第 27卷第 3期
2007年 3月

环 境 科 学 学 报
Acta Scientiae Circumstantiae

Vol 27, No. 3
Mar., 2007

王东升,杨晓芳,孙中溪. 2007. 铝氧化物-水界面化学及其在水处理中的应用[J]. 环境科学学报, 27(3): 353 - 362
Wang D S, Yang X F, Sun Z X. 2007. Chemistry of aluminum (hydr) oxides-water interface and its application in water treatment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 27(3): 353 - 362

铝氧化物-水界面化学及其在水处理中的应用

王东升[1,*],杨晓芳[1],孙中溪[2]

1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085
2. 济南大学化学化工学院, 济南 250022

收稿日期: 2006-06-26 **录用日期**: 2007-01-24

摘要:天然水体中,铝氧化物矿物表面上的吸附等各种反应在很大程度上影响着金属阳离子、无机阴离子和一些天然有机物的迁移转化和归趋. 在水处理等工业领域中,铝氧化物由于其水合表面的吸附能力而被用做离子交换剂和催化剂载体. 因此,对铝氧化物表面化学过程的研究具有重要意义. 铝氧化物-水界面上的反应十分复杂,对各种无机、有机污染物的吸附结合能力取决于氧化物固相表面性质、溶液条件和吸附质的性质. 从对铝氧化物表面荷电特性和吸附活性的认识出发,就各种铝氧化物的结构特征和表面反应活性及其在水处理技术中的应用进行了简要综述.

关键词:氢氧化铝;氧化铝;表面酸碱特性;吸附;水处理

文章编号: 0253-2468(2007)03-0353-10 **中图分类号**: X131.2 **文献标识码**: A

Chemistry of aluminum (hydr) oxides-water interface and its application in water treatment

WANG Dongsheng[1,*], YANG Xiaofang[1], SUN Zhongxi[2]

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085
2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022

Received 26 June 2006; **accepted** 24 January 2007

Abstract: The adsorption of metal cations, inorganic anions and natural organic molecules on the aluminum mineral surfaces play an important role in the transfer and fate of these absorbates in the natural aquatic environment. And in the technological processes, such as water treatment process, alumina has been widely used as the adsorbent and catalyst carriors for the absorbability of surface. Thus, the study on the chemistry of alumina reactions in water is of great importance. The chemistry of alumina-water interface is complex, the adsorption ability to inorganic and organic compounds were determined by the properties of alumina surfaces in aqueous solution, the solution conditions and the nature of adions. The surface charging properties and adsorptive reactivity were summarized, and the structure characteristics of alumina, surface reactivity and its application in water treatment technology were briefly reviewed.

Keywords: aluminum hydroxides; alumina; acid-base properties; adsorption; water treatment

1 引言 (Introduction)

我国铝土矿资源丰富,各种氧化铝和水合氧化铝 (全文统称铝氧化物)矿物在许多天然水体沉积物和土壤中也都普遍存在. 在天然水体系的各种地球化学过程中,这些铝氧化物通过其固液界面上的反应影响着矿物的溶解、风化、沉淀和晶体生长,还控制着元素在土壤、沉积物和水体系中的分配,从而对土壤-水界面、沉积物-水界面和其它一些天然水体系的反应起重要的调控作用. 近几十年来,在矿石浮选、陶瓷分散稳定、废水处理和土壤修复等许多工艺过程中,铝氧化物作为工业原料、吸附剂

基金项目: 自然科学基金 (No. 20537020);创新群体项目 (No. 50621804)
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20537020) and 'Program for Innovative Research Group' (No. 50621804)
作者简介: 王东升 (1970—),男,副研究员 (博士). E-mail: wgds@rcees.ac.cn; *通讯作者 (责任作者)
Biography: WANG Dongsheng (1970—), male, associate professor (Ph. D.). E-mail: wgds@rcees.ac.cn; * **Corresponding author**

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和催化剂载体,其微界面上发生的各种反应也越来越受到人们的重视.

对各种铝氧化物表面荷电特性和吸附活性的研究是认识其表面化学行为和开展功能研发的基础.因此,本文主要就各种铝氧化物的结构特征和表面反应活性及其在水处理技术中的应用进行简要综述.

2 铝氧化物的晶体化学与形貌特征 (Crystal chemistry and morphology of aluminum (hydr) oxides)

由于提炼或制备方法的差异,包括前驱体种类、反应温度、压力、溶液 pH值、添加晶种或存在杂质等条件改变,已发现有多种铝氧化物存在,大致可分为结晶态、凝胶态和无定形的 3大类.这些不同存在形态的铝氧化物在晶体结构上都是铝离子占据在氧六面体或八面体中,六面体或八面体氧格子堆积方式的差异又使得铝氧化物具有不同的颗粒形貌、表面结构和化学性质.

结晶态的铝氧化物具有完整的晶格结构,存在多种同质多晶变体.目前已发现 4种天然氢氧化铝($Al_2O_3\cdot 3H_2O$)的变体(Goldberg *et al*, 1996; Chao *et al*, 1985)(即三水铝石(gibbsite)、拜耳石(bayerite)、诺三水铝石(nordstrandite)和督三水铝石(doyleite)、2种含水量低于氢氧化铝的羟基氧化铝矿物变体,一水软铝石(或勃姆石, boehmite)和一水硬铝石(diaspore)),以及最稳定的刚玉结构(α-Al_2O_3)氧化铝.在工业领域中,在不添加晶种的情况下,氢氧化铝在 100℃以上脱水可转化成各种结晶度的氧化铝($Al_2O_3\cdot nH_2O$, $1<n<3$),现已经确认了 6种具一定晶型特征的过渡态氧化铝变体(Santos *et al*, 2000).这些氧化铝变体含水量不定、晶形结构和形态变化十分复杂.不同的形态之间,即使同一形态其宏观结构性质(密度、孔隙率、孔径分布、比表面积等)也依来源不同而各异.以研究较多的γ型氧化铝来说,现在一般认为 γ-Al_2O_3具有缺陷尖晶石的结构,也就是说晶包中存在着缺陷、晶粒之间还有晶粒间界.这种晶体缺陷使得 γ-Al_2O_3晶体内部及表面存在着一定的键合能力,从而表现出具有特殊的化学活性中心(Sohlberg *et al*, 1999).各种凝胶态和无定形铝氧化物的结晶程度稍差或不具有晶形,因而内部原子结构上长程无序,且质地松散,与过渡态氧化铝类似,常具有大的比表面积和高的化学反应活性.表 1概括了常见结晶态铝氢氧化物和氧化物的晶体结构特征.

表 1 常见结晶态铝氢氧化物和氧化物的晶体结构特征

Table 1 characterization of crystal structures of aluminum (hydr) oxides

分子式	名称	晶体命名	结构单元	结构特征	晶粒外观
$Al_2O_3\cdot 3H_2O$	三水铝石 (gibbsite)	γ-$Al(OH)_3$	$Al(OH)_6$ 八面体	单斜晶系, P21/n,八面体间共棱相连,层状结构	六角平锭状或棱镜状
	拜耳石 (bayerite)	α-$Al(OH)_3$	$Al(OH)_6$ 八面体	单斜晶系, P21/a,八面体间共棱相连,层状结构,易沿 c轴方向堆积	六角柱状
	诺三水铝石 (nordstrandite)	β-$Al(OH)_3$	$Al(OH)_6$ 八面体	三斜晶系, P1(-),成层结构	柱状、板状
$Al_2O_3\cdot H_2O$	一水硬铝石 (diaspore)	α-AlOOH	$Al(O,OH)_6$ 八面体	正交晶系, Pbnm,八面体共棱相连,双链间八面体角顶为 OH	柱状、板状、鳞片状、针状、棱状
	一水软铝石 (boehmite)	γ-AlOOH	$Al(O,OH)_6$ 八面体	正交晶系, Amam,八面体共棱相连,层间以氢键相连	菱形体、棱面状、针状、六角板状
Al_2O_3	刚玉 (corundum)	α-Al_2O_3	AlO_6 八面体	三方晶系, R3c,八面体共棱相连成层, Al-O层交错构成	与氢氧化铝前驱物有关
	过渡态氧化铝	χ-、η-、γ-、κ-、θ-、和 δ-Al_2O_3	AlO_6 八面体缺陷的八面体	存在大量晶格缺陷	与氢氧化铝前驱物有关

3 铝氧化物表面化学性质 (Surface properties of aluminum (hydr) oxides)

3.1 表面酸碱反应与荷电行为

铝氧化物与水分子接触后表面立即与水结合,相界面发生荷电离子转移使得铝氧化物表面羟基化.在适当的条件下,表面羟基可离子化而表现出 Bronsted和 Lewis酸碱性,其酸度取决于表面基团中心 Al离子的酸度,并受界面静电场强度影响.这是因为在水溶液中,铝氧化物的带电表面可以与溶液中反号离子通过静电作用形成双电层,在双电层

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

下,带电的表面基团相互干扰.因此,氧化物表面由于发生酸碱反应的荷电可用表面质子电荷密度(σ_H)(C·m^{-2})表示为(Koopal, 1996):

$$\sigma_H = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (1)$$

式中,F是法拉第常数(96485 C·mol^{-1}),Γ表示表面吸附质子或氢氧根离子的量(mol·m^{-2}).由式(1)可见,铝氧化物的表面特性与溶液pH密切相关,且表现出两性特征.当溶液pH值低于等电点(PZC,表面净质子电荷为零时的pH值)时表面带正电;pH高于PZC时,表面荷负电.表面羟基通过质子转移反应而荷电,表现出Lewis酸碱性,进而可与溶液中的配体(各种阴阳离子和有机物)进行反应.

表面酸碱滴定是测定和描述表面酸碱反应最常用的一种实验手段,从20世纪70年代就已有相关工作开展.各种铝氧化物的PZC值从6到10都有报道(Kosmulski, 2004; 2006),这主要是由于PZC值不仅与铝氧化物的结构类型有关,也与其合成和生产历史有关,包括样品来源、合成方法、预处理步骤等.因此,需要对样品进行必要的表征以确定其晶体结构和表面形貌特征乃至表面的化学成分,才能更清楚地了解各种铝氧化物表面荷电和吸附等与溶液条件密切相关的表面特性和相应作用的机理,以及更好的掌握其作为吸附剂/催化剂在何时达到高吸附容量或是高催化活性.

3.2　表面酸碱反应模型

由于铝氧化物表面形成电荷的机理可以用活性表面位上质子的吸附/脱附反应来解释,几十年来已发展出多种模型用来描述表面上的这种酸碱反应,归纳起来主要有3种:1-pK, 2-pK和MUSIC(多位点络合)模型.

最早提出的是2-pK模型(Parks *et al*, 1962; Schindler *et al*, 1972),其假设存在一种中性的基本位点(SOH)可发生质子吸附或脱附而使表面荷电:

$$SOH + H_s^+ \rightleftharpoons SOH_2^+ \quad K_1 \quad (2)$$

$$SOH - H_s^+ \rightleftharpoons SO^- \quad K_2 \quad (3)$$

式中,K表示质子结合常数,SOH中的S表示表面金属离子,下脚标为s的H^+表示接近表面处的质子.后来van Riemsdijk等人(1986, 1987)针对铝、铁氧化物的结构特点,提出了简化的1-pK模型,其假设只存在一种表面基团且只经历1个质子化过程:

$$SOH^{-1/2} + H_s^+ \rightleftharpoons SH_2^{+1/2} \quad K_H \quad (4)$$

1-pK和2-pK模型都假设表面位点分布是均匀的,也就说表面是化学均一的.但结晶学研究和电子显微镜、光谱证据表明在表面上存在着具有不同质子结合能力的表面羟基.因此,Hiemstra等(1989a, 1989b)根据结晶学和Pauling价键理论提出了MUSIC模型.这个模型假设在金属氧化物表面上存在着与1个、2个甚至3个固相表面金属离子配合的氧基(S—OH, S_2—OH, S_3—OH),并发生质子吸附和转移反应:

$$S_nO^{nv-2} + H_s^+ \rightleftharpoons S_nOH_2^{nv-1} \quad K_{n,1} \quad (5)$$

$$S_nOH^{nv-1} + H_s^+ \rightleftharpoons S_nOH_2^{nv-2} \quad K_{n,2} \quad (6)$$

其中,n表示与金属阳离子配合的表面羟基(氧基)的数量,v表示S—OH的价键.实际上,这个MUSIC模型可以看作是1-pK与2-pK模型的结合.建立MUSIC模型所需的一些参数,如表面羟基位类型和密度、内在酸度常数等,是由结晶学信息推测得到的.因此,使用MUSIC模型可以很好的描述结晶良好矿物的表面络合反应,而在低结晶度和无定形矿物表面络合行为的应用中则受到了一定限制(Hiemstra, 1996; Gaboriaud *et al*, 2003; Weerasooriya *et al*, 2004; Antelo *et al*, 2005).

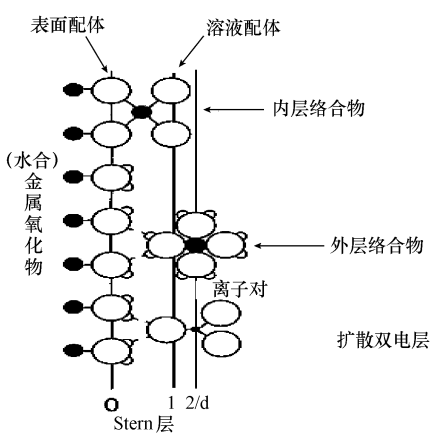


图1　水合金属氧化物表面络合物结果示意图(Hiemstra, 1996)

Fig 1　The schematic portrayal of the hydrous oxide surface (from Hiemstra, 1996)

3.3　表面吸附反应

过去的几十年里,人们对氧化物界面吸附现象的认识有了很大进展,并提出了各种模型进行描述和预测.最早提出的Langmuir、Freundlich和BET吸附等温式由于计算参数少、使用简单等优点,至今仍被广泛应用.但由于这些公式不能从机理上对吸附行为给出解释,是一种半经验的宏观模型.近些年来有人提出了离子交换、离子溶解和表面络合等

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

模型,其中表面络合模型将表面酸碱模型与配位化学理论相结合,在描述水合金属氧化物表面吸附现象中应用最为广泛(Huang *et al*, 1973; James, 1981; Koopal, 1996; Hiemstra *et al*, 1996; Weerasooriya *et al*, 2000; Pokrovsky *et al*, 2004). 表面络合模型把表面荷电、离子吸附和配体交换都看作是表面络合反应(表 2)(Stumm, 1992a; Tang, 1993),并且认为这些配体吸附到水合氧化物表面上时由于与表面亲和力的差异而结合到不同位置上,亲和力强的形成内层络合物(inner-sphere complex),亲和力弱的则形成外层络合物(outer-sphere complex)(见图 1).

表 2 表面络合物反应方程

Table 2 Surface complex formation equilibria

1.	表面质子(酸碱)反应	络合物结构示意
	$S\text{-}OH + H^+ \Leftrightarrow S\text{-}OH_2^+$	$S\text{-}O\text{-}H_2$
	$S\text{-}OH\ (+OH^-) \Leftrightarrow S\text{-}O^- + (H_2O)$	$S\text{-}O^-$
2.	表面-金属反应	
	$S\text{-}OH + Me^{z+} \Leftrightarrow SOMe^{(z-1)+} + H^+$	$S\text{-}O\text{—}M$
	$(SOH)_2 + Me^{z+} \Leftrightarrow (SO)_2Me^{(z-2)+} + 2H^+$	$S\text{-}O \diagdown M$
	$SOH + Me^{z+} H_2O \Leftrightarrow SOMeOH^{(z-2)+} + 2H^+$	$S\text{-}O \diagup S\text{-}O\text{—}M\text{—}OH$
3.	表面-配体反应	
	$SOH + L^- \Leftrightarrow SL + OH^-$	$S\text{—}L$
	$(SOH)_2 + L^- = S_2L^+ + 2OH^-$	$S_2 > L$
4.	三元配位反应	
	$SOH + Me^{z+} + L \Leftrightarrow SOMeL^{(z-2)+} + H^+$	$S\text{-}O\text{—}M\text{—}L$
	$SOH + Me^{z+} + L \Leftrightarrow SLMe^{z+} + OH^-$	$S\text{—}L\text{—}M$

金属氧化物表面上的吸附作用影响着被吸附配体在溶液中的分配,也改变了表面的荷电状态. 不论是离子吸附还是配体交换吸附,都是由吸附质和吸附剂两者的性质共同决定的,并受溶液 pH 和离子强度影响. 反应介质的 pH 和电解质成分不仅影响固相吸附质的表面电荷、反号离子的交换容量,也影响金属离子、亲水有机物等吸附质的解离程度和形态(Madsen *et al*, 1994; Mao *et al*, 1997).

因此,归纳起来,影响水合铝氧化物上吸附容量的因素主要有:表面的酸碱特性(表面羟基的类型和浓度)、比表面积和吸附质与表面间的亲和特性,同时也受溶液 pH 值和离子强度等条件影响.

3.4 铝氧化物的溶解

铝氧化物具有酸碱两性可溶的特点,因而在讨论它们的水合表面化学性质时必须要考虑到溶解对表面吸附的影响. 一般来讲,溶解的程度直接与溶解速率和反应时间有关,其中溶解速率受 pH 和存在配体等溶液条件影响(Stumm, 1992b; Lefevre *et al*, 2003; Dietzel *et al*, 2004)可表示为:

$$[Al_{tot}]_{diss} = \int_0^t (r_{H^+} + \sum_i r_{L_i})\,dt \qquad (7)$$

式中,r_{H^+}为质子促进溶解速率,r_{L_i}为配体促进的溶解速率.

Dietzel 和 Böhme(2004)认为,三水铝石的溶解是表面控制的过程,SO_4^{2-}、$Si(OH)_4$和 $C_6O_7H_8$可与表面形成络合物而增大铝的溶出;而 Cl^-和 NO_3^-则由于不与表面形成稳定的络合物而不具有明显促进溶解的作用. Karaemer等(2001)则研究了 δ-Al_2O_3在与 8-羟基喹啉-5-磺酸(HQS)和水杨酸共存时的溶解,发现有机配体不仅能促进氧化铝的溶解,还会与砷酸盐和氟化物发生竞争吸附. 同时氟化物存在时 HQS 对 δ-Al_2O_3溶解的促进更加明显,而砷酸盐则无此现象.

4 铝氧化物-水界面上的吸附(Adsorption on the aluminum (hydr)oxides - water interfaces)

4.1 对无机物的吸附

砷酸盐、亚砷酸盐、钼酸盐、硫酸盐、磷酸盐和氟离子等无机阴离子在铝氧化物等水合金属氧化物表面上的吸附主要是通过与带正电的表面位形成离子对或是进行配体交换. 吸附质与吸附剂的浓度、阴离子与表面的结合能力以及溶液 pH 都会影响吸附效果. Goldberg等(2001)研究了砷酸盐和亚砷酸盐在氧化铝上的吸附,发现吸附与氧化铝的表面电荷和(亚)砷酸的存在形态有关,而这两者都受溶液 pH 的影响. 砷酸可以在无定形氧化铝上形成内层络合物并且吸附量随 pH 增加(>4)而降低,而与溶液的离子强度无关. 亚砷酸在无定形氧化铝表面则可形成内层、外层络合物,吸附量随 pH 增加而增加,直到 pH>8 后表现出相反的趋势,并且受离子强度的影响. 因此,推断砷酸盐在无定形氧化铝上的结合能力大于亚砷酸盐(Goldberg *et al*, 2001). Wu等(2001)研究发现,MoO_4^{2-}在 γ-Al_2O_3上的吸附具有选择性,即不受硫酸盐和硒酸盐的影响,反而还抑止了硫酸盐和硒酸盐在表面上的吸附. 他们认为这是由于阴离子与表面的络合能力不同造成的,钼酸根离子与表面形成强的内层络合物,而硫酸根和硒酸根离子只能形成弱的外层络合物. 在卤素离子和卤酸根离子中,I^-、ClO_3^-、Br^-、Cl^-、BrO_3^-和 IO_3^-等主要是形成外层离子对,而 IO_4^-

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和 F^-则可以形成内层络合物稳定的吸附到 γ-Al_2O_3的表面上(Szczepaniak *et al*, 2002).

铝氧化物等水合金属氧化物对阳离子的吸附常常是迅速的,大多在几分钟内进行,而后可能有一个缓慢的平衡过程(Kinniburgh *et al*, 1981). 对大多数一价阳离子,如碱金属阳离子,在铝氧化物表面上的吸附往往是非特性的,主要取决于表面电荷和阳离子的水解状态;一般在零电荷点(PZC)不发生阳离子吸附,当 pH 降低使表面带负电时才能进行,但通常也只是一小部分. 多价阳离子的吸附往往强烈地依赖于 pH,并且会在一个狭窄的范围内迅速增加,对于强水解的阳离子尤其如此. 因而很多人认为多价阳离子的吸附是金属离子与表面羟基(S-OH)发生质子交换产生的(James *et al*, 1972). 铝氧化物对多数多价阳离子的吸附常具有选择性,在高浓度时尤其明显. 碱土阳离子(如 Mg^{2+}、Ca^{2+}和 Ba^{2+})的吸附行为表现出对离子强度和 pH 值变化非常敏感,而 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Ni^{2+}和 Cd^{2+}等重金属阳离子在离子浓度 0.001～1.0mol·L^{-1}范围内的吸附几乎不受 pH 的影响. 这可以用表面键合强弱差异来解释,与表面亲和力强的阳离子可形成内层络合甚至发生特性吸附,亲和力弱的则形成外层络合物(Hayes *et al*, 1987). 一般来说,金属阳离子半径越大,形成的表面络合物稳定性也越差,如水合 γ-Al_2O_3上对金属阳离子的吸附选择性为: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$(Huang *et al*, 1973), $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$(鄂勇等, 2005).

如果存在络合配体,如 Cl^-离子或 EDTA 等有机配体时,也会对金属阳离子在表面上的吸附有影响. 这种影响取决于形成的溶液络合物的稳定性以及铝氧化物表面对自由态和络合态的亲和力. Cl^-离子的存在不会影响 Pb^{2+}在铝氧化物上的吸附,因为 Pb(Ⅱ)可以在三水铝石、γ-Al_2O_3和 α-Al_2O_3等多种氧化铝表面上形成稳定的络合物(Hohl *et al*, 1976; Bargar *et al*, 1997, 1998). 一些有机配体,如 EDTA、柠檬酸盐、胱氨酸盐和谷氨酸盐可以和阳离子共吸附,当这些配体与金属离子络合后若还有可与铝氧化物表面发生强络合的基团时,就会增强金属离子在铝氧化物表面的吸附(Davis *et al*, 1978; Szczepaniak *et al*, 2002; Benyahya *et al*, 1999). 有些有机物,如腐殖酸可以形成三元络合物而促进阳离子在表面的吸附(Tao *et al*, 2000; Wang *et al*, 2000).

4.2　对有机物的吸附

有机物分子由于分子量和官能团上的差别使得它们在铝氧化物上吸附的机理也不同. 对于分子量小于 200的有机物一般在铝氧化物表面不发生吸附,除非这些小分子有机物上带有羧基、酚羟基或氨基等可取代表面铝羟基与铝离子形成稳定的络合物(Kummert *et al*, 1980). 对于在一定 pH 条件下,可类似于溶液中的阴阳离子那样表现出酸、碱性或两性的有机物,它们在水合铝氧化物上的吸附受表面电荷的影响. 对于那些非离子性疏水有机物,例如烷基苯、氯苯和多环芳烃(PAHs),则与铝氧化物表面的反应很弱也不存在特性吸附(Mader *et al*, 1997; Galik *et al*, 1999). 这些非离子疏水有机物难以在水合表面上吸附是由于表面上覆盖着一层水化膜,有极性的水分子阻碍了非极性的有机物与无机物表面直接接触,同时溶液中的水分子还会与有机物分子发生竞争吸附. 而对那些有富电子大 π 键的 PAHs则可通过电感耦合反应吸附到带正电的氧化铝表面上.

羧酸在氧化铝表面上的吸附反应非常强,吸附能比其它一些有机物要高出许多. 这一特性使得铝氧化物可以有效的用于去除水中的羧酸物质. 但由于大部分羧酸都是弱酸,因此,在水中离解程度和在铝氧化物上的吸附受溶液 pH 的影响. 由于许多天然有机物中都含有羧基,因此,对羧基与铝氧化物等水合金属氧化物表面羟基作用的研究较多. Madsen等(1994)比较了 α-Al_2O_3和 γ-AlOOH 对安息香酸的吸附,发现在吸附质浓度较低的情况下,α-Al_2O_3由于含铝量高而表现出更强的吸附能力,并且吸附受电解质离子强度的影响. Szekeres 等(1998)认为水杨酸在勃姆石和拜耳石凝胶上是通过形成内层络合物而发生吸附,且吸附容量受溶液离子强度和吸附质水杨酸浓度的影响,当水杨酸达到一定浓度时还可发生表面专属吸附. 现在普遍认为,羧基在氧化铝上的吸附是通过羧基中的氧结合在氧化铝的表面羟基上实现的. Evans等(1979)认为羧基是通过桥链模型与表面结合,即 -COOH 基中的 2个氧通过氢键都结合在表面 Al-O 位上,但由于水的存在这种氢键往往是不易形成的. Anderson等(1989)提出了另一种螯合模型,认为羧基解离后与 Al-OH 位点形成二齿螯合物. Ainsworth和 Wang等(Anisworth *et al*, 1998; Wang *et al*, 2000)提出了水杨酸在铝氧化物表面的 4种

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

络合形式:(a)双齿络合,(b)羧基单齿络合,(c)酚羟基单齿络合以及(d)外层离子络合(见图 2).

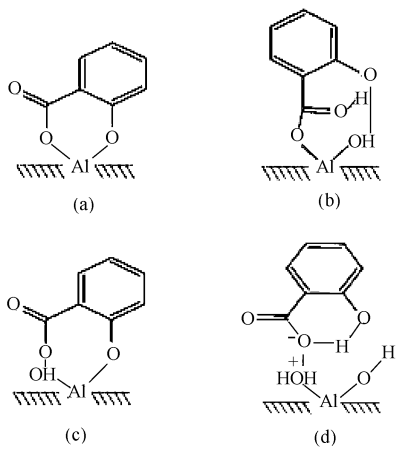


图 2 水杨酸在氧化铝表面吸附示意图

Fig 2 Structures of salicylate complexes at alumina-water interface

天然有机物(NOM)在天然水体中都大量存在,其中腐殖质由于具有弱聚电解质特性并且带有大量的含氧官能团(羧基、酚羟基、烯醇基、醇羟基和羰基等)常吸附到铝、铁氧化物等矿物表面上,从而对整个水体环境内多种物质组分的迁移、扩散起调控作用.腐殖质这种天然有机物结构复杂多样、吸附机理复杂,目前认为主要的反应机理可能是通过阴离子交换、氢键、阳离子键桥、静电吸引或是形成单齿和多齿络合物结合到水合表面上去的(王强等,2005).因此,腐殖质在铝氧化物表面上的吸附也受许多因素影响,如溶液 pH和离子强度,这些因素影响着固相表面电荷和腐殖质自身电荷与构型.

聚合物和聚电解质由于带有许多官能团,在铝氧化物上的吸附与低分子量有机物不同.对聚电解质来说,如聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)和聚乙烯吡咯啉(PVP)等,由于分子量高以及构型的影响在铝氧化物上的吸附主要是靠静电吸引(Thomas *et al*, 1995).溶液的 pH值和聚合物的浓度会通过影响聚合物的构型而阻碍(或促进)其在铝氧化物上的静电吸附.由于聚电解质吸附到表面上可改变表面的电性,而常用作氧化铝悬浮液的分散稳定剂(刘阳桥等,2000;韦园红等,2000).

因此,铝氧化物对有机物的吸附同样也取决于表面特性、吸附质性质和溶液条件. McBride 等(1988)比较了苯磷二酚在 3种铝氧化物上的吸附发现,无定形氢氧化铝的吸附容量比勃姆石和微晶三水铝石更大,且不受 Cl^-和醋酸根离子的干扰,但与磷酸根存在竞争吸附.他们认为就吸附机理来说,不同晶体结构的铝氧化物与苯磷二酚间的反应是类似的,吸附活性和吸附容量上的差异来自固相表面结构的不同.无定形铝氧化物表面可参与吸附反应的活性位点多,吸附容量也就大;而结晶度最高的三水铝石,单位面积上活性位点最少,吸附活性最差.

5 铝氧化物在水处理中的应用 (Application in water and wastewater treatment)

5.1 吸附剂和离子交换剂

在水处理工艺中为提高水处理效率、降低运行成本,要求吸附剂应当具备吸附能力强、反应速度快、成本低、易再生、易回收、重复使用性能好的特点.活性氧化铝制品由于具有高比表面积(50～300 $m^2 \cdot g^{-1}$)、在水中表面羟基化可产生活性位点、微孔表面吸附能力强、对多数无机离子和部分有机物都有较强的吸附能力、可以方便的用酸 碱溶液再生且价格低廉等优点,在水处理中应用广泛.工业上使用的活性氧化铝,主要指各种过渡态和无定形氧化铝的混合物,一般是由氢氧化铝脱水得到的.

活性氧化铝对水中的 As(Ⅴ)、Se(Ⅵ)、P(Ⅴ)和 F^-等无机离子有非常好的去除效果.对砷的去除以吸附为主,并且对 As^{5+}的去除效率明显高于 As^{3+}(李树猷等,1990).因此,需进行预氧化,将 As^{3+}氧化为 As^{5+}再进行处理.氧化铝对 Se(Ⅵ)的吸附主要在 pH 3～7范围内(Jegadeesan *et al*, 2003; Trussell *et al*, 1980),而且对 Se^{6+}的吸附要强于 Se^{4+},故在处理含 Se的水时也需预先对 Se(Ⅳ)做氧化处理.同时,铝氧化物对硒的吸附还受其它亲和力强的阴离子(如 P(Ⅴ)、As(Ⅴ)和 F^-等)干扰.王峰等(2003)比较了 2种活性氧化铝对水中氟离子的去除,发现 2种吸附剂都表现出很好的去除效果(静态饱和吸附容量分别为 9.47和 6.38 $mg \cdot g^{-1}$),并且颗粒孔内扩散过程是决定吸附速度的控制步骤.金德江等(1995)发现,γ-AlOOH与 γ-Al_2O_3具有类似的除氟能力,影响氟离子吸附的是吸附剂的表面状态,经酸活化后的表面表现出更高活性.不仅活性氧化铝,氢氧化铝凝胶也对氟离子有一定的吸附作用(杨爱云等,1994).

水体中过量的磷会引起水体富营养化,由于磷酸根在铝氧化物表面上的吸附很强,且较 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-和 CO_3^{2-}等离子具有更高的吸附选择性,

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

因此可用于去除河流、湖泊和海水等天然水体中的磷(Tanada *et al*, 2003; Donnert *et al*, 1999; 宁平等, 2002). 当水体中的钙、镁离子在 pH 较高时, (pH >8)还可通过类似共沉淀的作用增加磷吸附量,而有机物的存在则可能与磷酸根离子竞争活性氧化物表面吸附位而不利除磷.

虽然金属离子在铝氧化物上的结合也较强,但在工业水处理中,应用活性氧化铝去除 Pb、Cd和 Zn 等金属离子的报道还不多(Rengaraj *et al*, 2004;居沈贵等, 2005). 由于铝氧化物对金属离子的吸附具有选择性,将其作为层析柱固相富集金属离子,与光谱法联用可用于测定水中多种金属离子的含量. Sahayam (2002)使用中性氧化铝作为固相,富集分离了饮用水中的 Cr(III) 和 Cr(VI),并使用原子吸附光谱进行测定. 这一方法快捷灵敏,适用于分析金属离子含量在 10^{-9}级的水体.

近些年来,将铝氧化物与其它金属盐类或氧化物、粘土矿物渗透混合制得的复合吸附剂在水处理工艺中的开发与应用得到了国内外学者的重视. 目前对铁铝复合除砷、除磷吸附剂研究较多. 梁美娜等 (2006)将铁、铝氧化物按一定比例混合制备得到复合氧化物对砷的吸附去除效果大大优于单独使用铁或铝氧化物,能使溶液中砷浓度降到 WHO 限制的 0.01mg·L^{-1}饮用水标准以下. Chubar 等 (2005)制备的铁铝复合吸附剂对磷酸根的去除受 pH影响,在稍酸性 pH范围吸附效果更好,且 2种不同 Fe/Al比的材料,吸附效能差异不大. Urano等 (1991)使用硫酸盐溶液 (硫酸铝或硫酸铁)对活性氧化铝进行处理,活化后其表面的磷酸根吸附容量显著提高. 高乃云等 (2004)发现使用碱性沉积法制备的涂铝石英砂与普通石英砂相比,比表面积增大、吸附活性提高,表现出良好的除浊、除有机物和除锌效果. 而 Eun等 (2004)将氧化铝浸渍到中孔硅材料上得到了一种新型的吸附材料,由于比表面积大、多孔和有效吸附位多,较单纯的活性氧化铝吸附剂其对磷酸根的吸附容量和吸附速率都大大增加;并且吸附容量与材料铝含量有关,表面铝羟基密度越高吸附则吸附容量越大,但当材料铝含量过大时则破坏了表面的孔结构的不利于吸附. 这种复合材料在吸附去除重金属离子和生物化学领域中的应用也有报道(Rezwan *et al*, 2005; Tarasevich, 2001).

5.2　催化剂载体

在汽车尾气处理技术中,使用氧化铝为载体,负载 Ag、Cu、Pt、Pd、La和 Mg等金属用于催化还原 NO_x、SO_2、烃类等有机物已有很多报道 (石晓燕等, 2005;李俊华等, 2004;龚燕丽等, 2003). 而在水处理工艺中,由于铝氧化物廉价、比表面积大、热稳定和机械强度较好也广泛地用作催化剂和催化剂载体. 有报道发现单独使用活性氧化铝为催化剂与臭氧氧化联用,可大大提高对 2-氯酚、草酸、丁二酸和水杨酸等的氧化降解(Ni *et al*, 2001; Ernst *et al*, 2004).

人们逐渐发现加入镧、锆、钍和铈等元素可以进一步增大铝氧化物的热稳定性、维持大比表面积(Tijburg *et al*, 1991);而使用铝氧化物为载体负载上其它氧化物后催化氧化活性更强,大大推动了铝氧化物在催化工艺中的应用. 催化剂 $TiO_2/Al_2O_3/O_3$ 体系对水中的腐殖酸有很好的降解能力,其中吸附反应起着重要的作用(Gracia *et al*, 2000),故使用复合催化剂-臭氧氧化工艺能够有效去除水中的天然溶解性有机物,可减少 Cl_2消毒过程中副产物的产生. CuO-Al_2O_3催化氧化水中的草酸、氯酚和硝基酚类有机化合物也有报道(Pi *et al*, 2003; Udrea *et al*, 2003). 氧化铝支撑催化剂的催化活性主要是由于在 O_3氧化降解过程中可以促使产生更多的羟基自由基,因此,催化氧化的效率在很大程度上取决于催化剂表面特性和溶液的 pH,溶液 pH条件对表面活性点位和溶液中的降解反应都有影响.

6　总结与前景展望 (Conclusions and Perspectives)

我国铝土矿资源丰富,各种铝氧化物在天然环境中普遍存在,因而,因其廉价易得、具有大比表面积和吸附活性而在水处理和催化领域中有相当广泛的应用. 但由于水分子的存在,铝氧化物-水界面化学比固气表面更复杂,界面对各种无机、有机物的吸附受多重因素影响,包括吸附剂本身特性 (比表面积、表面微孔、酸碱特性和杂质等)、溶液条件,如 pH、离子种类和强度,以及吸附质类型和性质. 因此,对铝氧化物水合界面的结构特定和相应的反应特性的认识是十分必要和有意义的.

随着现代分析手段的进步,如原位红外、EXAFS、固相核磁和原子力显微镜等光谱和电镜技术的发展,人们逐渐对水合铝氧化物表面的微观形貌和表面-吸附质的精细结构有了更多认识. 由于铝氧化物存在多种变体,各有其晶体结构特点,而表现出不同的化学反应活性. 目前,对内部晶体结

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

构与表面化学反应活性间关系的认识还十分有限,对铝氧化物-水界面化学领域尚有许多问题需要解决.

对水处理工业来说,从资源丰富的天然产物以及其它行业废物出发,研制有特殊选择性的吸附剂,用简单的工艺制造价格低廉、性能优异的吸附剂,是吸附理论和吸附剂未来研发的重要方向.各种铝氧化物天然矿物具有较好的应用开发前景.

References:

Anderson J A, Rochester C H. 1989. Infrared study of the acetone, acrolein, ethanoic acid and propene no mixtures on RH/Al_2O_3 catalysts [J]. J Chem Soc Faraday Trans Ⅰ, 85: 1117—1128

Anisworth C C, Fridrich D M, Gassman P L, *et al*. 1998. Characterization of salicylate-alumina surface complexes by polarized fluorescence spectroscopy [J]. Geochim Cosmochim Acta, 62(4): 595—612

Antelo J, Avena M, Fiol S, *et al*. 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface [J]. J Colloid Interf Sci, 285(2): 476—486

Bargar J R, Towle S N, Brown Jr G E, *et al*. 1997. XAFS and bond-valence determination of the structures and compositions of surface functional groups and Pb(Ⅱ) and Co(Ⅱ) sorption products on single-crystal α-Al_2O_3 [J]. J Colloid Interf Sci, 185(2): 473—492

Bargar J R, Brown Jr G E, Parks G A. 1998. Surface complexation of Pb(Ⅱ) at oxide-water interfaces: Ⅲ. XAFS determination of Pb(Ⅱ) and Pb(Ⅱ)-chloro adsorption complexes on goethite and alumina [J]. Geochim Cosmochim Acta, 62(2): 193—207

Benyahya L, Garnier J M. 1999. Effect of salicylic acid upon trace-metal sorption ($Cd^{Ⅱ}$, $Zn^{Ⅱ}$, $Co^{Ⅱ}$, and $Mn^{Ⅱ}$) onto alumina, silica, and kaolinite as a function of pH [J]. Environ Sci Technol, 33(9): 1398—1407

Chao G Y, Baker J, Sabina A P, *et al*. 1985. Doyleite, a new polymorph of $Al(OH)_3$, and its relationship to bayerite, gibbsite and norstandite [J]. Can Mineral, 23: 21—28

Chubar N I, Kanibolotskyy V A, Strelko V V, *et al*. 2005. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers [J]. Colloid Surf A, 255(1): 55—64

Davis J A, Leckie J O. 1978. Effect of adsorbed complexing legands on trace metal uptake by hydrous oxides [J]. Environ Sci Technol, 12: 1309—1315

Dietzel M, Böhme G. 2004. The dissolution rates of gibbsite in the presence of chloride, nitrate, silica, sulfate, and citrate in open and closed systems at 20℃ [J]. Geochim Cosmochim Acta, 69(5): 1199—1211

Donnert D, Salecker M. 1999. Elimination of phosphorus from municipal and industrial waste water [J]. Wat Sci Tech, 40(4-5): 195—202

Er Y, Herve F. 2005. Experimental studies of the adsorption of heavy metals on alumina particles [J]. J Harbin Institute Technol, 37(5): 713—716 (in Chinese)

Ernst M, Lurot F, Schrotter J-Ch. 2004. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide [J]. Appl Cat(B), 47(1): 15—25

Eun W S, Han J S, Jang M, *et al*. 2004. Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates: surface structure and behavior of adsorbents [J]. Environ Sci Technol, 38(3): 912—917

Evans H E, Weinberg W H. 1979. Comparison of the vibrational-structure of ethanol, acetic-acid, and acetaldehyde adsorbed on alumina [J]. J Chem Phys, 71(2): 4789—4798

Gaboriaud F, Ehrhardt J J. 2003. Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite (α-FeOOH) particles: An experimental and modeling study [J]. Geochim Cosmochim Acta, 67(5): 967—983

Galik A, Galikova A, Klusacek K. 1999. Gravimetric transient response study of adsorption and reaction of propylamines on alumina [J]. Chem Eng Sci, 54(15-16): 3495—3502

Gao N Y, Li F S, Tang Q J, *et al*. 2004. Evaluation of performances in filtration and adsorption by iron and aluminum oxide coated sand [J]. Environmental Pollution Control, 26(1): 3—5 (in Chinese)

Goldberg S, Davis J A, Hem J D. 1996. The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides [A]. // Sposito G. The Environmental Chemistry of Aluminum [C]. Florida: CRC Press Inc, 271

Goldberg S, Johnston C T. 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling [J]. J Colloid Interf Sci, 234(1): 204—216

Gong Y L, Xiang L, Jin Y. 2003. Effect of hydrothermal treatment on the structure and properties of Ni/Al_2O_3 catalyst [J]. Chinese J Catal, 24(12): 919—923 (in Chinese)

Gracia R, Cortes S, Sarasa J, *et al*. 2000. Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in model and natural waters [J]. Ozone Sci Eng, 22(5): 461—471

Hayes K, Leckie J O. 1987. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces [J]. J Colloid Interf Sci, 115(2): 564—572

Hiemstra T, van Riemsdijk W H, Bolt G H. 1989a. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach Ⅰ. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants [J]. J Colloid Interf Sci, 133(1): 91—104

Hiemstra T, de Wit J C M, van Riemsdijk W H. 1989b. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach Ⅱ. Application to various important (hydr)oxides [J]. J Colloid Interf Sci, 133(1): 105—117

Hiemstra T, van Riemsdijk W H. 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model [J]. J Colloid Interf Sci, 179(2): 488—508

Hohl H, Stumm W. 1976. Interaction of Pb^{2+} with hydrous γ-Al_2O_3 [J]. J Colloid Interf Sci, 55(2): 281—288

Huang C P, Stumm W. 1973. Specific adsorption of cations on hydrous γ-Al_2O_3 [J]. J Colloid Interf Sci, 43(2): 409—420

James R O. 1981. Surface ionization and complexation at the colloid/aqueous electrolyte interface [A]. // Anderson M A, Rubin A J.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces [C]. Michigan: Ann Arbor, 219

James R O, Healy TW. 1972. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface Ⅲ. A thermodynamic model of adsorption [J]. J Colloid Interf Sci, 40(1): 65—81

Jegadeesan G, Mondal K, Lalvani S B. 2003. Comparative study of selenite adsorption on carbon based adsorbents and activated alumina [J]. Environ Technol, 24(8): 1049—1059

Jin D J, Fu H P. 1995. Study of fluoride adsorbent produced from aluminum hydroxide dehydration [J]. J Wuhan U Technol, 17(1): 34—37 (in Chinese)

Ju S G, Zeng Y P, Yao H Q. 2005. Adsorptio of zinc ion in wastewater on actived aluminium oxide [J]. Technol Water Treatment, 31(7): 25—27 (in Chinese)

Karemer S M, Chiu V Q, Hering J G. 2001. Influence of pH and competitive adsorption on the kinetics of ligand-promoted dissolution of aluminum oxide [J]. Environ Sci Technol, 32(19): 2876—2882

Kinniburgh F J, Jackson M L. 1981. Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay [A]. // Anderson M A, Rubin A J. Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces [C]. Michigan: Ann Arbor, 91

Koopal L K. 1996. Mineral hydroxides: From homogeneous to heterogeneous modeling [J]. Electrochim Acta, 41(14): 2293—2305

Kosmulski M. 2004. pH-dependent surface charging and points of zero charge Ⅱ. Update [J]. J Colloid Interf Sci, 275(1): 214—224

Kosmulski M. 2006. pH-dependent surface charging and points of zero charge Ⅲ. Update [J]. J Colloid Interf Sci, 298(2): 730—741

Kummert R, Stumm W J. 1980. The surface complexation of organic acids on hydrous γ-Al_2O_3 [J]. J Colloid Interf Sci, 75(2): 373—385

Lambert S D, Graham N J D. 1995. Removal of non-specific dissolved organic matter from upland potable water supplies-Ⅰ. Adsorption [J]. Wat Res, 29(10): 2421—2426

Lefevre G, Duc M, Fedoroff M. 2003. Effect of solubility on the determination of the protonable surface sites density of oxyhydroxides [J]. J Colloid Interf Sci, 269(2): 274—282

Li J H, Hao J M, Fu L X, *et al*. 2004. Application of Pt-Al_2O_3 catalyst in selective catalytic reduction of nitrogen oxide by propene [J]. Chem J Chinese U, 25(1): 131—135 (in Chinese)

Li S Y, He S M, Zheng Y. 1990. Study on the As removal from drinking water by active alumina [J]. J Hygiene Res, 19(3): 13—16 (in Chinese)

Liang M N, Liu H L, Zhu Y N, *et al*. 2006. Removal of arsenate from water by using the synthetical iron-aluminum hydroxide complexes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(3): 438—446 (in Chinese)

Liu Y Q, Gao L A, Guo J K. 2000. Effect of acrylic copolymers on the surface properties of alumina and the fractal characteristics of the sediments [J]. Chem J Chinese U, 21(8): 1265—1268 (in Chinese)

Mader B T, Uwe-Goss K, Eisenreich S J. 1997. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces [J]. Environ Sci Technol, 31(4): 1079—1086

Madsen L, Blokhus A M. 1994. Adsorption of benzoic acid on α-alumina and γ-boehmite [J]. J Colloid Interf Sci, 166(1): 259—262

Mao Y, Fung B M. 1997. A study of the adsorption of acrylic acid and maleic acid from aqueous solutions onto alumina [J]. J Colloid Interf Sci, 191(1): 216—221

McBride M B, Wesselink L G. 1988. Chemisorption of catechol on gibbsite, boehmite, and noncrystalline alumina surfaces [J]. Environ Sci Technol, 22(6): 703—708

Ni C H, Chen J N. 2001. Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst [J]. Water Sci Technol, 43(2): 213—220

Ning P, Deng C L, Pu H P, *et al*. 2002. Adsorption of phosphate from water with active alumina [J]. Nonferrous Metals, 54(1): 37—39 (in Chinese)

Parks G A, de Bruyn P L. 1962. Zero point of charge of oxides [J]. J Phys Chem, 66(6): 967—973

Pi Y Z, Ernst M, Schrotter J C. 2003. Effect of phosphate buffer upon CuO/Al_2O_3 and Cu(Ⅱ) catalyzed ozonation of oxalic acid solution [J]. Ozone Sci Eng, 25(5): 393—397

Pokrovsky O S, Pokrovsky G S, Schott J. 2004. Gallium (Ⅲ) adsorption on carbonates and oxides: X-ray absorption fine structure spectroscopy study and surface complexation modeling [J]. J Colloid Interf Sci, 279(2): 314—325

Rengaraj S, Kim Y, Joo C K, *et al*. 2004. Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium [J]. J Colloid Interf Sci, 273(1): 14—21

Rezwan K, Meier L P, Gauckler L J. 2005. Lysozyme and bovine serum albumin adsorption on uncoated silica and AlOOH-coated silica particles: the influence of positively and negatively charged oxide surface coatings [J]. Biomaterials, 26(21): 4351—4357

Sahayam A. 2002. Speciation of Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in potable waters by using activated neutral alumina as collector and ET $^3/$ AAS for determination [J]. Anal Bioanal Chem, 372(7-8): 840—842

Santos P S, Santos H S, Toledo S P. 2000. Standard transition alumina electron microscopy studies [J]. J Mater Res, 3(4): 104—114

Schindler P W, Gamsjaeger H. 1972. Acid-base reactions of the TiO_2 (anatase)-water interface and the point of zero charge of TiO_2 suspensions [J]. Kolloid Polymer Sci, 250(7): 759—763

Shi X Y, Zhang C B, He H. 2005. Selective catalytic reduction of NO_x by C_3H_6 over combined catalyst Ag/Al_2O_3-Cu/Al_2O_3 in the presence of excess oxygen [J]. Chinese J Catal, 26(1): 69—73 (in Chinese)

Sohlberg K, Pennycook S J, Pantelides S T. 1999. Hydrogen and the structure of the transition aluminas [J]. J Am Chem Soc, 121(33): 7493—7499

Stumm W. 1992a. The coordination chemistry of the hydrous oxide-water interface. Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems [M]. New York: Wiley, 13—42

Stumm W. 1992b. The kinetics of surface controlled dissolution of oxide minerals; an introduction to weathering. Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems [M]. New York: Wiley, 157—210

Szczepaniak W, Koscielna H. 2002. Specific adsorption of halogen anions

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

on hydrous γ-Al_2O_3 [J]. Anal Chim Acta, 470 (2): 263—276

Szekeres M, Tombacz E, Ferencz K, *et al* 1998. Adsorption of salicylate on alumina surfaces [J]. Colloid Surface A, 141 (3): 319—325

Tanada S, Kabayama M, Kawasaki N, *et al* 2003. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide [J]. J Colloid Interf Sci, 257 (1): 135—140

Tang H X. 1993. Advances in environmental aquatic quality science-particleates and surface complexation Ⅰ [J]. Adv Environ Sci, 1 (1): 25—41 (in Chinese)

Tao Z Y, Chu TW, Du J Z, *et al* 2000. Effect of fulvic acid on sorption of U (Ⅵ), Zn, Yb, I and Se (Ⅳ) onto oxides of aluminum, iron and silicon [J]. Appl Geochem, 15 (2): 133—139

Tarasevich Y I, Klimova GM. 2001. Complex-forming adsorbents based on kaolinite, aluminium oxide and polyphosphates for the extraction and concentration of heavy metal ions from water solutions [J]. Appl Clay Sci, 19 (1-6): 95—101

Thomas F, Schouller E, Bottero J Y. 1995. Adsorption of salicylate and polyacrylate on mesoporous aluminas [J]. Colloid Surface (A), 95 (2-3): 271—279

Tijburg I I M, Geus J W. 1991. Application of lanthanum to pseudo-boehmite and γ-Al_2O_3 [J]. J Material Sci, 26 (23): 6479—6486

Trussell R R, Trussell A, Kraft P. 1980. Se removal from groundwater using activated alumina [R]. EPA-600/2-80-153. Washington, DC: USEPA

Udrea I, Bradu C. 2003. Ozonation of substituted phenols in aqueous solutions over CuO-Al_2O_3 catalyst [J]. Ozone Sci Eng, 25 (4) 335—343

Urano K, Tachikawa H. 1991. Process development for removal and recovery of phosphorus from waste water by a new adsorbent 1. preparation method and adsorption capacity of a new adsorbent [J]. Ind Eng Chem Res, 30 (8): 1893—1896

van Riemsdijk W H, Bolt G H, Koopal L K, *et al* 1986. Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: Adsorption models [J]. J Colloid Interf Sci, 109 (1): 219—228

van Riemsdijk W H, de Wit J C M, Koopal L K, *et al* 1987. Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: Adsorption models [J]. J Colloid Interf Sci, 116 (2): 511—522

Wang F, Zhang Y, YangM, *et al* 2003. Study on adsorption of fluoride ion in drinking water with activated alumina [J]. J China Agr, 8 (4): 63—65 (in Chinese)

Wang Q, Wei S Q, Liu B F. 2005. Mechanism of humic and fulvic acids adsorption by Fe_2O_3, MnO_2 or Al_2O_3 solid sorbents [J]. Acta Pedologica Sinica, 42 (4): 600—608 (in Chinese)

Wang X K, Dong W M, Dai X X, *et al* 2000. Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid [J]. Appl Radiat Isotopes, 52 (2): 165—173

Wang Z, Ainsworh C C, Friedrich D M, *et al* 2000. Kinetics and mechanism of surface reaction of salicylate on alumina in colloidal aqueous suspension [J]. Geochim Cosmochim Acta, 64 (7): 1159—1172

Wei Y H, Wang X T, Liu H L, *et al* 2000. Measurement of adsorption of poly (vinyl alchol) on α-Al_2O_3 [J]. J East China U Sci Technol, 26 (4): 417—420 (in Chinese)

Weerasooriya R, Dharmasena B, Aluthpatabendi D. 2000. Copper-gibbsite interactions: an application of 1-pK surface complexation model [J]. Colloid Surface (A), 170 (1): 65—77

Weerasooriya R, Tobschall H J, Wijesekara H K D K, *et al* 2004. Macroscopic and vibration spectroscopic evidence for specific bonding of arsenate on gibbsite [J]. Chemosphere, 55 (9): 1259—1270

Wu C H, Lo S L, Lin C F, *et al* 2001. Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, and selenate on γ-Al_2O_3 by the triple-layer model [J]. J Colloid Interf Sci, 233 (2): 259—264

Yang A Y, Liu S R. 1994. The characteristic equations of adsorbing the fluorous ions in drinking water by aluminum hydroxide floc from the hydrolysate of aluminum sulfate [J]. Acta Sci Nat Univ NormHunan, 17 (4): 46—52 (in Chinese)

中文参考文献:

鄂勇,福兹利·赫尔维. 2005. 重金属在氧化铝微粒上吸附的实验研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 37 (5): 713—716

高乃云,李富生,汤浅晶,等. 2004. 铁和铝氧化物涂层砂的过滤与吸附性能评价 [J]. 环境污染与防治, 26 (1): 3—5

龚燕丽,向兰,金涌. 2003. 水热处理对 Ni/Al_2O_3 催化剂结构和性能的影响 [J]. 催化学报, 24 (12): 919—923

金德江,傅黄浦. 1995. 氢氧化铝脱水制备氟离子吸附剂的研究 [J]. 武汉工业大学学报, 17 (1): 34—37

居沈贵,曾勇平,姚虎卿. 2005. 活性氧化铝对废水中锌离子的吸附性能 [J]. 水处理技术, 31 (7): 25—27

李俊华,郝吉明,傅立新,等. 2004. Pt/A12O3催化剂用于丙烯选择性还原 NO [J]. 高等学校化学学报, 25 (1): 131—135

李树猷,何淑敏,郑宇. 1990. 活性氧化铝吸附法饮水除砷研究 [J]. 卫生研究, 19 (3): 13—16

梁美娜,刘海玲,朱义年,等. 2006. 复合铁铝氢氧化物的制备及其对水中砷 (V)的去除 [J]. 环境科学学报, 26 (3): 438—446

刘阳桥,高濂,郭景坤. 2000. 丙烯酸类共聚物对 Al_2O_3 表面及沉积物分形特性的影响 [J]. 高等学校化学学报, 21 (8): 1265—1268

宁平,邓春玲,普红平,等. 2002. 活性氧化铝吸附水中的磷酸盐 [J]. 有色金属, 54 (1): 37—39

石晓燕,张长斌,贺泓. 2005. 富氧条件下 Ag/Al_2O_3 和 Cu/Al_2O_3 组合催化剂催化 C_3H_6 选择性还原 NO_x 的性能 [J]. 催化学报, 26 (1): 69—73

汤鸿霄. 1993. 环境水质学的进展 —颗粒物与表面络合 (上) [J]. 环境科学进展, 1 (1): 25—41

王峰,张昱,杨敏,等. 2003. 活性氧化铝对饮用水中氟离子的吸附行为 [J]. 中国农业大学学报, 8 (4): 63—65

王强,魏世强,刘保峰. 2005. 铁、锰、铝氧化物固体吸附剂的胡敏酸和富里酸吸附机理研究 [J]. 土壤学报, 42 (4): 600—608

韦园红,王相田,刘洪来,等. 2000. 聚乙烯醇在 α-Al_2O_3 颗粒上的吸附平衡 [J]. 华东理工大学学报, 26 (4): 417—420

杨爱云,刘士荣,胡云楚. 1994. 硫酸铝水解产物氢氧化铝凝絮对饮用水中氟离子吸附的特征方程 [J]. 湖南师范大学自然科学学报, 17 (4): 46—52

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net