

三维层级花状活性氧化铝纳米材料的制备及其除砷性能研究

李荣辉¹, 郝义征², 胡楠楠²

(1. 天津力神电池股份有限公司力神研究院, 天津 300384; 2. 四川建筑职业技术学院, 德阳 618000)

摘要: 以硝酸铝和尿素为原料, 通过简单的水热和高温煅烧法自组装形成三维层级花状活性氧化铝。这种结构既保留了氧化铝丰富的纳米级别活性位点, 同时具有微米级的三维尺寸, 在柱吸附除砷实验中起到骨架支撑作用, 而其较大的比表面积可以确保水中的砷酸根离子与吸附位点充分接触, 从而有效吸附水中砷酸根离子, 相较商用活性氧化铝具有更好的除砷性能, 且不会对水体产生二次污染。对制备的活性氧化铝材料的除砷动力学进行了分析, 明确了吸附动力学准一级和准二级模型的应用条件和范围。通过对该材料吸附砷酸根前后 Zeta 电位的变化的研究和离子强度实验进一步验证发现, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 As(V) 的吸附机理遵循内球配位模型, 而对 As(III) 的吸附机理遵循外球配位模型。

关键词: 三维层级花状氧化铝; 晶体生长; 吸附动力学; 吸附模型机理

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

3D Hierarchical Flower Like Alumina Nanomaterials: Preparation and Arsenic Removal Performance

LI Rong-Hui¹, JIA Yi-Zheng², HU Nan-Nan²

(1. Research Institute of Tianjin Lishen Co.Ltd, Tianjin 300384, China; 2. Sichuan College of Architectural Technology, De-yang 618000, China)

Abstract: A 3D flower-like active alumina material was synthesized through a simple hydrothermal method following by calcination at 500 °C. This structure retains abundant nanoscale active sites and micro-scale 3D size. In the column adsorption test, when the arsenic-contaminated water flows through the material, this 3D hierarchical structure not only serves as a skeleton support, but also provides adsorption site with larger specific surface area so that the arsenate ion can be fully adsorbed. The synthesized alumina in this study performs better arsenic removal than the commercial one without secondary pollution in the water body. The arsenic removal kinetic tests clarify the application conditions of the pseudo first- and second-order adsorption kinetic models. Zeta potential and ionic strength reveal that the mechanism of adsorption of As (V) on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ follows the inner spherical model, while the adsorption of As (III) follows the outer spherical model.

Key words: 3D hierarchical Al_2O_3 ; crystal growth; adsorption kinetics; adsorption mechanism

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具备多孔性、高比表面积(200~300 m²/g)和良好的热稳定性, 被称“活性氧化铝”, 是一种良好的吸附材料, 被广泛用作炼油、橡胶、化肥、石

油等化学工业的吸附剂^[1-4]。

1971年, Bellack^[5]发现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以除掉水中的砷。国内外许多学者对氧化铝的吸附反应行为进行

收稿日期: 2018-07-11; 收到修改稿日期: 2018-09-25

基金项目: 四川省教育厅科学研究重点项目(17ZA0251)

Key Science Research Projects of Sichuan Education Department (17ZA0251)

作者简介: 李荣辉(1983-), 男, 博士. E-mail: lrh031776@163.com

通讯作者: 郝义征, 副教授. E-mail: yzjia@alum.imr.ac.cn

了研究, Patra 等^[6]报道了一种高效的自组装介孔 α - Al_2O_3 材料, 该介孔 α - Al_2O_3 材料由 2~10 nm 的球形纳米颗粒组成, 拥有较大的比表面积 (231~497 m^2/g), 对水溶液中的砷酸根具有极强的吸附能力; Han 等^[7]采用三嵌段共聚物 Pluronic P123 作为模板, 通过与氢氧化铝溶胶进行化合反应, 然后通过煅烧制备介孔氧化铝。该介孔氧化铝材料对砷(V) 具有极好的吸附效果, 在近中性水溶液中 ($\text{pH} = 6.6 \pm 0.1$) 最大吸附量可达 36.6 mg/g 。已有的文献对氧化物砷吸附性能进行了大量研究, 但缺少对砷吸附动力学的分析, 尤其是在砷吸附上常用的准一级动力学方程和准二级动力学方程的适用条件和范围没有详细分析, 随意使用动力学方程。为了更好地了解准一级和准二级动力学模型的控制机制和限制因素, 需要将实验数据代入吸附动力学模型进一步分析, 对理解和应用吸附动力学模型具有很好的指导作用。

纳米材料由于颗粒极小, 在使用过程中很难回收和再利用, 导致其在污水处理过程中易对水体造成二次污染。为了解决这一问题, Linda 等^[8]通过将 γ - Al_2O_3 纳米颗粒 (AluNPs) 嵌入到冷冻凝胶介孔结构中制备了 AluNPs/聚合物复合吸附剂, 并对该吸附剂在除砷后的水体中 AluNPs 纳米颗粒的泄露和毒性进行了监测, 结果显示该复合吸附材料不仅可以有效吸附水中的砷酸根离子, 且在处理后的水体中并没有检测到 AluNPs 纳米颗粒。但该方法由于引入高分子聚合物作为氧化铝纳米颗粒的载体, 大大降低了纯氧化铝纳米材料的吸附能力, 且成本较高。如果能用氧化物本体作为骨架结构代替聚合物载体, 同时保留氧化物的纳米活性点, 则有望很好地解决纳米吸附剂的问题。

本研究以硝酸铝和尿素为原料, 通过简单的水热和高温煅烧法自组装形成三维层级花状活性氧化铝, 并对制备的活性氧化铝材料的除砷动力学进行分析, 探讨了准一级和准二级动力学模型的控制机制和限制因素。同时对 As(V) 和 As(III) 的除砷机理进行了研究。

1 实验方法

1.1 γ - Al_2O_3 材料的制备

首先, 将 0.75 g 九水合硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 和 0.24 g 的尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 分别加入到一定量的二次去离子水中, 磁力搅拌直至其充分溶解, 然后将该混合溶液加入到 100 mL 的特氟龙釜里进行水热

反应, 水热时间分别为 5 和 12 h, 水热温度 180 $^\circ\text{C}$ 。水热反应后得到的样品记为 A, 将样品 A 在马弗炉中 500 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 得到的样品记作 B。

1.2 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜 (SUPRA35, ZEISS, Germany) 对样品的形貌进行表征。采用 X 射线衍射 (XRD, X-ray Diffraction) 技术标定样品的晶体结构和晶粒大小, 所用设备为 D/MAX 2004 粉末衍射仪 (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan), Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射源, 波长为 0.15418 nm, 扫描步长为 0.2 $^\circ$ 。采用 JADE 软件对 XRD 进行全谱拟合和晶粒大小计算。首先用 Jade 软件扣除 XRD 全谱背景, 同时扣除 Cu $\text{K}\alpha_2$, 然后作一次图谱平滑, 以便于精确拟合, 保证拟合误差 $R < 5\%$ 。

通过谢乐公式计算晶粒大小, 谢乐公式为:

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

式中: λ 为 X 射线平均波长; β 为衍射峰的半高宽; θ 为 X 射线衍射角。

由于不同晶面的晶粒尺寸是不同的, 该方法计算的晶粒尺寸是各个晶体方向上的平均值。另外测试前需要以完全退火态 Si 粉作为标样, 制作仪器展宽曲线, 计算时再将仪器的展宽扣除掉。

1.3 除砷性能测试

砷吸附动力学测试过程如下: 将制备的 0.1 g 氧化铝样品加入到 1000 mL 浓度为 1 mg/L 的 As(III) 和 As(V) 溶液中, 溶液 pH 分别为 7.5 和 6.7, 密闭后在室温 (25 $^\circ\text{C}$) 下用磁力搅拌器匀速搅拌, 每隔一段时间取出 5 mL 样品, 用高速离心机离心后取上清液, 用原子荧光光度计 (AFS-98000) 对残余砷浓度进行测试。

柱吸附实验测试过程如下: 在室温 (25 $^\circ\text{C}$) 条件下, 将制备好的活性氧化铝吸附材料填充在 $\phi 15 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 的圆柱内, 所用吸附剂体积为 10.6 mL, 吸附剂重量 12.8 g, 实验中所用的含砷溶液是用去离子水配制的, 初始浓度为 93 $\mu\text{g/L}$, 实验中通水方式采用上部进水、下部出水的方式, 实验装置示意图如图 1 所示。

采用微电泳仪测 Zeta 电位随 pH 的变化。微电泳仪的型号为 JS84H 微电泳仪 (上海中晨数字技术设备有限公司), 在室温下, 将 0.2 mol/L 的氧化铝悬浊液调节到不同 pH 范围 (3~10), 取适量悬浊液加入测量槽进行测量。用相同的方法, 将不同浓度的 As(III) 或者 As(V) 加入到上述氧化铝悬浊液中, 搅拌 2 h 后, 调节 pH 至 3~11, 通过微电泳仪就可以测试不同砷浓度条件下的 Zeta 电位随 pH 变化曲线。

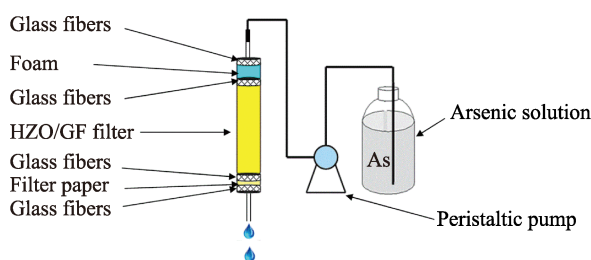


图1 柱吸附除砷实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the column test device for arsenic removal

2 结果和讨论

2.1 γ - Al_2O_3 材料的表征

样品 A 和样品 B 的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2(a)可以看出, 水热时间由 5 h 延长到 12 h, 对应样品的衍射峰没有差别, 得到的样品均为拟薄水铝石 γ - AlOOH , 对应标准衍射卡片 21-1307。可见延长水热时间对样品的晶体结构和晶粒大小几乎没有影响, 通过 Jade 软件拟合后计算得到晶粒尺寸约为 6 nm。

煅烧得到的样品 B 的衍射峰如图 2(b)所示, 经过 500 °C 煅烧 2 h 后, 水热样品 A 的 γ - AlOOH 晶粒发生脱水相变生成氧化铝(γ - Al_2O_3), 对应标准衍射卡片 29-0063, 它保留了 γ - AlOOH 的晶粒尺寸, 通过 Jade 软件拟合后计算得到氧化铝的晶粒尺寸约为 5 nm。

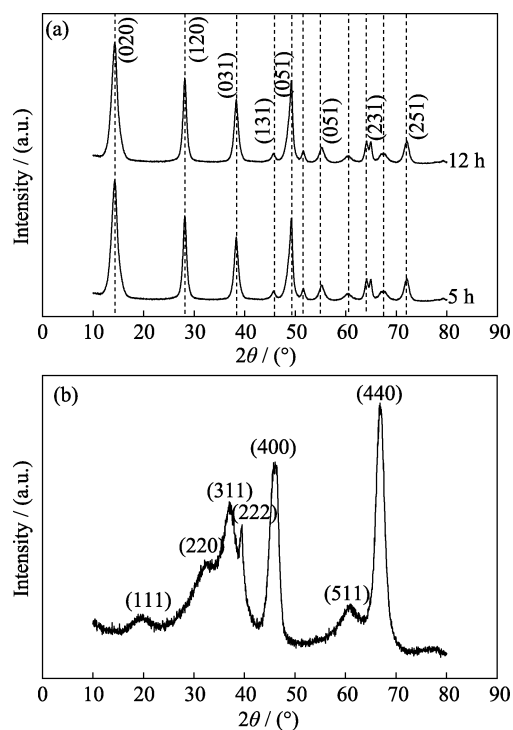


图2 样品 A (a)和样品 B (b)的 XRD 图谱

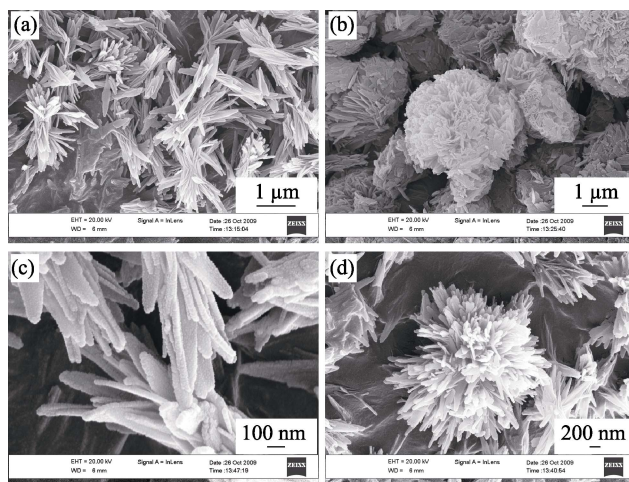
Fig. 2 XRD patterns of sample A (a) and sample B (b)

图 3 为不同水热时间的样品经煅烧后得到的样品 B(γ - Al_2O_3)的扫描电镜照片。当水热时间为 5 h 时, 煅烧得到的是片状氧化铝, 每个片状氧化铝表面都有许多突起的纳米级氧化铝小颗粒, 多个片状氧化铝在水热环境中通过自组装的方式聚在一起, 形成活性氧化铝束条, 如图 3(a)和(c)所示; 当水热时间延长至 12 h 时, 煅烧样品的氧化铝束条又通过自组装的方式聚集在一起, 形成 3 μm 左右的三维多层次的花状团束结构, 如图 3(b)和(d)所示。

实验中当 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和尿素溶解到二次去离子水中后形成无色透明的溶液, 此时溶液呈酸性。当水热温度升高到 80 °C 以上后, 溶液中的尿素开始分解出 OH^- , 溶液 pH 上升, 与溶液中的 Al^{3+} 反应后逐渐生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 反应过程如式(2)和(3)所示。在水热条件下, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经过脱水后生成拟薄水铝石(γ - AlOOH), 如反应式(4)所示。



拟薄水铝石由八面体晶胞 AlO_6 组成, 这些八面体晶胞沿着(010)晶面长成二维层状结构, 在层与层之间通过 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键连接。拟薄水铝石进行水热反应的过程非常复杂, 包括几种不同晶体结构的产生及其相互之间的聚合过程。在水热反应的最初阶段, 氢氧化铝胶体溶解, 在体系的生长区内形成 $\text{Al}-\text{O}$ 的生长基元, 这些生长基元逐渐沿着(010)平面生长, 就形成薄片。这些薄片通过自组装过程形成花状等结构, 如图 4 所示。

图3 不同水热时间的样品经煅烧后得到的样品 B(γ - Al_2O_3)的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of sample B (γ - Al_2O_3) calcined from the sample hydrothermal treated for 5 h (a, c) and 12 h (b, d) with the magnification (c, d) of (a) and (b), respectively

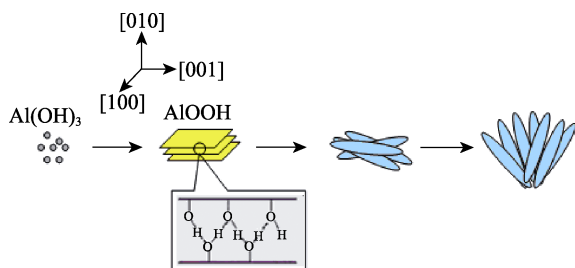


图 4 花状氧化铝的形成过程示意图

Fig. 4 Scheme for the formation of flower-like alumina

吸附-脱附等温线是计算比表面积和孔径分布最基本的数据。通过氮吸附脱附测试对制备的活性氧化铝进行比表面积和孔径分布测试,结果如图 5(a)所示,通过对吸附脱附实验数据计算可知,该材料比表面积为 $231.7 \text{ m}^2/\text{g}$,和商业用活性氧化铝球的比表面积一致,且具有窄的孔径分布,孔径大小集中在 3.7 nm ,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类标准,该材料的孔大部分属于介孔。根据 IUPAC 的规定,该迟滞回线的类型属于 H3 型,如图 5(b)所示。该迟滞回线由片状颗粒或者裂隙孔材料给出。

2.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的除砷动力学研究

在固-液体系中,吸附动力学常用准一级和准二级动力学模型进行拟合^[9-10]。

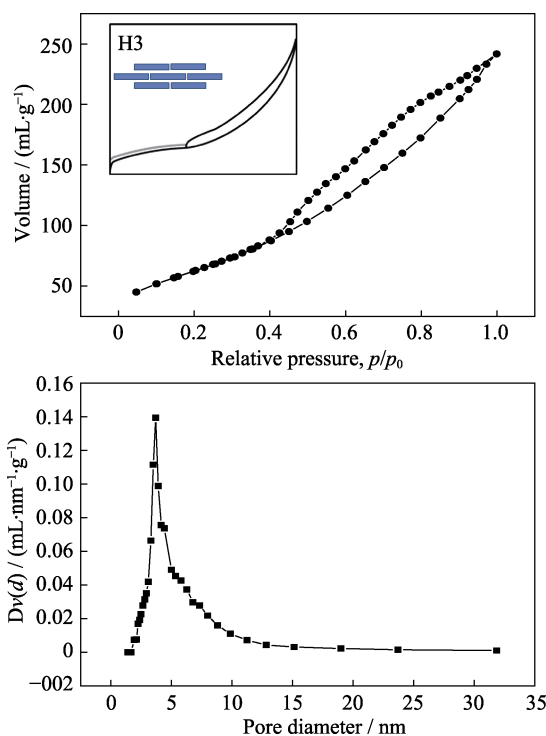


图 5 (a)氮气吸附-脱附曲线和 H3 迟滞回线示意图(插图), (b)孔径分布图

Fig. 5 (a) N_2 adsorption desorption curve and schematic diagram of H3 hysteresis loop (inset), and (b) pore size distribution curve

设在某个吸附过程中, B 为吸附剂, A 为吸附质, C 为吸附产物, 那么吸附方程可以写成:



由于吸附剂 B 的浓度远远大于吸附质 A 的浓度, 所以可以假设 B 浓度不变。吸附速率方程可以表达为:

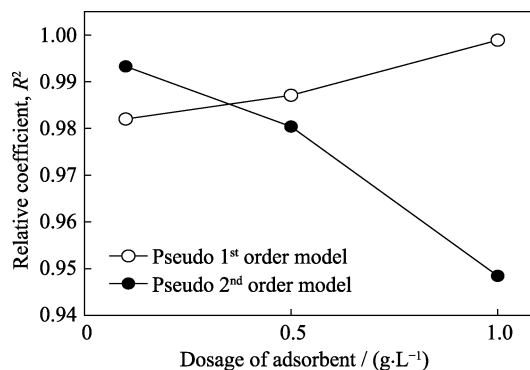
$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k(C_A)^n \quad (6)$$

式中, k 为反应速率常数, C_A 为吸附质 A 的浓度, 即速率方程式中各种物质浓度均 1 mol/L 时的反应速率。

当 n 为 1 时, 式(6)被称为准一级动力学方程; 当 n 为 2 时, 式(6)被称为准二级动力学方程^[11]。

实验用三种逐级递增的吸附剂用量(0.1、0.5 和 1.0 g/L)来做吸附 As(V)时的动力学研究, 并考察用准一级和准二级动力学模型进行拟合的情况, 将拟合得到的相关系数的平方(R^2)与吸附剂用量作图, 如图 6 所示。从图 6 可以看出, 随着吸附剂用量的增加, 用准一次方程拟合得到的相关系数平方(R^2)逐渐接近 1, 而用准二次方程拟合得到的相关系数平方(R^2)逐渐远离 1。这说明在相同砷浓度下, 当吸附剂材料用量较少时, 使用准二次方程拟合较合适; 当吸附剂材料用量较多时, 使用准一次方程拟合较合适。

对于以上现象, 经分析认为, 当 As/ Al_2O_3 的比值较低时, 即当吸附剂 Al_2O_3 用量较多时, Al_2O_3 表面有充足的吸附位来吸附砷酸根离子, 体相溶液中的 As 分子就不会因为已经吸附在 Al_2O_3 表面的 As 分子之间的相互排斥力而降低吸附速率。相反, 如果 As/ Al_2O_3 的比值较高, 在吸附过程后期, As 分子会占据 Al_2O_3 表面相当一部分活性位, 这样体相溶液中的 As 分子就会由于吸附在 Al_2O_3 表面的 As 分子之间的相互排斥力或者 Al_2O_3 团聚体颗粒内孔扩

图 6 吸附动力学准一次和准二次模型拟合相关系数(R^2)与吸附剂用量的关系Fig. 6 Correlation coefficient (R^2) of pseudo 1st and 2nd kinetics models on As(V) with different dosages of adsorbent

散阻力而降低吸附速率,所以随着时间延长,吸附速率会严重衰退。因此,当 $\text{As}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值较低时,吸附动力学较快,低指数速率方程(零级方程,一级方程)拟合更合适;当 $\text{As}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值较高时,吸附速率受到内孔扩散阻力或者表面吸附分子排斥力影响较大,高指数速率方程(二级方程)较合适。

2.3 柱吸附实验

用图 1 所示装置对含砷水体进行柱吸附测试,水体中砷的总含量约为 $93 \mu\text{g}/\text{L}$,其中 As(III) 含量约占总砷含量的 30%。当空床接触时间为 4 min 时,该研究制备的吸附剂可以处理约 24000 空床接触体积(BV, Bed Volume)的水量后才会达到 $10 \mu\text{g}/\text{L}$ 饮用水上限,如图 7(a)所示。在此过程中同时对所处理的水体的 Al 含量进行测试,结果表明,所处理水体中的 Al 元素含量一直低于 $5 \mu\text{g}/\text{L}$ 。而采用商用氧化铝(国药集团沪试)只能处理 15000 BV 的水量,如图 7(b)所示。这是由于制备的氧化铝具有微米级的三维层级结构,当水流通过时可以起到骨架支撑作用,而氧化铝较大的表面积可以确保水中的砷酸根离子与吸附位点充分接触,从而有效吸附水中砷酸根离子,且不会造成纳米氧化铝对处理后水的二次污染。

2.4 竞争离子吸附实验

采用 H_2PO_4^- 、 HCO_3^{2-} 、 Sb(V) 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和

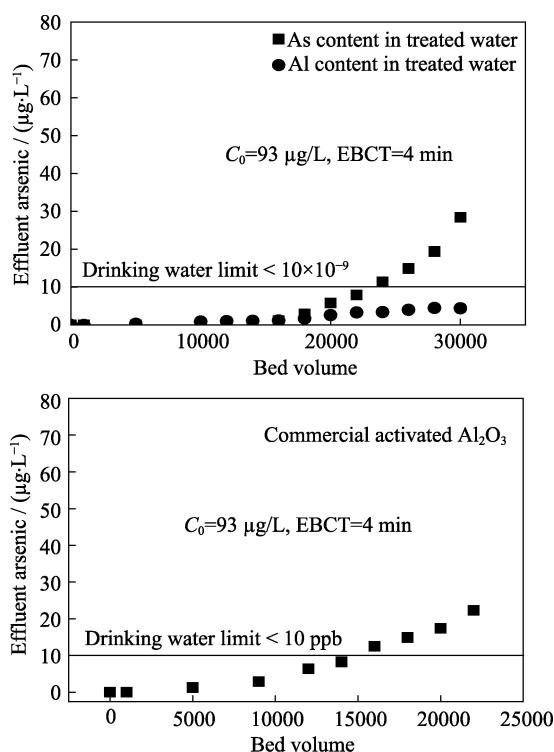


图 7 (a)制备的氧化铝和(b)商用活性氧化铝的除砷柱吸附实验

Fig. 7 Column test of arsenic removal for (a) as-synthesized Al_2O_3 and (b) commercial activated Al_2O_3

Cl^- 来作为竞争离子,考察对氧化铝吸附 As(III) 和 As(V) 性能的影响,结果如图 8 所示,其中竞争离子与砷酸根离子的比例为 500 : 1。

从图 8 可见 Sb(V) 和 H_2PO_4^- 离子对除砷性能影响最大,大大降低了吸附 As(III) 和 As(V) 的能力。 HCO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 对 As(III) 和 As(V) 的吸附都有一定影响, NO_3^- 和 Cl^- 对 As(III) 和 As(V) 的吸附几乎没有影响。

2.5 As(III) 和 As(V) 的吸附机理研究

2.5.1 Zeta 电位

图 9 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附不同浓度 As(III) 和 As(V) 后 Zeta 电位变化关系曲线。氧化铝表面 Zeta 电位大小是和氧化铝表面羟基($-\text{OH}$)质子化和去质子化有关的。当溶液中的 pH 较高时,材料表面羟基会去质子化,形成 $\text{M}-\text{O}^-$ 基团,导致表面负电荷增加,使 Zeta 电位更负;当溶液的 pH 较低时,材料表面会发生质子化反应,形成 $\text{M}-\text{OH}^{2+}$ 基团,导致表面正电荷增加,使 Zeta 电位更正。只有当材料表面的正电荷和负电荷相当时,材料表面整体呈现电中性, Zeta 电位为零,这时对应的 pH 为材料等电点(PZC, Point of Zero Charge)。从图 9 可以看出, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的等电点在 pH 9.3,当吸附了 $10 \text{ mg}/\text{L}$ 或者 $100 \text{ mg}/\text{L}$ 的 As(III) 后, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的等电点基本保持不变,可见 As(III) 的吸附对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面电荷影响有限;而当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附了 $10 \text{ mg}/\text{L}$ 的 As(V) 后,等电点由原来的 pH 9.3 左移到 pH 8.9,吸附 $100 \text{ mg}/\text{L}$ 的 As(V) 后,该材料的等电点继续左移至 pH 7.1。在 pH 为 3~11 的范围内, As(V) 主要以 H_2AsO_4^- 和 HASO_4^{2-} 的形式存在,当 As(V) 离子通过表面化学络合的方式吸附在材料表面上时,即遵循内球吸附机理时^[10],吸附的砷酸根离子会增加材料表面负电荷的大小,从而使材料的等电点向低 pH 方向移动,而外球吸附不会导致等电点的偏移。但是,如果等电点没有发

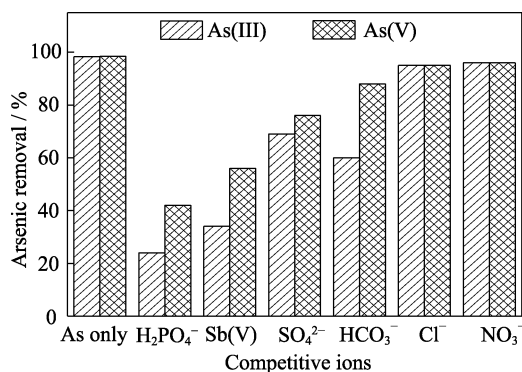


图 8 竞争离子对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附 As(III) 和 As(V) 性能的影响
Fig. 8 Effects of competing ions on the adsorption of As(III) and As(V) onto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

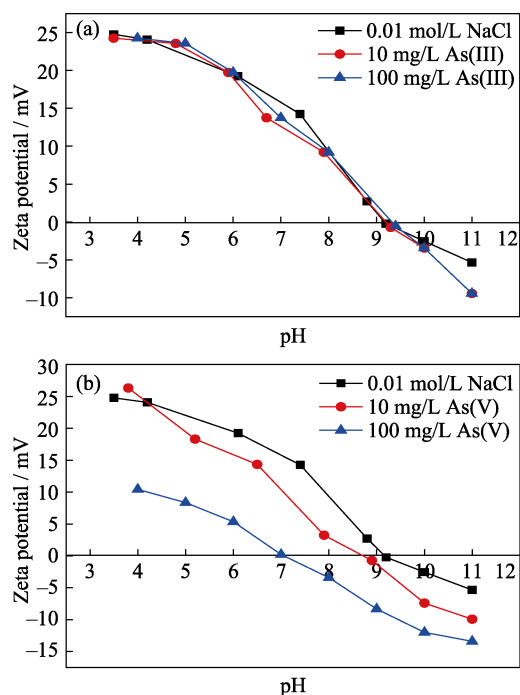


图 9 γ - Al_2O_3 吸附不同浓度 As(III) (a) 和 As(V) (b) 后 Zeta 电位变化

Fig. 9 Zeta potential changes after As(III) (a) and As(V) (b) adsorption

生移动, 并不能因此判断该吸附遵循内球吸附机理还是外球吸附机理^[12], 因为内球吸附也有可能不改变材料表面的电荷大小。如图 9 所示, γ - Al_2O_3 吸附 As(III) 后的等电点并没有发生明显的移动, 可能是外球吸附的原因, 或者是由于内球吸附的亚砷酸根没有改变材料表面的电荷, 这可以通过离子强度实验得到进一步验证。

2.5.2 离子强度研究

不同 pH 条件下, 离子强度对 As(III) 吸附量的影响如图 10 所示。离子强度实验是一种用于推测络合物类型的方法。形成外层络合物在宏观上表现为吸附量随着溶液离子强度增加而趋于减少; 形成内层络合物表现为吸附量对离子强度没有依赖性, 或者随着离子强度增加, 吸附量增大^[10]。

本实验中 As(III) 的初始浓度为 1.03 mg/L, 材料用量是 1 g/L。溶液中 NaCl 离子浓度从 0.01 mol/L 逐渐增加到 1.0 mol/L。从图 10(a) 可以看出, γ - Al_2O_3 对 As(III) 离子的吸附量随着溶液 pH 升高先增加后降低, 在 pH 6~7 的时候吸附量最大。溶液中离子强度对吸附量也有明显的影响, 在 pH 3~11 范围, 随着离子强度数量级的增加, 材料对 As(III) 的吸附量明显下降。

不同的离子强度对于 As(V) 的吸附量没有明显影响, 如图 10(b) 所示。随着溶液 pH 从 3 增大到 8.5, γ - Al_2O_3 对 As(V) 离子的吸附量基本保持不变, 而

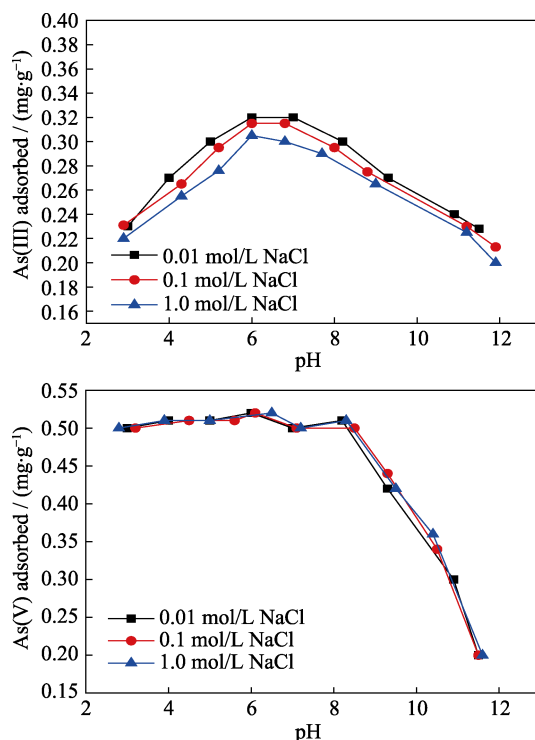


图 10 不同 pH 条件下, 离子强度对 As(III) (a) 和 As(V) (b) 吸附量的影响

Fig. 10 Effects of ionic strength on the As(III) (a) and As(V) (b) adsorption capacity at different pH

当 pH 从 9 开始继续增加时, As(V) 的吸附量急剧降低。这是因为 γ - Al_2O_3 的等电点在 pH 9.3 处。随着 pH 增大, γ - Al_2O_3 表面的负电荷越来越多, 而在 pH 3~11 范围, 溶液中 As(V) 的主要以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 的形式存在, 这样由于表面负电荷和砷酸根离子之间的排斥作用导致 As(V) 的吸附量急剧降低。

从图 10(a,b) 中可以看出, 离子强度的增加对 As(V) 的吸附几乎没有影响, 而 As(III) 的吸附量会随着离子强度的增加逐渐降低, 这是因为电解质离子 (如 Na^+ 和 Cl^-) 与氧化铝表面的作用远远小于 As(V) 离子与氧化铝表面发生的化学络合反应, 离子强度不会对 As(V) 的吸附造成影响, 甚至由于外加电解质浓度变大, 会使更多的 Na^+ 离子进入分散层, 中和掉表面更多的电荷, 降低了表面负电荷和砷酸根离子之间的负电排斥力, 从而增加 γ - Al_2O_3 对 As(V) 的吸附量, 说明 γ - Al_2O_3 对 As(V) 的吸附属于内球吸附。而离子强度对 As(III) 的吸附量起到负作用, 这可能是因为 γ - Al_2O_3 对 As(III) 的吸附属于外球吸附, 处于氧化铝分散层, 而 Na^+ 离子也处在氧化铝的分散层中, 所以增加离子强度会排挤掉部分吸附在氧化铝表面的 As(III) 分子, 从而降低对 As(III) 的吸附量。

3 结论

以硝酸铝和尿素为原料,通过简单的水热和高温煅烧法自组装形成三维层级花状活性氧化铝。该结构在柱吸附除砷实验中起到骨架支撑作用,同时其较大的比表面积可以确保水中的砷酸根离子与吸附位点充分接触,从而有效吸附水中砷酸根离子,相较商用活性氧化铝具有更好的除砷性能。同时对所处理水体的Al含量进行测试,结果显示所处理水体中的Al元素含量一直低于5 $\mu\text{g/L}$,可见采用该材料做吸附剂可以有效吸附砷酸根离子,同时纳米氧化铝不会对处理后的水造成二次污染。

实验还对制备的活性氧化铝材料的除砷动力学进行了分析,明确了吸附动力学准一级和准二级模型的应用条件和范围。结果表明,当As/ Al_2O_3 的比值较低时,吸附动力学较快,低指数速率方程(零级方程,一级方程)拟合更合适;当As/ Al_2O_3 的比值较高时,吸附速率受到内孔扩散阻力或者表面吸附分子排斥力影响较大,高指数速率方程(二级方程)较合适。

通过对该材料吸附砷酸根前后Zeta电位的变化研究和离子强度实验进一步验证发现, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对As(V)的吸附机理遵循内球配位模型,而对As(III)的吸附机理遵循外球配位模型。

参考文献:

- [1] SUN YANG, XUE WEI-JIANG, SUN JIA-LIN, *et al.* Porous alumina ceramics with unidirectional oriented pores fabricated by ionotropic process of sodium alginate. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(8)**: 877–881.
- [2] LI HAO-TING, LIAO QI-LONG, WANG FU. Preparation of millimeter-scale alumina hollow spheres by oil₁-in-water-in-oil₂ emulsions. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(3)**: 329–336.
- [3] YANG JING-FENG, WANG QI-HUA, WANG TING-MEI. Synthesis and property of alumina aerogel. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33(3)**: 259–265.
- [4] ASECNOS Y, SUN-KOU M R. Synthesis of high-surface-area $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb(II), Cd(II) and Zn(II). *Applied Surface Science*, 2012, **258(24)**: 10002–10011.
- [5] BELLACK E. Arsenic removal from potable water. *Journal of the American Water Works Association*, 1971, **63(7)**: 454–458.
- [6] PATRA A K, DUTTA A, BHAUMIK A. Self-assembled mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ spherical nanoparticles and their efficiency for the removal of arsenic from water. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **201-202(30)**: 170–177.
- [7] HAN C Y, LI H Y, PU H P, *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous alumina and their performances for removing arsenic(V). *Chemical Engineering Journal*, 2013, **217**: 1–9.
- [8] ÖNNBY LINDA, SVENSSON CHRISTIAN, MBUND LUBINDA. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -based nanocomposite adsorbents for arsenic(V) removal: assessing performance, toxicity and particle leakage. *Science of The Total Environment*, 2014, **473-474**: 207–214.
- [9] JANG H M, YOO S H, CHOI Y K, *et al.* Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar. *Bioresource Technology*, 2018, **259**: 24–31.
- [10] DIXIT S, HERING J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science Technology*, 2003, **37(18)**: 4182–4189.
- [11] KUMARA K V, PORKODI K. Modelling the solid-liquid adsorption processes using artificial neural networks trained by pseudo second order kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **148(1)**: 20–25.
- [12] TRESINTSI S, MITRAKAS M, SIMEONIDIS K, *et al.* Kinetic modeling of AS(III) and AS(V) adsorption by a novel tetravalent manganese ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **460**: 1–7.