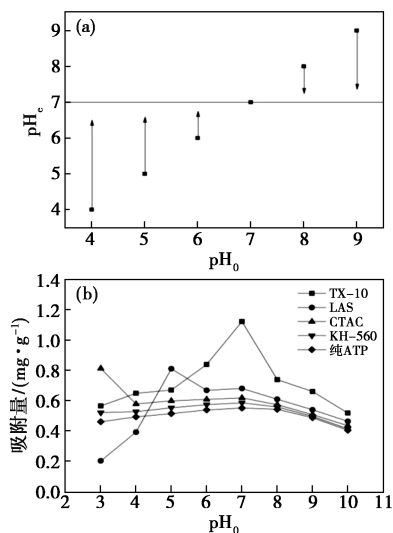


图 6 吸附剂 pH_0 与平衡 pH_e 曲线图(a)及 pH 对 As(Ⅲ)吸附量的影响(b)

图 6(b)为 pH 对 As(Ⅲ)吸附量的影响。由图可知, pH_0 在 3~10 范围时, TX-10 改性 ATP 在 $\text{pH}=7$ 时吸附量最大,为 1.1224mg/g ,整体趋势是以 $\text{pH}=7$ 为最高点呈山峰状向两边递减。这是因为 TX-10 溶水电离后,同时带有阴阳 2 种电荷,并

对改性 ATP 进行多层的表面吸附及络合配位,且中性条件下吸附反应更稳定。LAS 改性 ATP 在 $\text{pH}=5$ 时吸附量最大,为 0.81248mg/g 。CTAC 改性 ATP 在 $\text{pH}=3$ 时吸附效果较好,可能是因为低 pH 促使 ATP 更易质子化而带正电荷,加强静电作用,从而促进对 As(Ⅲ)的吸附,而弱酸、弱碱环境对吸附量影响不大。KH-560 改性 ATP 和纯 ATP 基本不受 pH 变化的影响。 $\text{pH}>7$ 时,吸附量普遍降低,推测是因为 ATP 表面电荷由正变负,增大了端面电荷互斥力。

由此可见,pH 对吸附反应有较大影响,且改性 ATP 具有不同适用范围。一般情况下, TX-10 改性 ATP 更适合工程应用,既可满足高吸附量,又可使含砷废水达到排放标准; pH 波动较大时可选择 KH-560 改性 ATP,省去缓冲溶液的同时,达到除砷目的; LAS 改性、CTAC 改性 ATP 分别适用于弱酸和强酸条件,在达到排放标准的前提下不影响吸附量。

2.4 吸附热力学研究

标准自由能改变量是判断一个反应过程为自发性的基本标准,标准焓变的正负可判断整体吸附反应为吸热过程还是放热过程。吸附体系的自由能用式(6)表示^[11]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln K_d \quad (6)$$

式中, ΔG° 为标准自由能改变量, kJ/mol ; ΔH° 为标准焓变, kJ/mol ; ΔS° 为标准熵变, kJ/K ; R 为气体摩尔常数,取 $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为绝对温度, K_d 为表观吸附平衡常数, mg/L 。

在温度为 25°C 、 35°C 、 45°C 条件下, 5 种吸附剂对水中 As(Ⅲ)吸附性能的影响见图 7(a)。由图可知,有机改性 ATP 样品与纯 ATP 在不同温度条件下对水中 As(Ⅲ)吸附性能的影响相差不大,也没有明显规律。随着温度的升高,吸附量随之降低。而温度升高会提高表面活性剂在水中的溶解度,从而导致吸附量下降,故升温不利于吸附。

根据式(6),由 ΔG° 对 T 作图,得到 $T-\Delta G^\circ$ 曲线图[见图 7(b)]。一般情况下,物理吸附的 ΔG° 小于化学吸附的 ΔG° ,且前者 ΔG° 在 $-20\sim 0\text{kJ/mol}$ 范围内,后者 ΔG° 在 $-400\sim 80\text{kJ/mol}$ 范围内。实验分析表明:本研究的 ΔG° 均在 $0\sim 20\text{kJ/mol}$ 范围内,因此有机改性 ATP 样品对水中 As(Ⅲ)的吸附是化学吸附; $\Delta H^\circ < 0$,即吸附过程为放热反应,正符合升温不利于吸附的判断。

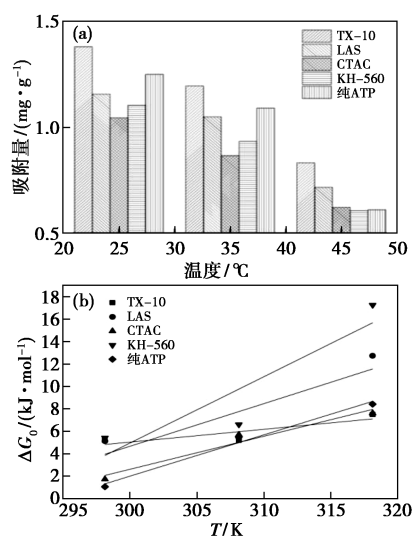


图 7 不同温度条件下吸附剂对吸附量的影响(a)及 $T-\Delta G^0$ 曲线图(b)

2.5 结构分析

2.5.1 FT-IR 分析

图 8 为吸附剂的 FT-IR 谱图。由图看出:LAS 改性 ATP 在 3612cm^{-1} 处出现的尖谱带为游离的羟基;在 3432.7cm^{-1} 处 CTAC、LAS 改性 ATP 的羟基伸缩振动强度相较纯 ATP 均增加,谱带变宽,表明 ATP 与改性剂间形成分子内或分子间氢键;用 CTAC 改性的 ATP 在 779cm^{-1} 处所示峰带,可归属于不饱和 C—H 面外弯曲振动频率区; 2925.5cm^{-1} 、 2848.4cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 基团的对称和反对称伸缩振动峰,说明 LAS、CTAC 改性剂与 ATP 表面发生了作用; 1637.3cm^{-1} 处为吸附水的弯曲振动峰^[12]; 1031.75cm^{-1} 处为 ATP 的特征吸收峰。 500cm^{-1} 以下区域在相近频率容易导致振动耦合作用,造成吸收谱带的裂分和位移^[13]。上述分析表明有机改性剂与 ATP 成功结合。

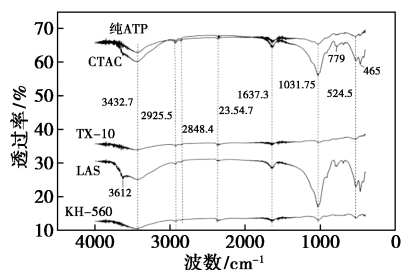


图 8 吸附剂的 FT-IR 谱图

2.5.2 XRD 表征

吸附剂的 XRD 谱图见图 9。由图可知,最强特征衍射峰均在 $2\theta=26.7^\circ$ 左右,对应于 ATP 的(300)晶面衍射。采用 Jade 6.0 软件对吸附剂的相关参

数进行分析,结果见表 3。

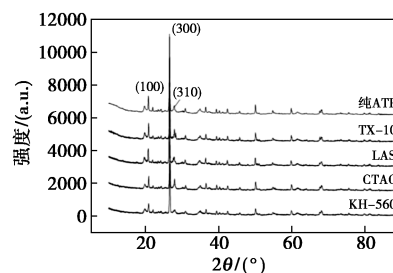


图 9 吸附剂的 XRD 谱图

表 3 采用软件 Jade 6.0 分析的吸附剂的相关参数

(hkl)	$2\theta/^\circ$	物相名称	强度/%
(300)	26.707	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100
(100)	20.879	SiO_2	16
(310)	27.986	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	18

注:(hkl)为干涉面; $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为硅酸盐钙长石。

由表 3 可知:ATP 的物相组成、特征衍射峰位置和晶面间距均无较大变化,说明有机改性剂很难对 ATP 晶体结构造成影响,改性剂未进入 ATP 内部,所以改性只发生在 ATP 表面。这也验证了 2.1 节中对等温线的判定。但表面改性促使原团聚体更分散,由此导致衍射峰强度降低^[14]。在形成过程中类质同象取代等行为致使 ATP 内外的各种离子被取代,ATP 晶体常带少量负电荷而表现出较好的吸附性能^[12]。

3 结论

(1)4 种有机改性 ATP 及纯 ATP 对水中 As(Ⅲ)的吸附均符合 Freundlich 等温吸附模型和准二级动力学方程,准二级动力学方程显示 4 种有机改性 ATP 的吸附量至少高于纯 ATP 吸附量 1 倍,且平衡时间更短。FT-IR 表征结果也证明有机改性剂与 ATP 成功结合。

(2)吸附剂对水中 As(Ⅲ)的吸附是自发的放热反应,升温不利于吸附。此外,有机改性 ATP 及纯 ATP 与 As(Ⅲ)的反应对 pH 具有调节能力。

参考文献

- [1] International agency for research on cancer (IARC). Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1 to 42. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to human[R]. Geneva: World Health Organization, 1987.

(下转第 193 页)