

# 活性氧化铝除磷性能及机理研究

郭佳楠<sup>1,2</sup>, 吴世军<sup>1</sup>, 杨永强<sup>1</sup>, 陈繁荣<sup>1</sup>

(1.中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640;  
2.中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 分别通过静态吸附和动态吸附的方法来研究活性氧化铝对水中磷酸根的吸附行为及其再生特性, 并探讨了活性氧化铝的除磷机理。结果表明, 降低溶液 pH、增大溶液初始磷含量有利于活性氧化铝的吸附。在 25 °C、pH=7 的条件下, 活性氧化铝吸附磷酸根符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线, 其拟合饱和吸附量约为 14.43 mg/g。增大流速和磷酸根初始磷含量均会缩短穿透时间。

**关键词:** 活性氧化铝; 磷; 吸附特性; 再生; 吸附机理

**中图分类号:** TQ424.27

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3770(2018)01-0065-006

磷是动植物生长所必需的营养元素, 水体磷含量过高是导致水体富营养化的主要原因之一。工业废水和生活污水是当前水体中过量磷的主要来源, 因此, 废水除磷是防止水体富营养化的重要途径<sup>[1]</sup>。吸附法除磷具有稳定性好、成本较低、占地面积小和可回收磷等特点, 尤其适用于农村等分散型生活污水处理领域。然而, 用于吸附磷酸盐的沸石和红壤等天然材料虽然价格低, 但是吸附效果较差<sup>[2-4]</sup>, 钢渣和粉煤灰等工业副产品对磷酸盐吸附量大但是缺乏稳定性, 容易渗出杂质, 影响出水水质<sup>[5-8]</sup>。

活性氧化铝是由铝矾土制成的一种球状吸附剂, 具有比表面积大、吸附性能好、稳定性好等特点。在水处理方面, 活性氧化铝一般用于除氟<sup>[9-11]</sup>。已有研究表明, 活性氧化铝对水中溶解性 TP 的去除效果明显优于沸石、陶粒、无烟煤和石英砂等滤料<sup>[12-13]</sup>; 后续研究进一步证实了活性氧化铝对污水中磷的静态吸附效果较好<sup>[14-15]</sup>。然而, 对不同运行条件下的动态吸附效果研究较少, 利用物化手段对吸附机理进行探讨的更少。

基于以上背景, 本研究通过静态吸附和动态吸附实验, 研究溶液 pH、磷酸根初始含量等因素对活性氧化铝吸附磷的影响, 并开展解吸再吸附实验, 探

讨其吸附机理, 进行活性氧化铝等 3 种滤料吸附生活污水中磷的对比, 以期分散型生活污水除磷提供经济可行的方案。

## 1 实验部分

### 1.1 材料前处理与表征

所用活性氧化铝外购, 为 1~2 mm 直径白色球状物。为了保持实验结果的一致性, 将活性氧化铝球研磨后取筛孔 75~150 μm 烘干备用。X 射线衍射结果表明该材料为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与勃姆石 (Boehmite, 化学式为 AlOOH) 的混合物。经氮气吸脱附实验测试, 该材料的比表面积为 299.9 m<sup>2</sup>/g。

### 1.2 试剂和仪器

磷酸二氢钾、盐酸、氢氧化钠、抗坏血酸、酒石酸锑钾、钼酸铵、硫酸铝等均为分析纯。

用磷酸二氢钾和去离子水配制 P 的质量浓度 1 g/L 的磷储备液, 后续实验所需含磷溶液均由储备液加去离子水稀释。

Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), Thermo Fisher K-Alpha 型 X 射线光电子能谱 (XPS), Zetasizer ZS90 型 Zeta 电位仪, 721G 可见分光光度计。

收稿日期: 2017-03-30

基金项目: 国家自然科学基金 (41373106, 41573098), 中国科学院重点部署项目 (KZZD-EW-09), 广州市科技计划项目 (201504010007, 201604020017), 中国科学院广州地球化学研究所 135 项目 (KJS1333)

作者简介: 郭佳楠 (1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为生活污水处理; 联系电话: 15692013782; 电子邮件: jianan\_guo@foxmail.com

联系作者: 陈繁荣, 研究员, 博士, 联系电话: 13828463963; 电子邮件: fchen@gig.ac.cn

### 1.3 分析方法

XRD 测试 Ni 过滤器和 Cu K $\alpha$  靶辐射光源( $\lambda=0.154\text{ nm}$ ) ,加速电压为 40 kV、电流为 40 mA ,仪器的扫描速度  $2\theta$  为  $3(^{\circ})/\text{min}$  ,扫描步长 0.01 ,在相应的扫描范围内摄图。XPS 测试 Al K $\alpha$  靶辐射光源 ,扫描步长为 0.05 eV ,光斑大小为  $400\ \mu\text{m}$  ,所有单峰的结合能位置以 C 峰(284.8 eV)为基准校准。 $\zeta$  电位测试为电泳光散射法 ,测量范围  $3.8\ \text{nm}\sim 100\ \mu\text{m}$  ,光源为 633 nm 红色激光器 ,电源功率和最高电压分别为 100 VA 和 160 V。

磷含量测试采用钼锇抗分光光度法 ,波长  $340\sim 1\ 000\ \text{nm}$  ,波长准确度  $\pm 2\ \text{nm}$  ,光谱带宽 5 nm。其中静态吸附和动态吸附实验样品未经消解 ,生活污水经消解后测试。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 静态吸附

静态吸附实验采用批平衡实验法。称取 50 mg 活性氧化铝和不同磷含量的溶液 20 mL 加入 50 mL 离心管 ,放入恒温振荡器( $25\ ^{\circ}\text{C}$  ,150 r/min)振荡 24 h 后离心 ,取上清液过  $45\ \mu\text{m}$  滤膜。实验设置 3 个重复样。吸附量的计算式为 :

$$q=(\rho_0-\rho_1)V/m_0$$

式中  $q$  为吸附量  $\rho_0$  和  $\rho_1$  分别为吸附前、后溶液 P 的质量浓度 , $V$  为加入的含 P 溶液体积 , $m$  为加入活性氧化铝的质量。

#### 1.4.2 动态吸附

动态吸附装置如图 1 所示。

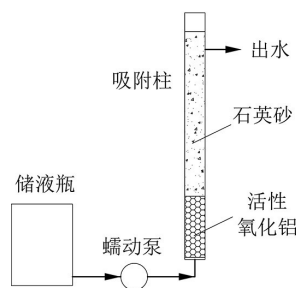


图 1 动态吸附装置

Fig.1 Equipment of dynamic adsorption

吸附柱为玻璃材质 ,内径 10 mm ,长 10 cm ,底部为砂芯 ,起承托作用。底层填入活性氧化铝 ,上层加入一定高度的石英砂 ,防止材料随溶液流出。含 P 溶液放置在 10 L 的容器中 ,由蠕动泵控制流速 ,由吸附柱的下方流入 ,与活性氧化铝接触后由上方出水口流出。以吸附时间和出口处吸附质 P 的质量浓度的函数做穿透曲线 ,对穿透曲线与 P 的初始质量浓度围成面积积分可以计算吸附总量<sup>[16]</sup>。吸附量的

计算式为 :

$$m=q_v \int_0^t (\rho_0-\rho_t) dt_0$$

式中  $m$  为吸附总量  $q_v$  为溶液体积流量  $\rho_0$  为进水溶液磷的质量浓度  $\rho_t$  为出水溶液中磷的质量浓度  $t$  为吸附时间。

活性氧化铝的填充量为 1 g ,进水磷溶液 pH=7 ,分别改变进水磷溶液的流速和初始含量来分析其对活性氧化铝吸附磷酸根的影响。穿透曲线的穿透点以 GB 18918-2002 规定的一级 A P 的质量浓度 0.5 mg/L 为标准 ,当出水 P 的质量浓度首次高于 0.5 mg/L 时即为该条件下的穿透时间<sup>[17]</sup>。当出水 P 含量高于进水 P 含量的 95%时 ,可以认为达到吸附终点。

#### 1.4.3 吸附剂再生

硫酸铝可以对吸附饱和后的除氟氧化铝进行再生<sup>[18-19]</sup>。因此活性氧化铝的再生实验采用 10 mmol/L 的硫酸铝作为再生溶液。再生实验采用动态方法 :活性氧化铝在吸附饱和后(动态吸附 pH=7 , $q_v=2\ \text{mL}/\text{min}$  ,P 的质量浓度 10 mg/L) ,通过蠕动泵将 10 mmol/L 硫酸铝溶液通入吸附柱中进行解吸附( $q_v=2\ \text{mL}/\text{min}$ ) 4 h 后(再生溶液用量 480 mL)通入 100 mL 去离子水洗去残留硫酸铝溶液 ,再次进行动态吸附。解吸附实验连续进行 3 次。按下式计算再生率  $r$  :

$$r=q_1/q_0$$

式中  $q_1$  和  $q_0$  分别为再生和新鲜活性氧化铝饱和和吸附量。

#### 1.4.4 活性氧化铝对生活污水的处理

吸附柱直径 11 cm、高度 50 cm ,内部填充 40 cm 高的活性氧化铝(粒径 1~2 mm) ,进水方式同动态吸附实验。为了对比活性氧化铝与常规基质的除磷效果 ,另设沸石、河沙(粒径 1~2 mm)对照实验。进水为住宅区生活污水 ,TP 的质量浓度 1.5~3 mg/L ,水力负荷为 20 cm/d。实验持续 3 个月 ,初期每 2 d 采样 1 次 ,待实验稳定后每周采样 1 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 的影响

溶液 pH 是影响活性氧化铝对磷吸附的重要因素。图 2 为不同 pH 活性氧化铝去除率  $R$  和  $\zeta$  电位。

由图 2 可知 ,在 pH 为 4~10 时 ,活性氧化铝对磷的去除率随着溶液 pH 的升高而降低。当 pH<5 时 ,磷的去除率可达 80%以上 ,当 pH>6 时磷的去除率急剧下降 ,当 pH=10 时磷的去除率仅为 47%。因此 ,活性氧化铝更适合处理偏酸性废水。前人的相关

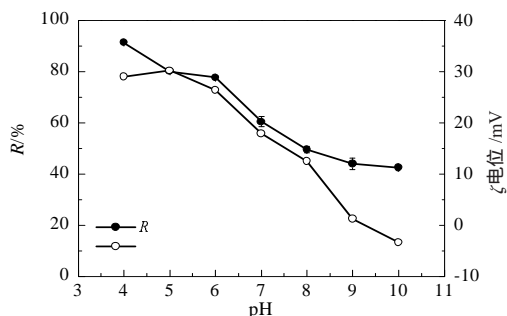


图2 不同pH活性氧化铝对磷的去除率和ζ电位

Fig.2 Phosphate adsorption and  $\zeta$  potential on activated alumina at different pH

研究也得到了相同的趋势<sup>[20]</sup>。

由图2还可知,在较低pH的溶液中,活性氧化铝表面带有较多的正电荷,有利于吸附溶液中带负电荷的磷酸根离子。随着溶液pH的升高,活性氧化铝表面电位逐渐降低减小了磷酸根与活性氧化铝表面的静电引力,从而抑制了磷酸根的吸附。另一方面,在较高pH的溶液中,溶液中羟基会与磷酸根产生竞争吸附,导致去除率降低。

## 2.2 等温吸附

采用Langmuir和Freundlich 2种等温吸附模型对实验数据进行非线性拟合。Langmuir方程拟合的前提是吸附剂在吸附质表面单层吸附, Freundlich模型为经验公式<sup>[21]</sup>。Langmuir方程:

$$q_e = q_m K_L \rho_e / [(1 + K_L) \rho_e];$$

Freundlich方程:

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n}.$$

式中 $q_e$ 为吸附平衡吸附量,  $q_m$ 为Langmuir饱和吸附量,  $\rho_e$ 为达到吸附平衡后溶液中的P的质量浓度,  $K_L$ 和 $K_F$ 均为吸附常数。

称取活性氧化铝50 mg,加入不同初始含量的磷酸盐溶液20 mL (pH=7),振荡24 h后取样,结果见图3和见表1。

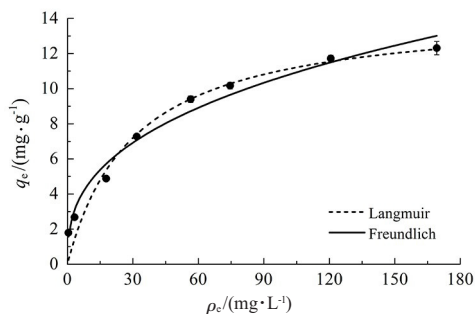


图3 活性氧化铝等温吸附曲线

Fig.3 Adsorption isotherm of phosphate adsorption on activated alumina

由表1可知,活性氧化铝的等温吸附结果可用

表1 活性氧化铝等温吸附方程及相关参数

Tab.1 Langmuir and Freundlich isotherm constants for phosphate adsorption on activated alumina

Langmuir			Freundlich		
$q_m / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F / (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$
14.43	0.033	0.957	2.000	0.365	0.977

Langmuir ( $R^2=0.957$ )和 Freundlich ( $R^2=0.977$ ) 2种等温吸附模型拟合。相较而言, Freundlich等温吸附模型拟合效果更好。可见,活性氧化铝表面可能具有非均匀的吸附界面(含有不同能量的吸附位点)。 Freundlich等温吸附模型中 $1/n$ 反映吸附剂的吸附强度,  $1/n < 0.5$ 表明吸附容易进行;当 $1/n > 2$ 时,吸附很难进行<sup>[22]</sup>。由此可知,活性氧化铝容易吸附水中的磷酸根。

由Langmuir等温吸附模型计算可得,活性氧化铝的最大吸附量为14.43 mg/g,明显高于其他一些已报道过的材料,如海绵铁和沸石对磷的最大吸附量分别为1.11 mg/g和0.30 mg/g<sup>[23]</sup>。经比表面积归一化后,活性氧化铝、海绵铁和沸石的吸附量分别为48.1、13.9、0.6  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 。

## 2.3 动态吸附

### 2.3.1 流速对穿透曲线的影响

进水流速是影响吸附剂对溶液中磷酸根吸附的重要因素,它直接影响着磷酸根和吸附剂的接触时间。由于实验所用吸附柱内径不变,故流量可直接反应流速大小。选择的磷溶液体积流量分别为2、3、4 mL/min,溶液进水的初始P的质量浓度保持为10 mg/L。实验结果见图4和表2。

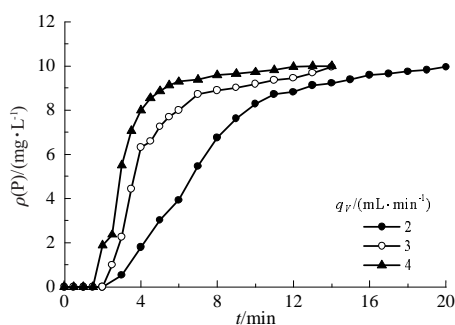


图4 不同流量下的吸附穿透曲线

Fig.4 Adsorption breakthrough curve under different flow

表2 不同条件下活性氧化铝吸附磷酸根的穿透时间和饱和吸附量  
Tab.2 Breakthrough point and phosphate adsorption capacity of activated alumina with various conditions

$q_v / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	穿透时间 /min	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$\rho_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
2	178	8.69	10
3	140	8.41	10
4	100	7.96	10
2	488	7.63	5
2	154	10.0	15

由图4和表2可知,随着进水流速的加快,吸附曲线的斜率增大,穿透时间也逐渐变短。导致此现象的原因为,随着磷溶液流速增加,磷溶液在吸附柱中的停留时间变短,以致吸附剂未完全吸附饱和,就使部分磷溶液流出吸附柱,导致出水中磷含量升高,穿透时间随之缩短<sup>[24]</sup>。在相同的进水磷含量条件下,活性氧化铝饱和吸附量随进水流速增加略有下降。

### 2.3.2 初始磷含量对穿透曲线的影响

选择进水溶液的初始P的质量浓度分别为5、10、15 mg/L,进水体积流量为2 mL/min。不同初始P含量下活性氧化铝吸附磷酸盐的穿透曲线及参数见图5和表2。

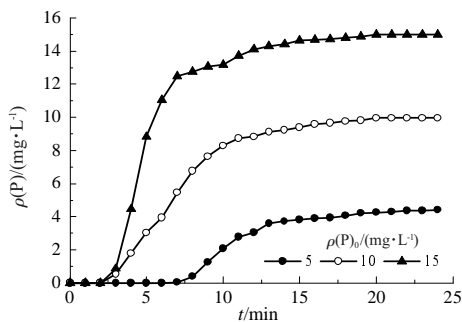


图5 不同初始P含量的吸附穿透曲线

Fig.5 Adsorption breakthrough curve under different initial phosphate content

由图5和表2可知,随着进水P含量的增加,吸附曲线逐渐变得“陡峭”,穿透时间也明显缩短。可能的原因是,吸附剂本身的吸附位点有限,随着进水P含量升高,导致吸附剂表面的活性位点被迅速占据,所以吸附剂较快达到吸附饱和,导致穿透时间减少。同时,随着进水P含量的增加,吸附剂的饱和吸附量逐渐增加。可能原因是,磷溶液与吸附剂表面液膜的含量差加大,有助于磷向吸附剂表面移动,因此在含量较高的条件下,活性氧化铝饱和吸附量增大。

### 2.4 活性氧化铝的再生

再生活性氧化铝的动态吸附穿透曲线和吸附量见图6和表3。

表3 再生活性氧化铝磷酸根吸附量和再生效果

Tab.3 Phosphate adsorption capacity and regeneration effect of regenerated activated alumina

再生/次	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	再生率/%	再生/次	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	再生率/%
0	8.69		2	8.07	92.2
1	8.54	98.3	3	7.63	87.8

由图6可知,再生前后的活性氧化铝在相同实验条件(进水P的质量浓度10 mg/L,  $q_V=2$  mL/min)下,穿透曲线具有相似的变化趋势,表明经过再生处理的活性氧化铝基本恢复了除磷能力。与未再生的

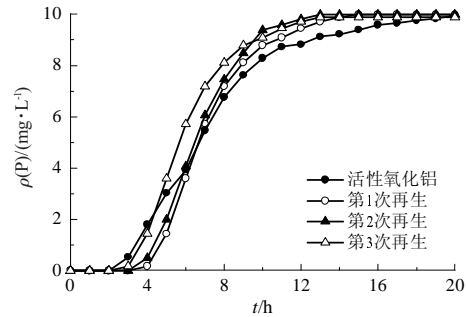


图6 再生活性氧化铝吸附磷酸根的穿透曲线

Fig.6 Breakthrough curves of phosphate adsorption on regenerated activated alumina

活性氧化铝相比,再生活性氧化铝的穿透时间延长,达到吸附饱和的时间缩短。表明经过10 mmol/L的硫酸铝溶液处理的活性氧化铝表面活性更高,对磷酸根的吸附速度变快。

由表3可知,3次再生后活性氧化铝吸附量有所下降,但仍有较高的饱和吸附量。

再生实验的结果表明,吸附饱和后的活性氧化铝用10 mmol/L的硫酸铝溶液即可再生。在再生过程中,硫酸根离子与活性氧化铝表面吸附的磷酸根可能发生了离子交换,释放了活性氧化铝表面和内孔的活性位点。同时硫酸铝作为活性氧化铝的改性剂,具有一定的活化功能,提升了活性氧化铝表面活性,加快其对水中磷酸根的吸附速度<sup>[25-26]</sup>。

### 2.5 除磷机理分析

对动态吸附前后活性氧化铝进行能量-色散光谱(EDS)、XPS和XRD测试, pH=7, 进水P的质量浓度10 mg/L,  $q_V=2$  mL/min。

#### 2.5.1 能量-色散光谱

图7为活性氧化铝吸附后进行的EDS。

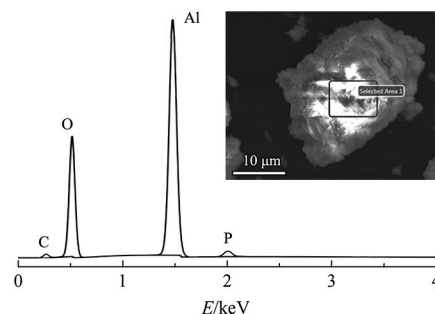


图7 活性氧化铝吸附磷后的EDS

Fig.7 EDS spectrum of activated alumina after phosphate adsorption

由图7可知,活性氧化铝出现4个元素的特征峰,其中Al和O峰符合活性氧化铝的组成元素,C峰为导电胶的影响,P元素证明磷已被吸附于活性氧化铝表面。

### 2.5.2 XPS

图 8 为吸附前后活性氧化铝表面 Al、P 元素的 XPS 窄扫描图谱。

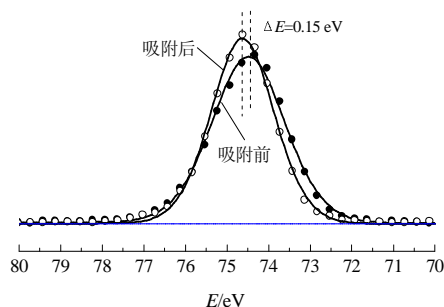


图 8(a) Al 2p 峰

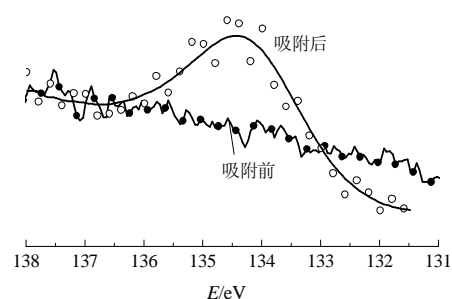


图 8(b) P 2p 峰

图 8 活性氧化铝吸附前后的 XPS

Fig.8 XPS spectrum of activated alumina before and after phosphate adsorption

由图 8 可知,对比吸附前和吸附后活性氧化铝表面 Al 2p 峰的结合能位置,Al 2p 结合能从 74.48 eV 偏移到 74.63 eV,可能原因是吸附过程中发生了化学反应,并导致 Al 2p 的结合能发生变化。

活性氧化铝吸附磷后表面出现了 P 2p 峰,证明有磷吸附于材料表面。P 2p 峰的结合能为 134.14 eV,与  $\text{AlPO}_4$  中 P 2p 峰结合能一致<sup>[27]</sup>,但其他形态的磷酸根的 P 2p 峰也在此附近,所以并不能直接推测活性氧化铝吸附磷酸根后在其表面形成了磷酸铝沉淀,需进一步分析<sup>[28]</sup>。

### 2.5.3 XRD

图 9 为吸附前后活性氧化铝 XRD。

由图 9 可知,吸附后的活性氧化铝依然保留了原有的衍射峰。同时,样品在  $2\theta=26.6^\circ$  处出现尖锐的衍射峰,归属于磷酸铝的 (102) 晶面特征谱峰 (PDF# 10-0423),证实活性氧化铝吸附磷酸盐后,生成磷酸铝沉淀。这与表面络合吸附理论相符<sup>[29]</sup>。据此推测,在溶液中活性氧化铝由于质子的迁移生成羟基化表面,由  $\zeta$  电位可知其在 pH=7 的条件下带有正电荷,磷酸根可以在静电引力作用下吸附于活性氧

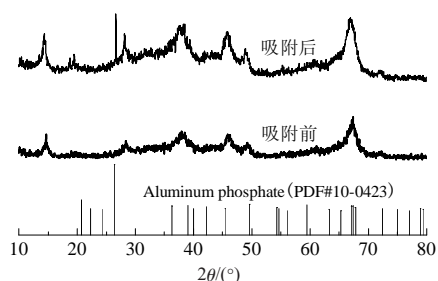


图 9 吸附前后活性氧化铝的 XRD

Fig.9 XRD of activated alumina before and after adsorption

化铝表面并与其表面羟基发生离子交换,生成磷酸铝沉淀。活性氧化铝对磷酸根的吸附同时存在物理吸附和化学吸附。

### 2.6 去除生活污水中的磷

进水磷含量和活性氧化铝、河沙和沸石吸附柱对生活污水中磷去除率见图 10。

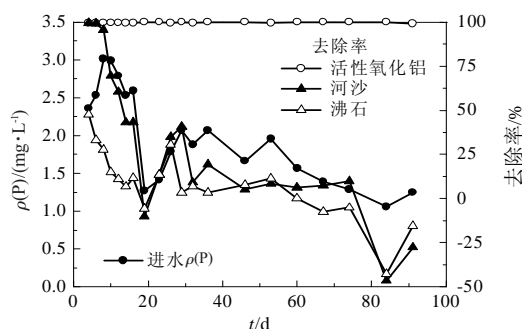


图 10 不同材料对生活污水中磷的去除效果

Fig.10 Phosphate removal efficiency in domestic sewage using different materials

由图 10 可知,在相同的实验条件下,活性氧化铝吸附磷去除率始终高于 99%,出水 P 的质量浓度远低于 0.5 mg/L。使用河沙在实验初期磷去除率高于 90%,但是 1 周后处理效果逐渐下降,随后失去除磷能力。沸石对污水中的磷去除效果最差。在实验后期,河沙和沸石吸附柱甚至出现出水 P 含量高于进水的现象。由此可知,活性氧化铝对于生活污水的处理效果明显优于常规基质如河沙、沸石,在含磷污水处理领域具有良好的应用前景。

### 3 结论

活性氧化铝具有较强的除磷能力,在  $25^\circ\text{C}$ 、pH=7 的条件下,活性氧化铝吸附磷酸根符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线,其拟合饱和吸附量约为 14.43 mg/g。溶液的 pH 是影响活性氧化铝对磷吸附的重要因素之一,在 pH 较低条件下,活性氧化铝表面带有正电荷,有利于水中磷酸根的吸附。

动态吸附实验结果表明,增大流速和磷酸根初始含量均会缩短穿透时间;活性氧化铝去除生活污水中磷的效果明显优于河沙、沸石等常规基质。

活性氧化铝具有较好的再生特性。吸附饱和的活性氧化铝经过 10 mmol/L 的硫酸铝溶液处理后基本恢复除磷能力,再生活性氧化铝的饱和吸附量恢复至 90%以上。

活性氧化铝对磷酸根的吸附包括物理吸附和化学吸附。在 pH=7 的条件下,活性氧化铝表面带有正电荷,通过静电引力作用将磷酸根阴离子吸附于其表面;被吸附的磷酸根离子与活性氧化铝表面的羟基基团发生离子交换,在其表面生成了磷酸铝沉淀。

#### 参考文献:

- [1] 唐朝春,刘名,陈惠民,等.吸附除磷技术的研究进展[J].水处理技术,2014,40(9):1-7.
- [2] 邢贇,陈玉成,熊佰炼,等.不同沸石材料对沼液中磷素静态吸附去除[J].环境工程学报,2013,7(2):494-500.
- [3] HUANG W, WANG S, ZHU Z, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud [J].Journal of Hazardous Materials,2008,158(1):35-42.
- [4] 黄中子,吴晓芙,赵芳,等.红壤对磷的吸附特性及其影响因素研究[J].中国给水排水,2009,25(21):91-94.
- [5] BARCA C, TROESCH S, MEYER D, et al. Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in constructed wetlands: two years of field experiments [J].Environmental Science & Technology,2012,47(1):549-556.
- [6] 谭洪新,周琪.湿地填料的磷吸附特性及潜流人工湿地除磷效果研究[J].农业环境科学学报,2005,24(2):353-356.
- [7] UGURLU A, SALMAN B. Phosphorus removal by fly ash[J]. Environment International. 1998, 24(8):911-918.
- [8] 苗文凭,林海,卢晓君.粉煤灰吸附除磷的改性研究[J].环境工程学报,2008,2(4):502-506.
- [9] KU Y, CHIOU H. The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina[J].Water, Air, & Soil Pollution,2002,133(1):349-361.
- [10] TRIPATHY S S, BERSILLON J, GOPAL K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina[J].Separation and Purification Technology,2006,50(3):310-317.
- [11] 王东田,尹方平,杨兰.改性活性氧化铝的除氟效能及再生方法研究[J].工业水处理,2010,30(6):55-58.
- [12] 王俊岭,吴俊奇,龙莹洁,等.活性氧化铝和其他滤料除微量磷效果比较[J].环境工程学报,2007,1(10):18-21.
- [13] WANG J L, ZHANG Y J, FENG C, et al. Adsorption capacity for phosphorus comparison among activated alumina, silica sand and anthracite coal[J].Journal of Water Resource and Protection,2009(4):260-264.
- [14] 李星,范茜,杨艳玲,等.改性活性氧化铝吸附去除水中痕量磷的性能[J].北京工业大学学报,2009(6):825-829.
- [15] 丁春生,邹英龙,张越茜,等.改性活性氧化铝除磷性能的试验[J].城市环境与城市生态,2011(2):31-34.
- [16] 肖乐勤,陈霜艳,周伟良.改性活性炭纤维对重金属离子的动态吸附研究[J].环境工程,2011,29(S1):289-293.
- [17] 城镇污水厂污染物排放标准:GB 18918—2002[S].
- [18] 张燕,谢虹,贾文波,等.活性氧化铝除氟剂的再生性能研究[J].武汉大学学报(理学版),2005,51(4):457-460.
- [19] 李杰瑞.活性氧化铝和骨炭除氟特性及工艺研究[D].西安:西安建筑科技大学,2004.
- [20] 孟文娜,谢杰,吴德意,等.活性氧化铝对水中磷的去除与回收研究[J].环境科学,2013,34(1):231-236.
- [21] ZHANG G, LIU H, LIU R, et al. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent[J].Journal of Colloid and Interface Science,2009,335(2):168-174.
- [22] 赵桂瑜,周琪.沸石吸附去除污水中磷的研究[J].水处理技术,2007,33(2):34-37.
- [23] JIANG C, JIA L Y, HE Y L, et al. Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite[J].Journal of Colloid and interface science. 2013, 402:246-252.
- [24] GHORAI S, PANT K K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina[J].Separation and Purification Technology,2005,42(3):265-271.
- [25] HANO T, TAKANASHI H, HIRATA M, et al. Removal of phosphorus from wastewater by activated alumina adsorbent[J].Water Science and Technology,1997,35(7):39-46.
- [26] 党丹,丁文明,霍亚坤.几种改性活性氧化铝颗粒吸附剂除氟实验研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2010,37(4):113-116.
- [27] LINDBLAD T, REBENSTORF B, YAN Z, et al. Characterization of vanadia supported on amorphous AlPO<sub>4</sub> and its properties for oxidative dehydrogenation of propane[J].Applied Catalysis A: General, 1994,112(2):187-208.
- [28] SHERWOOD P M A. Introduction to studies of phosphorus-oxygen compounds by XPS[J].Surface Science Spectra,2002,9(1):62-66.
- [29] 安德森.水溶液吸附化学:无机物在固-液界面上的吸附作用[M].北京:科学出版社,1989.

(下转第75页)

**节约用水是缓解城市水资源短缺，  
保障供水安全最有效的手段。**

## Preparation of CNT-PAN Composite Nanofiber Membrane and Its Adsorption Capability for Methylene Blue

HUANG Yonglan, GUO Di

(Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127, China)

**Abstract:** In order to enhance the mechanical properties and dye adsorption capability of polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membrane, carbon nanotube (CNT) was adopted to prepare CNT-PAN composite nanofiber membrane via electrospinning. The microstructure, porosity, specific surface area and mechanical properties of composite nanofiber membrane with different content of CNT were characterized by SEM, physisorption apparatus and electric universal testing machine. And adsorption efficiency of methylene blue (MB) by CNT-PAN nanofiber membrane was tested under different conditions. Experimental results showed that the diameter of nanofibers increased with the increase of CNT content, however the porosity and pore diameter of membrane changed little. After doped with CNT, the mechanical properties and dye adsorption capability of PAN nanofiber membranes were significantly improved, the optimum properties were obtained with 10% mass fraction of CNT. CNT-PAN composite nanofiber membrane compared with pure PAN nanofiber membrane, the breaking strength increased by 152%, and the adsorption efficiency increased by 30%.

**Keywords:** polyacrylonitrile (PAN); carbon nanotube (CNT); nanofiber membrane; dye adsorption

(上接第 64 页)

## Performance Optimization of Polyamide Low Pressure Reverse Osmosis Membrane Modified by Dopamine

YUE Xinye, LIN Ze, LIU Wenchao, CHEN Keke, PAN Qiaoming

(Hangzhou Water Treatment Technology Development Center Co., Ltd., Hangzhou, 310012, China)

**Abstract:** The effect of dopamine (DOPA) on performance of polyamide low pressure reverse osmosis composite membrane (LP-RO) prepared via interfacial polymerization was investigated. In addition, the other important parameters which affected the property of the composite membrane were studied, such as MPD concentration, pH value and TMC concentration. The surface chemical structure of LP-RO membrane was analyzed by ATR-FTIR and XPS, and the surface microstructure morphology of LP-RO membrane was characterized by SEM and AFM. Furthermore, the membrane surface hydrophilicity and electric charge were also measured. The structure-activity relationship between membrane surface microstructure and desalination performance was analyzed.

**Keywords:** low pressure reverse osmosis membrane; dopamine; surface microstructure; surface roughness

(上接第 70 页)

## Study on Phosphorus Removal Performance by Activated Alumina and Its Mechanism

GUO Jianan<sup>1,2</sup>, WU Shijun<sup>1</sup>, YANG Yongqiang<sup>1</sup>, CHEN Fanrong<sup>1</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The adsorption of phosphate from aqueous solution by activated alumina and its regeneration performance were studied by static and dynamic adsorption methods, and the mechanism of phosphorus removal by activated alumina was discussed. The results showed that, the adsorption was favored by acidic condition and high initial phosphate content. Phosphate adsorption by activated alumina could fitted Langmuir and Freundlich isotherm models at 25 °C and pH=7, and the maximum calculated adsorption capacity was 14.43 mg/g. And higher flow rate and higher initial phosphate content would result in less permeation time. Furthermore, the activated alumina could be regenerated using 10 mmol/L Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, with a regeneration efficiency of 90%. Chemical adsorption played the dominant role of phosphate adsorption by activated alumina, and aluminum phosphate could generate on the surface of activated alumina after adsorption.

**Keywords:** activated alumina; phosphorus; adsorption characteristic; regeneration; adsorption mechanism