

## 污水处理与回用

姜伊凡, 杨艳玲, 李星, 等. 改性活性氧化铝强化屋顶收集雨水中氮磷的协同吸附效能[J]. 净水技术, 2022, 41(7): 64-69, 98.

JIANG Y F, YANG Y L, LI X, et al. Cooperative adsorption efficiency of enhanced nitrogen and phosphorus removal for roof rainwater harvesting by modified activated alumina[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(7): 64-69, 98.



扫我试试?

## 改性活性氧化铝强化屋顶收集雨水中氮磷的协同吸附效能

姜伊凡<sup>1</sup>, 杨艳玲<sup>1,\*</sup>, 李星<sup>1</sup>, 刘永旺<sup>2</sup>, 赵锂<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学城市建设学部, 北京 100124; 2. 中国建筑设计研究院有限公司, 北京 100044)

**摘要** 用于景观水回用的屋面收集雨水水质需严格控制氮、磷含量, 以避免富营养化和藻类滋生现象。文中针对活性氧化铝的氮、磷吸附作用, 采用浸渍法制备了改性活性氧化铝, 表征了改性活性氧化铝的氨氮吸附规律、理化特性和主要影响因素, 对比了改性前后活性氧化铝单独吸附和协同吸附的氨氮和总磷的吸附效能。结果表明: 改性活性氧化铝的酸性含氧官能团数量增多、离子交换能力提高, 氨氮吸附容量增大了 17.39%; 活性氧化铝和改性活性氧化铝的氨氮吸附特性更符合拟二级动力学和 Freundlich 规律, 高温更有利于改性活性氧化铝的氨氮吸附, 弱酸性至中性是氨氮吸附效果最佳 pH, 当有机物与氨氮同时存在时, 会发生明显的竞争吸附现象。改性活性氧化铝单独吸附与协同吸附氨氮和总磷的去除效能均得到明显改善, 氮、磷协同吸附时氨氮和总磷去除率分别达 55.46% 和 97.22%, 比活性氧化铝提高了 14.05 个百分点和 5.01 个百分点。研究成果为屋面收集雨水的高效净化技术及其在景观水体的安全回用提供了参考。

**关键词** 屋顶雨水收集 富营养化 活性氧化铝改性 协同吸附 氮磷去除

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)07-0064-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.07.009

## Cooperative Adsorption Efficiency of Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal for Roof Rainwater Harvesting by Modified Activated Alumina

JIANG Yifan<sup>1</sup>, YANG Yanling<sup>1,\*</sup>, LI Xing<sup>1</sup>, LIU Yongwang<sup>2</sup>, ZHAO Li<sup>2</sup>

(1. Faculty of Architecture, Civil and Transportation Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. China Architecture Design & Research Group Co., Ltd., Beijing 100044, China)

**Abstract** The nitrogen and phosphorus concentration of roof rainwater harvesting reused for landscape need to be strictly controlled to avoid eutrophication and algae breeding. Focusing on the adsorption effect of nitrogen and phosphorus on activated alumina, this paper introduced that modified activated alumina by impregnation method, and the ammonia nitrogen adsorption behavior, physicochemical properties and main influence factors were characterised. The adsorption efficiency was researched for cooperative adsorption of ammonia nitrogen and total phosphorus (TP) compared with the single adsorption by activated alumina and modified activated alumina respectively. The results showed that for modified activated alumina the amount of acidic oxygen containing functional groups increased through modification, the ion exchange capacity improved, and the ammonia nitrogen adsorption capacity increased by 17.39%. The

[收稿日期] 2021-03-30

[基金项目] 国家重点研发计划(2018YFC0406203)

[作者简介] 姜伊凡(1996—), 女, 硕士, 研究方向为建筑雨水净化与回用, E-mail: 17801071846@163.com。

[通信作者] 杨艳玲(1964—), 女, 研究员, 博士研究生导师, 主要从事水处理技术方面的研究, E-mail: yangyanling@bjut.edu.cn。

adsorption kinetics of both activated alumina and modified activated alumina fitted well with the pseudo-second-order kinetics model, and the adsorption isotherms followed the amendatory Freundlich equation. High temperature favored the adsorption of ammonia nitrogen by modified activated alumina. The best pH range for ammonia nitrogen adsorption performance was slightly acidity and neutral condition. There was obvious competitive adsorption between organic matter and ammonia nitrogen. The removal efficiency of ammonia nitrogen and TP for single adsorption and cooperative adsorption of modified activated alumina were improved significantly, The removal rates of ammonia nitrogen and TP in the cooperative adsorption reached 55.46% and 97.22%, respectively, which were 14.05% and 5.01% higher than that of activated alumina. The results provide a reference for the efficient reuse of roof harvested rainwater and the environment safety of landscape water.

**Keywords** roof rainwater harvesting eutrophication modified activated alumina cooperative adsorption nitrogen and phosphorus removal

雨水是重要的非传统水资源,经过处理后可作为地下水补充、冷却、消防、道路清洗、景观绿化等领域的补充用水。建筑与小区约占城市面积的70%,是城市雨水收集和回用系统的起始端,建筑区域的雨水回收与利用可达到从源头进行城市雨水资源化的目的。建筑与小区雨水的主要污染物包括悬浮固体、色度、氨氮、总氮、总磷、有机物等<sup>[1-3]</sup>。尽管经过必要处理和净化后可以满足相关的回用标准,但为避免雨水在景观水体、坑塘、沟渠、循环冷却水等回用过程中频繁出现富营养化和藻类滋生等现象,需进一步控制回用雨水中的氮和磷等营养物含量。

目前,建筑雨水用于景观水的处理方法主要有物化法和生物法等<sup>[4-5]</sup>,《建筑与小区雨水控制及利用工程技术规范》(GB 50400—2016)中推荐的均为混凝、沉淀、过滤适用的常规物化处理技术,氮和磷的去除效果仍有待进一步改善。由于建筑雨水的收集主要来源于屋面,其具有水质变化幅度大、水量不均匀等特点,常规处理技术经常无法高效、稳定运行,仍需采用进一步的净化措施。

吸附法是一种快速、高效的去除污染技术,更适用于水质、水量变化幅度大的屋顶收集雨水净化与回用过程,可作为屋顶收集雨水处理工艺的主要处理单元。活性氧化铝是最常用的吸附材料之一,具有比表面积大、除磷效果好等特点<sup>[6]</sup>,可用在深度除磷处理单元,改善常规处理工艺的除磷效能,也可作为主要处理单元直接处理屋顶收集雨水。在现有文献中,较多研究是活性氧化铝经过改性后提高除磷效能<sup>[7-9]</sup>,活性氧化铝除氮效果欠佳,且针对提高除氮效能的改性研究较少。因此,通过改性同时提高活性氧化铝的氮、磷吸附效能具有很大的技术需求和应用前景。

本研究针对屋顶收集雨水的氮、磷污染特点,采用浸渍法进行了活性氧化铝的改性,表征了活性氧化铝改性前后的理化特性和表现特征,采用吸附动力学、吸附等温线模型研究了氨氮吸附特性及主要影响因素,明确了氮和磷协同去除效果,为屋顶收集雨水在景观水体回用过程中的富营养化抑制和藻类控制提供了技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

活性氧化铝粒径为5~8 mm。采用浸渍法改性活性氧化铝,在60℃下按固液比为1:5,用1 g/L的硬脂酸钠溶液浸渍活性氧化铝1 h,取出用去离子水冲洗3~4次,然后在105℃下烘干取出。再按固液比为1:5,用1 mol/L NaCl浸渍活性氧化铝,在25℃下以150 r/min振荡3 h,然后在105℃下烘干制得改性活性氧化铝。试验用水为模拟雨水,氨氮质量浓度为15 mg/L(以氮计),总磷质量浓度为2 mg/L(以磷计),所用试剂均为分析纯。

### 1.2 分析方法

采用分光光度仪(LH-3BA,北京连华,中国)进行氨氮和总磷检测;活性氧化铝比表面积采用氮气吸附 BET 比表面与孔分布测试仪(TRISTAR II 3020M, Micromeritics, 美国)测定;活性氧化铝的表面官能团采用傅里叶变换红外光谱(V70/HYPERION 1000, Bruker, 美国)测定;活性氧化铝的晶相采用X射线衍射分析仪(D8 Advance, Bruker, 美国)进行分析。

### 1.3 试验方法

在吸附速率与容量试验时,取活性氧化铝和改性活性氧化铝分别加入到含氨氮水样中,在吸附时间分别为10、25、40、60、90、150、240、360、540、

1 080、1 440 min 时取样, 经 0.45  $\mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤后测定氨氮含量。分别采用拟一级动力学方程、拟二级动力学方程、内扩散动力学方程进行吸附动力学拟合。进行吸附等温线试验时, 氨氮质量浓度分别为 5、10、15、20、30、50 mg/L, 吸附 1 440 min 后取样检测。采用 Langmuir、Freundlich、Temkin 等温线方程进行吸附等温线吸附规律的研究。采用屋顶收集雨水模拟原水进行氮、磷协同吸附试验, 氨氮质量浓度为 15 mg/L, 总磷质量浓度为 2 mg/L, 吸附 1 440 min 后取样分别测定氨氮和总磷含量。以上试验均在温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速度为 150 r/min 的条件下开展。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 材料特性

#### 2.1.1 表面结构特征

比表面与孔径检测结果表明, 活性氧化铝和改性活性氧化铝的 BET 比表面积分别为 244.570  $\text{m}^2/\text{g}$  和 234.687  $\text{m}^2/\text{g}$ , 总孔容分别为 0.419  $\text{cm}^3/\text{g}$  和 0.461  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 平均孔径分别为 5.301 nm 和 5.739 nm。与活性氧化铝相比, 改性活性氧化铝的 BET 比表面积减小了 4.04%, 总孔容和平均孔径分别增大了 10.02% 和 8.26%。这是由于 NaCl 对活性氧化铝进行改性时,  $\text{Na}^+$  通过离子交换作用置换出活性氧化铝中较大的阳离子<sup>[10]</sup>, 同时可使活性氧化铝孔道得到扩宽、介孔数量增加<sup>[11]</sup>、总孔容和平均孔径增大。

#### 2.1.2 晶相结构特征

活性氧化铝和改性活性氧化铝的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。可见, 活性氧化铝在  $2\theta$  为 14.563 $^{\circ}$ 、28.210 $^{\circ}$ 、38.359 $^{\circ}$ 、49.264 $^{\circ}$  时, 与  $\text{AlO}(\text{OH})$

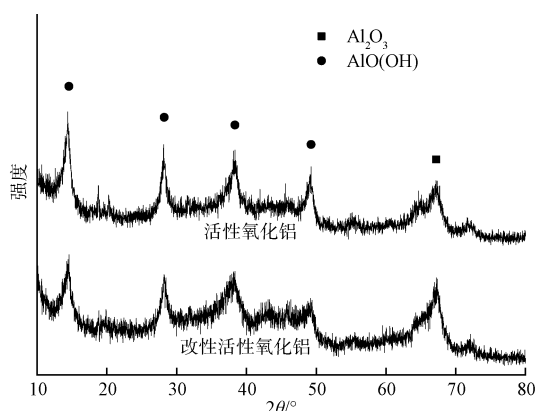


图 1 X 射线衍射图谱

Fig. 1 Diagram of XRD

的衍射峰重合, 在  $2\theta$  为 67.208 $^{\circ}$  处与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰重合, 主要晶相为  $\text{AlO}(\text{OH})$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。改性活性氧化铝的 X 射线衍射谱图与活性氧化铝基本一致, 但主衍射峰比活性氧化铝相应的峰强度有所降低, 部分衍射峰出现非晶化特征。可见, 改性活性氧化铝的结晶程度降低, 晶格缺陷增加, 使得表面活性增强, 更有利于氮、磷的吸附<sup>[12]</sup>。

#### 2.1.3 表面基团特性

活性氧化铝和改性活性氧化铝的红外光谱如图 2 所示。活性氧化铝的吸收峰出现在 1 200~500  $\text{cm}^{-1}$  和 3 710~2 827  $\text{cm}^{-1}$ , 主要吸收峰在 900~500  $\text{cm}^{-1}$ , 宽峰在 540  $\text{cm}^{-1}$  处出现一个极大值, 这一段吸收峰属于体相结构中的 Al-O 振动, 在 900~750  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰是四配位铝 ( $\text{AlO}_4$ ) 的连环晶格伸缩振动造成的, 在 700~500  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰是由六配位铝与氧 ( $\text{AlO}_6$ ) 之间的振动引起的, 在 1 063  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰是 C-O-C 的伸缩振动引起的<sup>[13]</sup>。另一组宽峰出现在 3 710~2 827  $\text{cm}^{-1}$ , 3 710~3 099  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰是有机物和无机物中 -OH 的伸缩振动引起的<sup>[13]</sup>, 在 3 099~2 827  $\text{cm}^{-1}$  的峰是  $-\text{CH}_2$  和  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动引起的<sup>[13]</sup>。改性活性氧化铝在 1 063  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收强度增强, 并在 2 987  $\text{cm}^{-1}$  和 2 900  $\text{cm}^{-1}$  出现新的吸收峰, 这是  $-\text{CH}_2$  和  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动引起的, 表明活性氧化铝改性后表面的 C-O-C、 $-\text{CH}_2$  和  $-\text{CH}_3$  数量增多, 其中酸性含氧官能团 C-O-C 可通过离子交换作用吸附氨氮<sup>[14]</sup>, 有利于强化氨氮吸附作用, 同时  $-\text{CH}_2$  和  $-\text{CH}_3$  的数量增多说明硬脂酸钠成功负载到活性氧化铝表面。

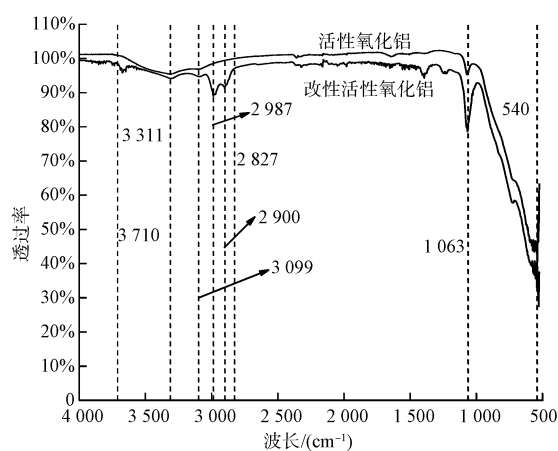
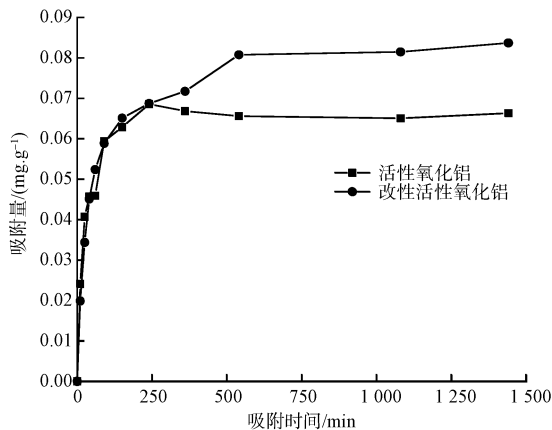


图 2 红外光谱图

Fig. 2 Diagram of FTIR

## 2.2 吸附容量

图3为活性氧化铝和改性活性氧化铝的氨氮吸附特性。吸附速率均呈现在初始阶段快速增长随后逐渐减缓的趋势。活性氧化铝在240 min时达到吸附平衡状态,饱和吸附容量为0.069 mg/g;改性氧化铝在540 min时基本达到平衡,饱和吸附容量为



注:反应条件为  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; pH 值=7;  $C_0$ (氨氮)=15 mg/L

图3 氨氮吸附特性

Fig. 3 Adsorption Characteristics of Ammonia Nitrogen

0.081 mg/g。与活性氧化铝相比,改性活性氧化铝在240 min后出现了吸附量持续增加的现象,使得饱和吸附容量增大了17.39%,吸附平衡时间延长了1.25倍。这可能是由于改性活性氧化铝的活性基团增多、孔径和孔容增大,使得内部吸附位点增多,有利于更多的  $\text{Na}^+$  扩散到活性氧化铝内部,使吸附  $\text{NH}_4^+$  的离子交换反应可持续更长时间<sup>[10]</sup>。

## 2.3 吸附特性

### 2.3.1 吸附动力学特性

吸附动力学模型拟合相关参数如表1所示。活性氧化铝和改性活性氧化铝的拟二级动力学模型相关系数( $R^2$ )分别为0.985和0.995,比拟一级动力学模型的 $R^2$ 更接近1.000,而且拟二级动力学模型的理论平衡吸附量( $q_{e2.cal}$ )比拟一级动力学模型的 $q_{e1.cal}$ 更接近实际吸附容量,可见拟二级动力学的拟合效果更好。内扩散动力学模型的 $R^2$ 都为0.878,  $q_t$ ( $t$ 时刻吸附量)与 $t^{0.5}$ ( $t$ 为吸附时间)呈现良好的线性关系且不通过原点,说明颗粒内扩散可控制吸附速率,但不是控制吸附过程的主要作用<sup>[15]</sup>。

表1 吸附动力学参数

Tab. 1 Adsorption Kinetics Parameters

吸附材料	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型			内扩散动力学模型		
	$k_1/h^{-1}$	$q_{e1.cal}$	$R^2$	$k_2/[mg \cdot (g \cdot h)^{-1}]$	$q_{e2.cal}$	$R^2$	$K_{id}/[mg \cdot (g \cdot h^{0.5})^{-1}]$	$C$	$R^2$
活性氧化铝	0.014	0.044	0.928	0.622	0.072	0.985	0.003	0.021	0.878
改性活性氧化铝	0.005	0.044	0.855	0.416	0.084	0.995	0.021	0.003	0.878

注: $k_1$ 、 $k_2$ 分别为拟一级吸附速率常数、拟二级吸附速率常数; $K_{id}$ 为颗粒内扩散速率常数; $C$ 为与边界层厚度有关的常数

对比表1中的拟合参数可知,改性活性氧化铝的 $q_{e2.cal}$ 更大、 $k_2$ 更小,表明改性后吸附容量增大,吸附平衡速率减慢,吸附平衡时间延长。

### 2.3.2 吸附等温特性

吸附等温线模型拟合相关参数如表2所示。可知,Freundlich模型能更好地描述活性氧化铝和改性活性氧化铝的氨氮等温吸附规律,表明吸附过程以

不均匀多层吸附为主、表面单层吸附为辅<sup>[15]</sup>。

Langmuir模型的分离因子( $R_L$ ) $在0\sim 1$ 时,表明吸附性能好,Freundlich模型中 $0.1 < 1/n < 1$ 时,表明吸附易进行<sup>[15]</sup>。活性氧化铝和改性活性氧化铝的 $R_L$ 分别为0.744和0.300,  $1/n$ 分别为0.726和0.563,说明改性活性氧化铝具有更好的氨氮吸附能力。

表2 吸附等温线参数

Tab. 2 Isotherm Model Parameters

吸附材料	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Temkin 模型		
	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$R^2$	$K_f/(mg \cdot g^{-1})$	$1/n$	$R^2$	$A/(L \cdot g^{-1})$	$B$	$R^2$
活性氧化铝	0.409	0.034	0.847	0.018	0.726	0.993	1.053	13.652	0.877
改性活性氧化铝	0.162	0.065	0.614	0.016	0.563	0.955	1.107	14.327	0.313

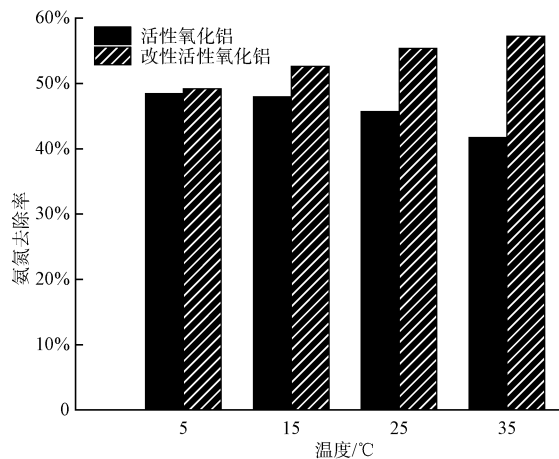
注: $q_m$ 为最大的吸附容量; $K_L$ 为Langmuir常数; $K_f$ 为Freundlich吸附平衡常数; $1/n$ 为吸附强度; $A$ 为与最大结合能对应的平衡结合常数; $B$ 为Temkin常数



## 2.4 主要影响因素

### 2.4.1 温度的影响

不同温度条件下的氨氮去除效果如图 4 所示。当温度从 5 ℃ 提高到 35 ℃ 时, 活性氧化铝的氨氮去除率降低了 6.74 个百分点, 改性活性氧化铝氨氮去除率则提高了 8.03 个百分点。随着温度的升高, 活性氧化铝的氨氮去除率明显降低, 而改性活性氧化铝则有显著提高。这是因为吸附过程一般同时存在多种吸附作用, 随着温度的升高化学吸附作用逐渐增强, 而物理吸附作用逐渐减弱<sup>[7]</sup>。这表明活性氧化铝吸附过程的物理吸附作用更明显, 吸附作用随温度升高而降低, 是放热反应; 改性活性氧化铝吸附过程中的离子交换作用增强, 化学吸附作用更明显, 吸附作用随温度升高而增强, 是吸热反应。



注: 反应条件为 pH 值=7;  $C_0$ (氨氮)=15 mg/L; 反应时间为 1 440 min

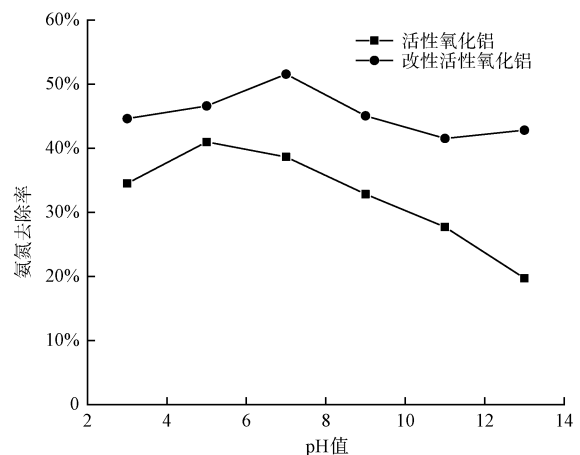
图 4 不同温度下氨氮的去除效果

Fig. 4 Effect of Ammonia Nitrogen Removal under Different Temperature

### 2.4.2 pH 的影响

不同 pH 下氨氮去除效果如图 5 所示。随着 pH 增大, 活性氧化铝和改性活性氧化铝的氨氮去除率呈现先升高后降低趋势, 在 pH 值为 5~7 时达到最高值, 为 41.01% 和 51.58%; pH 值为 11~13 时达到最低值, 为 19.73% 和 41.55%。这是由于  $H^+$  与  $NH_4^+$  存在吸附点位的竞争<sup>[16]</sup>, pH 降低时  $H^+$  浓度会增高, 使得氨氮的吸附效果变差; pH 较高时有利于  $NH_4^+$  的水解反应, 使得  $NH_4^+$  浓度显著降低, 不利于氨氮吸附反应。因此, 在弱酸性至中性条件下的氨氮吸附效果更佳。另外, 由图 5 可知, 随着 pH 增大, 活性氧化铝的氨氮去除率极差为 21.28 个百分

点, 改性活性氧化铝的氨氮去除率极差为 10.03 个百分点, 改性活性氧化铝的氨氮去除率受 pH 变化的影响更小。经过 NaCl 复合改性后活性氧化铝表面正电荷增多, 并负载了硬脂酸钠。当 pH 变化时, 改性活性氧化铝表面正电荷与  $OH^-$  之间的静电吸附作用以及硬脂酸钠的水解反应共同起到了缓冲作用, 从而使氨氮去除率变化幅度更小。因此, 改性活性氧化铝的氨氮去除率受 pH 变化影响更小。



注: 反应条件为  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C_0$ (氨氮)=15 mg/L; 反应时间为 1 440 min

图 5 不同 pH 值下氨氮的去除效果

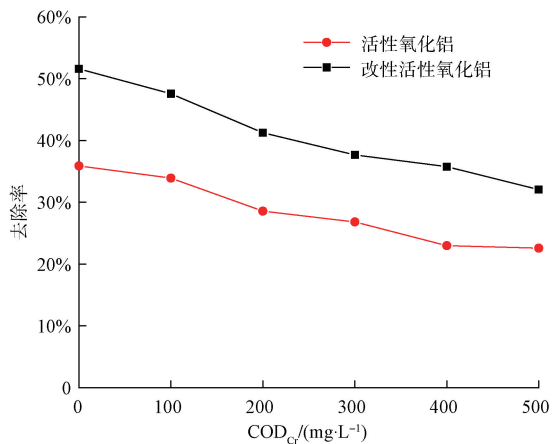
Fig. 5 Effect of Ammonia Nitrogen Removal under Different pH Value

### 2.4.3 有机物浓度的影响

图 6 为不同  $COD_{Cr}$  浓度下氨氮去除效果。氨氮去除率随着  $COD_{Cr}$  浓度的增大逐渐降低。在  $COD_{Cr}$  质量浓度从 0 增至 500 mg/L 时, 活性氧化铝和改性活性氧化铝的氨氮去除率分别降低了 13.31 个百分点和 19.55 个百分点。水中有机物的存在不利于氨氮去除, 因为有机物会吸附于活性氧化铝表面, 占据吸附位点, 导致氨氮吸附能力的减弱<sup>[17]</sup>。由此可知, 有机物与氨氮存在竞争吸附作用, 有机物含量增大会使氨氮吸附作用减弱。

## 2.5 氮、磷协同吸附效能

活性氧化铝、改性活性氧化铝吸附氮、磷效果如图 7 所示。可知, 经过活性氧化铝、改性活性氧化铝单独吸附后, 改性活性氧化铝的氨氮和总磷去除率分别达 56.91% 和 93.95%, 比活性氧化铝提高了 10.85 个百分点和 4.31 个百分点。改性活性氧化铝协同吸附氨氮和总磷后, 氨氮和总磷去除率分别



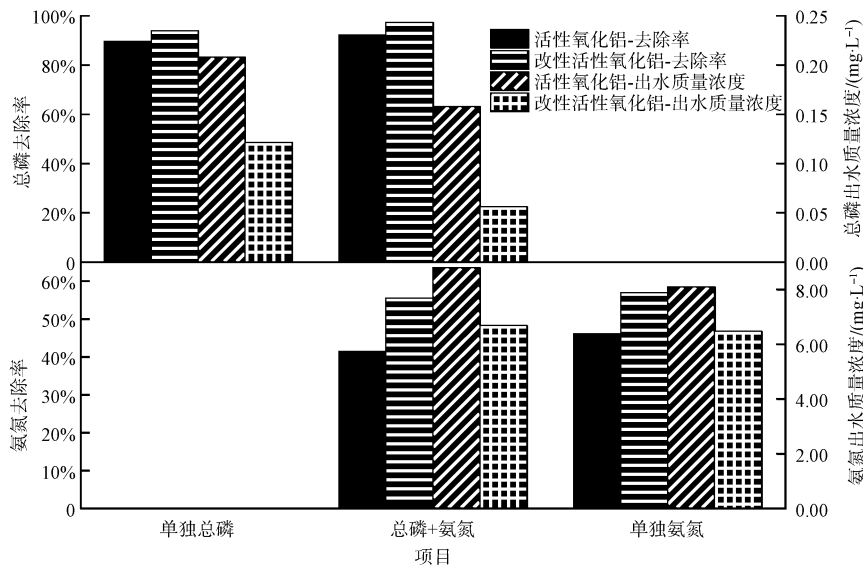
注:反应条件为 pH 值=7; T=25 °C; C<sub>0</sub>(氨氮)=15 mg/L; 反应时间为 1 440 min

图 6 不同 COD<sub>Cr</sub> 浓度下氨氮的去除效果

Fig. 6 Effect of Ammonia Nitrogen Removal under Different COD<sub>Cr</sub> Concentrations

达 55.46% 和 97.22%, 比活性氧化铝提高了 14.05 个百分点和 5.01 个百分点。改性活性氧化铝对氮、磷协同吸附时的总磷去除率仍比单独吸附总磷时提高了 3.27 个百分点, 而氨氮去除率仅比单独吸附氨氮时降低了 1.45 个百分点, 其除氮磷协同吸附效果也比活性氧化铝协同吸附时有明显的改善。这是活性氧化铝吸附 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 时可生成 OH<sup>-</sup>[18], NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 结合后以 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 形态存在, 导致氨氮吸附作用减弱[19], 但活性氧化铝可继续吸附 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 有利于总磷的吸附作用。

从上述结果可以看到, 采用改性活性氧化铝直接吸附去除屋顶收集雨水的氮、磷时, 出水的总磷质量浓度可达 0.06 mg/L, 如果与其他净化单元相结合则能达到更低的含量, 可有效避免和抑制雨水在景观水体等回用过程中发生富营养化和藻类滋生现象[18]。



注:反应条件为 T=25 °C; pH 值=7; C<sub>0</sub>(氨氮)=15 mg/L; C<sub>0</sub>(总磷)=2 mg/L; 反应时间=1 440 min

图 7 氨氮与总磷协同吸附效果

Fig. 7 Effect of Ammonia Nitrogen and Total Phosphorus Cooperative Adsorption

### 3 结论

(1) 经复合改性后的活性氧化铝酸性官能团增多、离子交换能力提高, 总孔容和平均孔径分别增大了 10.02% 和 8.26%。氨氮吸附效果明显改善, 吸附容量增大了 17.39%。

(2) 活性氧化铝和改性活性氧化铝的氨氮吸附规律更符合拟二级动力学和 Freundlich 等温吸附特性, 吸附过程以不均匀多层吸附为主、表面单层吸附

为辅; 低温有利于活性氧化铝吸附氨氮, 高温有利于改性活性氧化铝吸附氨氮, 弱酸性至中性条件时氨氮吸附效果最佳, 当有机物与氨氮同时存在时, 会发生明显的竞争吸附现象。

(3) 改性活性氧化铝单独吸附与协同吸附氨氮和总磷的去除效能均有明显提高; 协同吸附氮磷时的氨氮和总磷去除率可达 55.46% 和 97.22%, 比活性氧化铝的提高了 14.05 个百分点和 5.01 个百分点。

(下转第 98 页)

- [11] 陈利军, 吴纯德, 张捷鑫, 等. 水力空化强化  $H_2O_2$  氧化降解水中苯酚的研究[J]. 环境科学研究, 2006(3): 67-70.
- [12] 王永杰, 晋日亚, 孔维甸, 等. 文丘里管与孔板组合降解苯酚废水研究[J]. 现代化工, 2017, 37(4): 160-163.
- [13] 左伟芹, 卢义玉, 刘勇, 等. 空化水射流-双氧水联合降解苯酚反应动力学[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(5): 194-198.
- [14] 徐世贵, 刘月娥, 王金榜, 等. 水力空化-Fenton 氧化联合超声吸附处理煤气化废水[J]. 化工环保, 2019, 39(6): 634-640.
- [15] 陈胜兵, 何少华, 娄金生, 等. Fenton 试剂的氧化作用机理及其应用[J]. 环境科学与技术, 2004(3): 105-107, 120.
- [16] 王惠敏, 乔慧琼, 孙三祥. 水力空化降解苯酚、二甲苯试验研究[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2010, 29(3): 101-104.
- [17] 国家环境保护总局, 国家技术监督局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.

(上接第 69 页)

### 参考文献

- [1] 蒋沂孜, 刘安, 刘梁, 等. 华南地区城市道路雨水径流对降雨特征的响应机制—以深圳市为例[J]. 环境工程, 2013, 31(s1): 303-306.
- [2] 唐莉华, 何康茂, 梁宁, 等. 北京校园区降雨径流产污特性及其对水环境的影响[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2014, 54(8): 1025-1030.
- [3] 赖后伟, 黎京士, 庞志华, 等. 深圳大工业区初期雨水水质污染特征研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(3): 11-15.
- [4] DU X, XU J, MO Z, et al. The performance of gravity-driven membrane (GDM) filtration for roofing rainwater reuse: Implications of roofing rainwater energy and rainwater purification [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 697: 134187. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134187.
- [5] NETO R F M, CALIJURI M L, CARVALHO I D C, et al. Rainwater treatment in airports using slow sand filtration followed by chlorination: Efficiency and costs[J]. Resources Conservation and Recycling, 2012, 65: 124 - 129. DOI: 10.1016/j.resconrec.2012.06.001.
- [6] WANG J L, ZHANG Y J, FENG C M, et al. Adsorption capacity for phosphorus comparison among activated alumina, silica and anthracite coal[J]. Journal of Water Resource and Protection, 2009, 1(4): 260-264.
- [7] 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, 35(6): 825-829.
- [8] 缪佳, 郑重, 丁春生, 等. 氯化铁改性活性氧化铝的制备和表征及其除磷效果研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(3): 61-63, 67.
- [9] LUO H B, LI F, LÜ H, et al. Adsorption control performance of phosphorus removal from agricultural non-point source pollution by nano-aperture Lanthanum-modified active alumina [J]. Advance Journal of Food Science & Technology, 2012, 4(6): 337-343.
- [10] RAJURKAR N S, GOKARN A N, DIMYA K. Adsorption of Chromium(III), Nickel(II), and Copper(II) from aqueous solution by activated alumina [J]. CLEAN-Soil, Air, Water, 2011, 39(8): 767-773.
- [11] AUTA M, DARBIS N D A, DIN A T M, et al. Fixed-bed column adsorption of carbon dioxide by sodium hydroxide modified activated alumina[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 233: 80-87. DOI: 10.1016/j.cej.2013.08.012.
- [12] MITRA A, JANA D, DE G. Facile synthesis of hexagonally ordered mesoporous aluminum oxide thin films with high catalytic activity[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2012, 158: 187-194. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.03.024.
- [13] GHAEDI H, AYOUB M, SUFIAN S, et al. Thermal stability and FT-IR analysis of phosphonium-based deep eutectic solvents with different hydrogen bond donors [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 242: 395 - 403. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.07.016.
- [14] WANG Z H, GUO H Y, SHEN F, et al. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La) - involved pyrolysis for adsorption of ammonium ( $NH_4^+$ ), nitrate ( $NO_3^-$ ), and phosphate ( $PO_4^{3-}$ ) [J]. Chemosphere, 2015, 119: 646-653. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.07.084.
- [15] MARZOUK I, DAMMAK L, HAMROUNI B. Adsorption of chromium onto activated alumina: Kinetics and thermodynamics studies[J]. Water Environment Research, 2013, 85(2): 99-104.
- [16] 罗仙平, 李健昌, 严群, 等. 处理低浓度氨氮废水吸附材料的筛选[J]. 化工学报, 2010, 61(1): 216-222.
- [17] HOLMBOE N, KRISTENSEN E. Ammonium adsorption in sediments of a tropical mangrove forest (Thailand) and a temperate Wadden Sea area (Denmark) [J]. Wetlands Ecology and Management, 2002, 10(6): 453-460.
- [18] 王挺, 王三反, 陈霞. 活性氧化铝除磷吸附作用的研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(3): 35-38.
- [19] CHENG H M, ZHU Q, XING Z P. Adsorption of ammonia nitrogen in low temperature domestic wastewater by modification bentonite[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 233: 720-730. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.06.079.