

不同结构铝氧化物对磷的吸附特征

李敬^{1,2}, 刘晓月², 邱千峰², 李苓², 曹晓燕^{1,2,3}

(中国海洋大学 1. 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室/海洋高等研究院; 2. 化学化工学院; 3. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛 266100)

摘要: 磷是影响藻类生长的重要营养元素, 它在沉积物界面上的吸附是海洋环境中磷循环的重要环节, 金属氧化物是吸附磷沉积物的重要活性组分之一。采用批量实验法研究不同结构的氧化铝对无机磷的吸附特征, 分别使用二段一级动力学方程和 Freundlich 方程对其动力学曲线和平衡吸附等温线进行定量描述, 并对介质盐度、温度等影响因素进行研究。结果发现, 无定型氧化铝结晶弱且比表面积大, 该特点使其吸附容量大于 γ -Al₂O₃, 结合表面酸碱滴定的结果, 可知吸附也与铝氧化物的表面酸碱性质相关。分析影响因素可知, 与 NaNO₃ 介质相比, 氧化铝吸附海水中的磷受到阻滞, 且随着介质离子强度增大, 吸附量均呈现降低趋势; pH 显著影响磷的吸附量, 在 pH=5 左右, 两种氧化铝表面对磷酸根的吸附达到最大值; 温度升高, 有利于吸附的进行, 该吸附为吸热、自发、熵增加的过程, 两种结构氧化铝的吸附热力学参数无显著差异。

关键词: 富营养化; 磷; 铝氧化物; 结构; 吸附

中图分类号: X703 文献标识码: A

Phosphorus Sorption Characteristics on Aluminum Oxides with Different Structures

LI Jing^{1,2}, LIU Xiaoyue², QIU Qianfeng², LI Ling², CAO Xiaoyan^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education /Institute for Advanced Ocean Study, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266100, China)

Abstract: Phosphorus is an important nutrient element that affects the growth of algae. The sorption of phosphorus on the sediments plays an important role in its bio-geochemical cycle, with metal oxides such as alumina being one of the important active components for the process. The sorption behavior of phosphorus on two kinds of alumina (γ -Al₂O₃, amorphous alumina) was studied through batch methods. Both kinetics and thermodynamics of the process were investigated, as well as the effects of temperature, salinity, and pH of the medium on the process. The sorption kinetic curves could be described by a two-compartment first order equation, and the isotherms fit Freundlich equation well. The amorphous alumina has a larger specific surface area, and its sorption ability is stronger than that of γ -Al₂O₃. Based on the results of surface acid-base titration, the sorption behavior is also considered to be related to the surface acidity and alkalinity of the aluminum oxides. Compared with NaNO₃ medium, the sorption of phosphorus in seawater was weakened. The sorption capacity decreases with the increase of the ionic strength. pH significantly affected the

收稿日期: 2019-08-28; 收到修改稿日期: 2020-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(41676064); 国家重点研发计划项目(2016YFA0601301)

National Natural Science Foundation of China (41676064); National Key Research and Development Program of China (2016YFA0601301)

作者简介: 李敬(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: 840609162@qq.com

LI Jing(1995-), female, Master candidate. E-mail: 840609162@qq.com

通讯作者: 曹晓燕, 教授, E-mail: caoxy@ouc.edu.cn

CAO Xiaoyan, professor. E-mail: caoxy@ouc.edu.cn

sorption ability of the oxides with the maximum capacity at pH=5. Higher temperatures are favorable to the sorption progress, which is endothermic and spontaneous with entropy increasing. The difference in the thermodynamic parameters of the two alumina seemed unremarkable.

Key words: eutrophication; phosphorus; aluminum oxides; structure; sorption

磷是影响藻类生长,造成水体富营养化的重要元素之一,而沉积物是海洋中氮、磷等营养盐蓄积和释放的重要场所,它对水体中磷起着重要调节作用^[1-3]。天然沉积物吸附活性组分主要包括碳酸盐、粘土矿物、有机质、活泼金属氧化物等,其中氧化铝包括水合氧化铝矿物是在天然水体沉积物中普遍存在的金属氧化物之一^[4]。已有研究表明,沉积物吸附释放磷的过程会受到沉积物中无定形铁和氧化铝的影响,氧化铝发挥的作用不容小觑^[5-7]。另外,铝氧化物以其吸附性能优良、工艺简单、原料廉价、纯度高等优点,作为吸附剂处理水体中磷污染取得了较好的效果,并引起了人们的关注^[8-9]。

沉积物中铝氧化物多以三水铝石、三羟铝石、勃姆石和水铝石的形式存在,它们的晶体结构各不相同^[6]。 γ - Al_2O_3 是一种常见的结晶态氧化铝,表面有特殊的活性位点,粒径小、结晶强、吸附能力强,化学反应活性高,常作为吸附剂应用于污染物吸附处理,亦常用于研究污染物在固-液界面化学上的吸附机制^[10-12]。无定形(氢)氧化铝内部原子结构长程无序、结晶弱、比表面积大、化学活性位点多,存在于土壤或沉积物中对磷的吸着固定起着重要作用。鉴于两者广泛存在于沉积物中且在结晶程度上存在明显差异,本工作拟合成 γ - Al_2O_3 与无定形氧化铝,考察铝氧化物晶体结构对吸附磷行为的影响。同时由于目前关于铝氧化物吸附磷的研究大都集中于高浓度磷污水介质^[13],研究介质多采用NaCl、KCl、 NaNO_3 溶液等模拟体系^[12-15],与自然水系中磷的存在情况相差甚远,本研究将使用天然海水(NSW)介质来模拟实际环境,在较低初始磷浓度下探究了两种铝氧化物对吸附磷的行为,并探究了介质盐度和温度等条件对吸附热力学过程的影响,为进一步探讨沉积物活性组分对吸附磷的作用提供数据参考。

1 实验方法

1.1 氧化铝制备

参考文献[16]制备 γ - Al_2O_3 和无定形氧化铝,具体过程如下。

1) γ - Al_2O_3 制备:烧瓶中加入 72.42 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9.0 g 聚乙二醇(PEG 6000), 240 mL 去离子水,搅拌

均匀后在油浴中升温至 80 °C,用 KOH 溶液调节至 pH=7,继续搅拌后陈化 24 h,离心分离,沉淀清洗后在 110 °C 干燥 16 h,再在 520 °C 煅烧 4 h 得到 γ - Al_2O_3 ,研磨备用。

2)无定形氧化铝制备:烧瓶中加入 72.40 g $\text{Al}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 9.0 g 聚乙二醇, 240 mL 去离子水,搅拌均匀。在油浴 80 °C 中边搅拌边滴加 25wt%~28wt% 的氨水至体系 pH=7,继续搅拌后陈化 24 h,离心并洗涤后在 45 °C 烘箱中放置 30 h,然后在 370 °C 煅烧 6 h 得到无定形氧化铝,研磨备用。

1.2 样品表征

利用 X 射线粉末衍射仪(D8 ADVANCE)对两种铝氧化物的晶型进行分析,并利用 FT-IR 红外光谱仪(尼高力 380)对样品结构进行表征。利用冷场发射扫描电子显微镜(日立 S4800)观察样品表面形貌,用全自动比表面分析仪(Micromeritic ASAP2020M+C)测试样品的比表面积等。利用瑞士万通 809 自动电位滴定仪和碱返滴定法测试表征铝氧化物的表面酸碱性。

1.3 无机磷吸附实验

采用批量取样法测定铝氧化物样品上磷的吸附动力学曲线和吸附等温线。

称取适量铝氧化物样品放入锥形瓶中,加入 50 mL 一定浓度的磷酸盐溶液。在(25±1) °C、转速为 150 r·min⁻¹的恒温水浴振荡器中振荡,定时取样,离心分离上清液并过滤,采用磷钼蓝法测定其中磷浓度。以时间 t -磷吸附量 Q_t 为横纵坐标,绘制吸附动力学曲线,并对比磷酸盐在天然海水(NSW)和 0.7 mol·L⁻¹ NaNO_3 介质中在氧化铝上的吸附动力学差异。

称量适量铝氧化物放入锥形瓶中,分别加入 50 mL 一系列不同浓度的磷酸盐溶液。在 25 °C 振荡器中振荡 24 h,其他过程及测定方法同上。以平衡浓度 C_e 和磷的平衡吸附量 Q_e 为横纵坐标,绘制吸附热力学曲线。

在浓度分别为 0.01、0.10 和 0.70 mol·L⁻¹ 的 NaNO_3 介质中进行铝氧化物对磷的等温吸附实验,考察介质离子强度对吸附过程的影响;在以 0.7 mol·L⁻¹ NaNO_3 为背景电解质的磷酸盐溶液中,用稀 HNO_3 或稀 NaOH 将 pH 分别调至不同值,其他过程同等温吸附实验,测试铝氧化物对磷的 pH 吸附边曲线。

实验所用试剂均为分析纯; 天然海水(NSW)取自青岛近海, 陈化一个月以上使其含有的磷可以忽略不计^[17], 用 0.45 μm 的滤膜过滤备用。

2 结果与讨论

2.1 样品结构及表面性质

2.1.1 X 射线衍射与红外分析

图 1 为 γ - Al_2O_3 样品的 XRD 图谱, 其衍射峰位置以及峰的相对强度与 γ - Al_2O_3 (JCPDS 10-0425)相匹配, 说明实验制备的样品为晶型比较完整的 γ - Al_2O_3 颗粒。从图 1 还可以看出, 制备的无定型氧化铝衍射峰吸收强度较小, 与 γ - Al_2O_3 相比其衍射峰更宽, 可见其结晶度较差。

图 2 为两种氧化铝的傅里叶红外光谱图。 Al_2O_3 的吸收峰位于 3300, 3093, 1075, 746, 618 cm^{-1} ^[18], 3000 cm^{-1} 以上的吸收峰归属于 AlO-H 键的伸缩振动峰, 1075 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 AlO-H 键的强的弯曲振动峰。

2.1.2 表面性质表征

两种氧化铝的表观形貌如图 3 所示, 可以清晰看出: γ - Al_2O_3 呈长柱状, 形态分布较规则, 而无定型氧化铝形态不规则, 多呈不规则片状及疏松多孔絮状等, 结晶度差。

利用自动表面和孔径分析仪, 基于 N_2 吸脱附法测定了两种氧化铝颗粒的比表面积, 其中 γ - Al_2O_3 的比表面积为 195.43 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 无定型氧化铝的比表面积为 297.13 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 无定型氧化铝比表面积明显大于 γ - Al_2O_3 。

利用瑞士万通 809 全自动电位滴定仪, 采用碱返滴定方法, 拟合计算得出不同离子强度介质中氧化铝表面的表面羟基位浓度 H_s 、零净质子电荷点 pH_{PZNPC} 、总反应 H^+ 浓度(TOTH)等参数, 结果列于表 1。由表可知, 随着介质离子强度增大, γ - Al_2O_3 和无定型氧化铝的表面羟基位浓度 H_s 均减小, 说明离子强度增大阻碍了氧化铝的表面羟基化, 且 γ - Al_2O_3 的 H_s 稍大于无定型氧化铝。由于天然海水是 $\text{pH}=8$ 的缓冲体系, 且 0.7 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 介质盐度与天

然海水相近, 所以此处只对比 $\text{pH}=8$ 时 0.7 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 介质中的表面总反应 H^+ 浓度(TOTH)值, γ - Al_2O_3 和无定型氧化铝的 TOTH 值分别为 -0.809 和 -1.380 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可见无定型氧化铝的表面去质子化更显著; 本实验中, γ - Al_2O_3 和无定型氧化铝的零净质子电荷点 pH_{PZNPC} 均在酸性范围内, 它们的 pH_{PZNPC} 分别为 4.52 和 4.25。

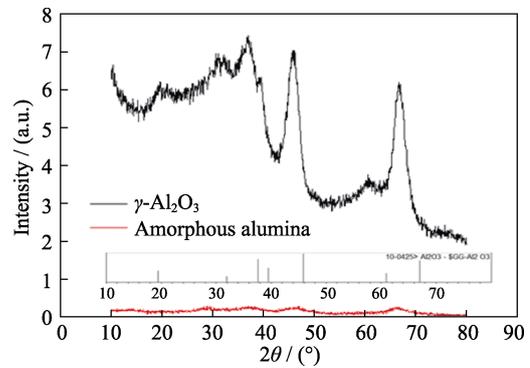


图 1 γ - Al_2O_3 、无定型氧化铝的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of γ - Al_2O_3 and amorphous alumina

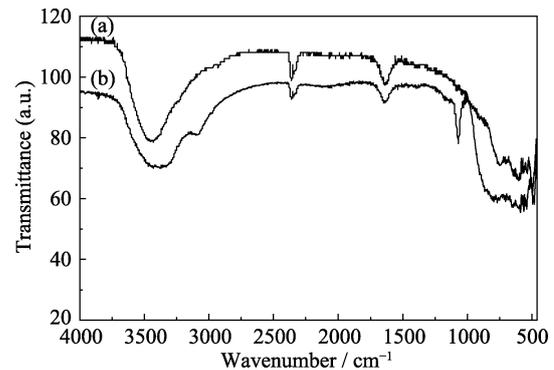


图 2 γ - Al_2O_3 (a)、无定型氧化铝(b)的傅里叶红外光谱图
Fig. 2 Fourier infrared spectra of γ - Al_2O_3 (a) and amorphous alumina (b)

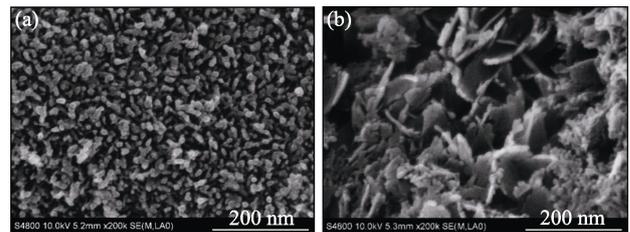


图 3 γ - Al_2O_3 (a)和无定型氧化铝(b)的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of γ - Al_2O_3 (a) and amorphous alumina (b)

表 1 不同离子强度介质中两种铝氧化物的表面酸碱性质

Table 1 Surface acid-base properties of two aluminum oxides in different ionic strength media

NaNO_3 concentration/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	H_s concentration/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)		TOTH _{pH=8} /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)		pH_{PZNPC} *	
	γ - Al_2O_3	Amorphous alumina	γ - Al_2O_3	Amorphous alumina	γ - Al_2O_3	Amorphous alumina
0.01	3.35×10^{-3}	2.69×10^{-3}	—	—	—	—
0.10	2.94×10^{-3}	1.79×10^{-3}	—	—	4.52	4.25
0.70	2.75×10^{-3}	1.09×10^{-3}	-0.809	-1.380	—	—

*Note: the value is tested based on the three ion strength media

2.2 不同介质中的吸附动力学

对比表面较大的无定型氧化铝进行吸附动力学曲线测试,以确定吸附平衡时间。初始磷的浓度为 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,选择天然海水(NSW)以及离子强度相近的 $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液为吸附介质,固液比为 $0.08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,结果如图 4 所示。吸附 5 h 内,无定型氧化铝对无机磷呈现快速吸附;吸附 5 h 后,吸附量随着吸附时间的延长变化减缓;吸附 20 h 后,吸附趋于平衡状态。为保证热力学吸附充分进行,平衡吸附时间选定为 24 h。

采用两段一级动力学方程(1)^[19]对吸附过程进行拟合,结果见表 2。海水介质中,无定型氧化铝吸附磷的快吸附速率常数 k_{rap} 、慢吸附速率常数 k_{slow} 以及平衡吸附量 Q_e 值均小于在 $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 介质中的值,可知天然海水介质抑制了磷在氧化铝上的吸附,这是由于天然海水中复杂的离子所产生的竞争作用导致。 F_{rap} 表示以物理吸附为主的快吸附部分所占分数, F_{slow} 表示以化学吸附为主的慢吸附部分所占分数,对比可知,相较于 NaNO_3 介质,天然海水中无机磷的物理吸附作用减小,化学吸附作用增强,但整体仍以物理吸附作用为主。

$$\frac{Q_e - Q_t}{Q_e} = F_{\text{rap}} \exp(-k_{\text{rap}}t) + F_{\text{slow}} \exp(-k_{\text{slow}}t) \quad (1)$$

2.3 不同离子强度介质中的吸附等温线

图 5 是不同离子强度 NaNO_3 介质中磷在两种氧化铝上的等温吸附曲线,实验固液比 $0.08 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,初始磷浓度($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $0\sim 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 无定型氧化铝: $0\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。分别用 Langmuir(公式 2)和 Freundlich(公式 3)吸附方程对实验数据进行拟合,拟合参数见表 3,对比 r^2 可知 Freundlich 方程更适合描述该过程。在各种不同离子强度介质中,无定型氧化铝对无机磷的吸附量均明显大于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, K_F 值约是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 2 倍,也说明无定型氧化铝对无机磷的吸附能力较强,这与无定型氧化铝疏松多孔的无定形结构及较大的比

表面积有关。随着介质离子强度的增大,两种氧化铝上的 K_F 均有所减小,其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的吸附能力变化更为显著,说明离子强度增大,不利于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定型氧化铝对无机磷的吸附,可能是因为介质中的离子增多会与磷酸根竞争氧化物表面的吸附位,从而导致吸附能力减小,同时沉积物表面上 H_s 的减小,也在一定程度上减少了荷负电的磷酸根在沉积物上的吸附。

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

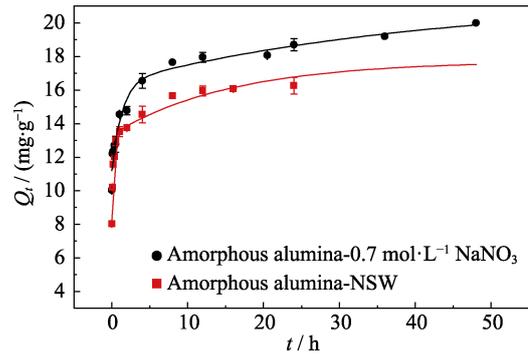


图 4 无定型氧化铝对磷酸盐的吸附动力学及拟合曲线
Fig. 4 Sorption kinetics curves of phosphate on amorphous alumina
Dot: experimental data; Line:two-compartment first-order model fitting

表 2 磷酸盐在无定型氧化铝上的吸附动力学参数
Table 2 Sorption kinetic parameters of phosphorus on amorphous alumina

Medium	F_{rap}	F_{slow}	$k_{\text{slow}}/\text{h}^{-1}$	$k_{\text{rap}}/\text{h}^{-1}$	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	r^2
$0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	0.813	0.187	0.977	26.32	21.42	0.977
NSW	0.740	0.260	0.193	20.23	16.56	0.988

^a Q_e and Q_t (mg/g) are the sorption amounts of sorbate at equilibrium and various time t (min), F_{rap} and F_{slow} are the rapid and slow fractions of the process ($F_{\text{rap}}+F_{\text{slow}}=1$), and k_{rap} and k_{slow} are the rate constants of the rapid and slow sorption

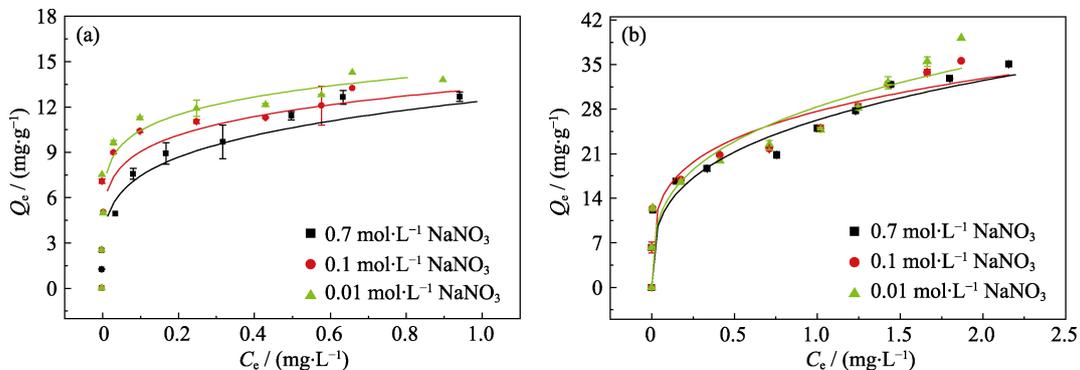


图 5 在不同离子强度 NaNO_3 介质中,磷酸盐在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a)和无定型氧化铝(b)上的等温吸附曲线
Fig. 5 Sorption isotherms of phosphate on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) and amorphous alumina (b) in NaNO_3 with different concentrations
Dot: experimental data; Line: Freundlich model fitting

表3 不同离子强度介质中磷酸盐在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形氧化铝上的等温吸附参数
Table 3 Isothermal sorption parameters of phosphates on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and amorphous alumina

Sorbent	$I/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Freundlich			Langmuir		
		$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	r^2	$Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	r^2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.7	12.39	4.52	0.942	14.93	5.288	0.848
	0.1	13.20	6.08	0.912	13.47	18.29	0.702
	0.01	14.37	7.20	0.896	14.28	27.90	0.485
Amorphous alumina	0.7	26.28	3.27	0.933	34.70	3.828	0.838
	0.1	27.66	4.09	0.933	34.60	4.888	0.820
	0.01	28.36	3.24	0.907	43.22	2.046	0.817

^a Q_m are the maximum amount of phosphorous sorbed onto sorbent (mg/g); K_L is the Langmuir sorption coefficient (L/mg); K_F and n are the Freundlich constants which relate to sorption capacity and sorption intensity; I is ionic strength of medium

2.4 温度对吸附等温线的影响

在 $0.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 介质中, 不同温度下磷酸盐在两种氧化铝样品表面的吸附结果如图 6 所示。由图可见随着温度升高, 两种类型氧化铝样品对磷的吸附量均呈增加趋势, 表明氧化铝对磷的吸附是吸热过程。吸附平衡常数以 Freundlich 吸附系数计, 利用范霍夫方程获得吸附过程的热力学参数, 结果见表 4。从表 4 可以发现, 两种结构的氧化铝在吸附磷过程中的标准焓变、标准吉布斯自由能及熵变等无显著差异。吸附过程中 $\Delta H^\theta > 0, \Delta G^\theta < 0, \Delta S^\theta > 0$ 说明整个吸附过程是吸热、自发、熵增加的过程。磷酸盐在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的吸附 ΔG^θ 在 $-24.26 \sim -23.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 在无定形氧化铝上的吸附 ΔG^θ 在 $-26.46 \sim -25.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 表明两种氧化铝对磷的吸附

均是物理吸附和化学吸附的共同结果, 这与李显波等^[20]对活性氧化铝的研究结果相一致。

2.5 铝氧化物吸附磷的 pH 边曲线

图 7 为磷酸盐在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形氧化铝上的吸附 pH 边曲线。由图 7 可知, 无定形氧化铝和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的吸附量随 pH 的变化趋势与幅度相似, 当 pH 为 5 时, 对磷的吸附量呈现最大值, 分别达到 9.880 和 $20.49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在实验 pH 范围内无定形氧化铝对磷的吸附量均比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的吸附量高。

pH 对磷酸根在铝氧化物上吸附的影响可以从吸附剂的表面性质和磷酸盐的形态分布两方面来分析。由表 1 可知, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、无定形氧化铝的零净质子电荷点 pH_{PZNPC} 分别为 4.52 和 4.25; 磷酸根在水溶液中的形态分布可以根据其解离常数($\text{p}K_{a1}=2.15$,

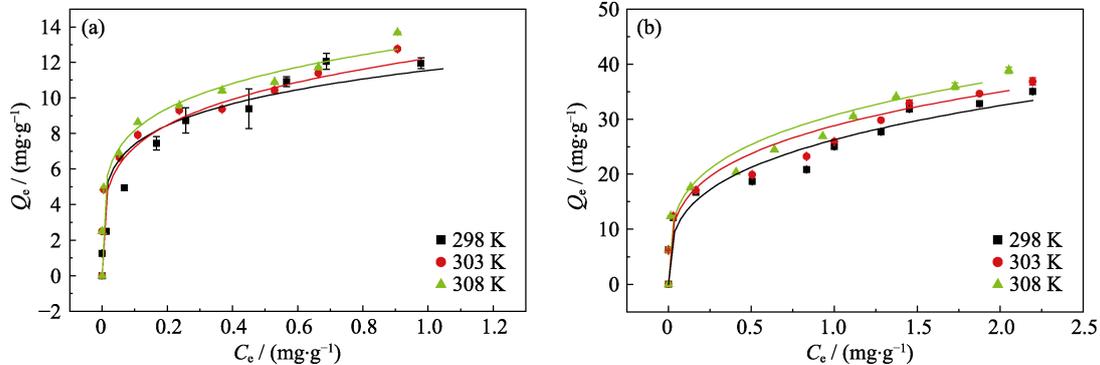


图 6 不同温度下, 磷酸盐在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a)和无定形氧化铝(b)上的等温吸附曲线

Fig. 6 Sorption isotherms of phosphate on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) and amorphous alumina (b) at different temperatures
Dot: experimental data; Line: Freundlich model fitting

表 4 磷酸盐在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形氧化铝的吸附热力学参数

Table 4 Sorption thermodynamic parameters of phosphate on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and amorphous alumina

Adsorbent	T/K	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	r^2	$\Delta G^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\theta/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	298	11.55	5.18	0.938	-23.18		
	303	12.22	4.40	0.948	-23.71	9.007	108.0
	308	12.99	4.98	0.952	-24.26		
Amorphous alumina	298	26.28	3.27	0.933	-25.21		
	303	28.84	3.60	0.947	-25.87	11.96	124.8
	308	30.73	3.64	0.951	-26.46		

^aStandard free Gibbs energy change (ΔG^θ), standard enthalpy change (ΔH^θ), and standard entropy change (ΔS^θ)

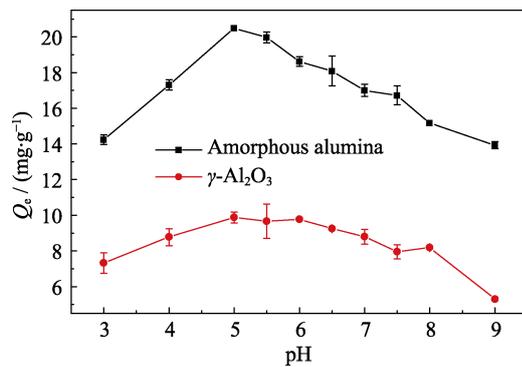


图7 磷酸盐在 γ -Al₂O₃和无定形氧化铝上的吸附pH边曲线
Fig. 7 Sorption pH edges curves of P on γ -Al₂O₃ and amorphous alumina

$pK_{a2}=9.35$, $pK_{a3}=21.7$ 计算得出, 在 pH 3~6 范围内, 以 $H_2PO_4^-$ 的形态存在。当 pH 小于 5 时, 铝氧化物表面荷正电, 有利于吸附带负电荷的 $H_2PO_4^-$, 但在 pH 由 5 降到 3 的过程中, 铝氧化物可能存在的溶解导致溶出的铝离子与磷酸根离子形成溶液络合物^[8], 从而使得表面吸附减少, 因此在 pH 为 5 时出现吸附最高值。随着 pH 升高, 当 pH 大于 5 时, 氧化铝表面荷负电, 且当 pH 大于 7 时, 磷酸根离子以 HPO_4^{2-} 的形式存在^[21]。Chubar 等^[22]研究认为 HPO_4^{2-} 形态比 $H_2PO_4^-$ 形态更难于与金属氧化物表面羟基发生配体交换反应, 所以此条件不利于吸附的进行, 故而吸附量呈降低趋势。

3 结论

1) 氧化铝对磷的吸附动力学过程分为快慢吸附两个部分, 平衡时间为 24 h, 可用两段一级动力学方程描述。相对于 $NaNO_3$ 介质, 天然海水中磷在氧化铝上的平衡吸附量及吸附速率均降低, 同时吸附过程中的物理作用减小, 化学作用增加, 吸附过程仍以物理吸附作用为主。

2) 氧化铝的吸附等温线符合 Freundlich 方程。无定型氧化铝对磷的吸附能力大于 γ -Al₂O₃。吸附过程中 $\Delta H^{\theta}>0$, $\Delta G^{\theta}<0$, $\Delta S^{\theta}>0$, 两种氧化铝的吸附热力学参数无明显差异, 整个吸附过程是吸热、自发、熵增加的过程。

3) 离子强度增大不利于无机磷在氧化铝上的吸附, 吸附系数 K_F 呈下降趋势, 其中 γ -Al₂O₃ 的吸附能力变化更为显著。pH 对磷在无定形氧化铝和 γ -Al₂O₃ 上的吸附行为有类似的变化趋势与幅度, pH 边曲线均呈倒“U”型, 均在 pH 为 5 时对磷的吸附量最大。

参考文献:

[1] JALALI M, PEIKAM E N. Phosphorus sorption-desorption behaviour of river bed sediments in the Abshineh river, Hamedan,

Iran, related to their composition. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, **185**(1): 537–552.

- [2] COTOVICZ JUNIOR L C, MACHADO E D, BRANDINI N, *et al.* Distributions of total, inorganic and organic phosphorus in surface and recent sediments of the sub-tropical and semi-pristine Guaratuba Bay estuary, SE Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **72**(2): 373–386.
- [3] HUANG S, HUANG H, ZHU H. Effects of the addition of iron and aluminum salt on phosphorus adsorption in wetland sediment. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(10): 10022–10027.
- [4] QIAN L, MA M, CHENG D. The effect of water chemistry on adsorption and desorption of U(VI) on nano-alumina. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, **197**: 295–300.
- [5] CUI Y, XIAO R, XIE Y, *et al.* Phosphorus fraction and phosphate sorption-release characteristics of the wetland sediments in the Yellow River Delta. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2018, **103**: 19–27.
- [6] 王赫, 贾永锋, 刘利. 沉积物中典型氧化物矿物吸附的镉对芦苇的生物有效性研究. *环境科学*, 2009, **30**(6): 215–220.
- [7] LAING G D, RINKLEBE J, VANDECASTEELE B, *et al.* Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(13): 3972–3985.
- [8] 杨晓芳, 王东升, 孙中溪. 三水铝石(γ -Al(OH)₃)和 α -Al₂O₃ 表面酸碱性质与磷酸根吸附研究. *环境科学学报*, 2007, **27**(4): 637–642.
- [9] 孟文娜, 谢杰, 吴德意. 活性氧化铝对水中磷的去除与回收研究. *环境科学*, 2013, **34**(1): 231–236.
- [10] KIM Y, KIRKPATRICK R J. An investigation of phosphate adsorbed on aluminium oxyhydroxide and oxide phases by nuclear magnetic resonance. *European Journal of Soil Science*, 2004, **55**(2): 243–251.
- [11] JOHNSON B B, IVANOV A V, ANTZUTKIN O N, *et al.* ³¹P nuclear magnetic resonance study of the adsorption of phosphate and phenyl phosphates on γ -Al₂O₃. *Langmuir*, 2002, **18**(4): 1104–1111.
- [12] 杨晓芳. 原位红外光谱研究含氧离子氧化物微界面吸附过程与机理. 北京: 中国科学院大学博士学位论文, 2010.
- [13] 邵兴华, 章永松, 林咸永. 三种铁氧化物的磷吸附解吸特性以及与磷吸附饱和度的关系. *植物营养与肥料学报*, 2006, **12**(2): 208–212.
- [14] CHATMAN S, ZARZYCKI P, PREOANIN T, *et al.* Effect of surface site interactions on potentiometric titration of hematite (α -Fe₂O₃) crystal faces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **39**(1): 125–134.
- [15] 严玉鹏. 几种土壤有机磷在铁铝氧化物表面的吸附、解吸与沉淀. 武汉: 华中农业大学硕士学位论文, 2015.
- [16] 杜森, 李斌, 任海萍, 等. 纳米介孔氧化铝制备及表征. *无机盐工业*, 2008, **40**(5): 34–35.
- [17] DIZ P, MENA A, NOMBELA MIGUEL ÁNGEL, *et al.* Description of an experimental set up for the culture of benthic foraminifera in controlled pH conditions. *Thalassas: An International Journal of Marine Sciences*, 2015, **31**(1): 23–32.
- [18] 张学清, 项金钟, 胡永茂. 纳米 Al₂O₃ 的制备及红外吸收研究. *中国陶瓷*, 2004, **40**(1): 24–27.
- [19] AZIZIAN S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **276**(1): 47–52.
- [20] 李显波, 马力, 刘志红, 等. 活性氧化铝对废水中磷酸根离子的吸附特性研究. *非金属矿*, 2017, **40**(4): 4–7.
- [21] 张炳慧. 天然水中磷酸盐存在状态与 pH 值的关系. *地质实验室*, 1992, **8**(2): 98–100.
- [22] CHUBAR N I, KANIBOLOTSKY V A, STRELKO V V, *et al.* Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers. *Colloids and Surfaces A (Physicochemical and Engineering Aspects)*, 2005, **255**(1/2/3): 55–63.