

镧/铝改性沸石的磷释放条件及再生能力研究

孟顺龙^{1,2},胡庚东¹,瞿建宏¹,李永丹³,张田⁴,陈家长^{1,2*},徐跑^{1,2*}

(1.中国水产科学研究院淡水渔业研究中心/农业部长江下游渔业资源环境科学观测实验站/中国水产科学研究院内陆渔业生态环境和资源重点开放实验室,江苏 无锡 214081; 2.南京农业大学无锡渔业学院,江苏 无锡 214081; 3.天津大学化工学院,天津 300072; 4.定州市荣鼎水环境生化技术有限公司,北京 100026)

摘要:通过将磷吸收饱和的镧/铝改性沸石分别放入 pH 为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、13.0 的溶液中,研究了镧/铝改性沸石的最佳磷释放条件,并在最佳磷吸附和最佳磷释放条件下研究了镧/铝改性沸石的再生能力。结果表明,当 pH 变化在 2~13 时,镧/铝改性沸石的磷释放量和释放百分比随 pH 的升高先降低后升高,其中:pH 为 2 和 12~13 时的磷释放率较高,在 76%以上,且 pH13 时的释放率最大,为 98.2%;而 pH 在 3~11 时,磷释放率较低,在 30%以下,且 pH6 时的释放率最小,为 1.7%。表明强酸或强碱环境有利于镧/铝改性沸石中磷的释放。对镧/铝改性沸石再生能力的研究显示,经过 4 次再生后,镧/铝改性沸石的磷吸附量和再生能力分别为 2.367、2.336、2.312、2.253 mg·g⁻¹ 和 96.7%、95.5%、94.5%、92.1%,虽然吸附剂的磷吸附能力随再生次数的增加呈现逐渐降低的趋势,但经过 4 次再生后,其对磷的吸附能力仍保持在 92%以上,表明镧/铝改性沸石具有较好的稳定性和再生能力。

关键词:镧/铝改性沸石;磷吸附;磷释放;再生能力

中图分类号:X703.1 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)07-1473-06 doi:10.11654/jaes.2013.07.027

Phosphorus Release Condition and Regenerability of Lanthanum/Aluminum-modified Zeolite

MENG Shun-long^{1,2}, HU Geng-dong¹, QU Jian-hong¹, LI Yong-dan³, ZHANG Tian⁴, CHEN Jia-zhang^{1,2*}, XU Pao^{1,2*}

(1.Freshwater Fisheries Research Center, Chinese Academy of Fishery Sciences/Scientific Observing and Experimental Station of Fishery Resources and Environment in the Lower Reaches of the Changjiang River, Ministry of Agriculture/Key Open Laboratory of Ecological Environment and Resources of Inland Fisheries, Wuxi 214081, China; 2.Wuxi Fishery College, Nanjing Agricultural University, Wuxi 214081, China; 3.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 4.Dingzhou Radi-glory Biochemical Technology Company Limited, Beijing 100026, China)

Abstract: Lanthanum/aluminum-modified zeolite is a new material that is used to remove phosphorus from waste water. For lanthanum/aluminum-modified zeolite has the advantages of high phosphorus removal efficiency, low expense, innocuity, environment friendly, its application prospect is extremely broad. However, use lanthanum/aluminum-modified zeolite to remove phosphorus from waste water has a disadvantage of producing a lot of chemical sludge. And the effective approach of reducing the chemical sludge is to release phosphorus from lanthanum/aluminum-modified zeolite saturated with phosphorus and improve its regenerability. In order to know the best phosphorus release condition of lanthanum/aluminum-modified zeolite saturated with phosphorus, the effect of pH on the release of phosphorus from lanthanum/aluminum-modified zeolite saturated with phosphorus was investigated by adjusting the pH from 2.0 to 13.0 using NaOH and HCl solutions. And the regenerability of lanthanum/aluminum-modified zeolite was researched simultaneously under the best phosphorus release and best phosphorus adsorption conditions. And the result showed that the amount and ratio of phosphorus releasing from lanthanum/aluminum-modified zeolite decreased firstly and then increased when pH changed from 2 to 13. When pH was 2, 12 and 13, the phosphorus release ratio was higher than 76%, and the phosphorus release ratio reached the highest point when the pH was 13 and the highest value was 98.2%. When pH ranged from 3 to 11, the phosphorus release ratio was lower than 30%, and the phosphorus release ratio reached the low-

收稿日期:2013-01-22

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(2011JBFA03);现代农业产业技术体系建设专项资金资助(CARS-49)

作者简介:孟顺龙(1982—),男,安徽颍上人,助理研究员,博士研究生,研究方向为渔业环境保护、水体富营养化治理等。E-mail:mengsl@ffrc.cn

*通信作者:陈家长 E-mail:chenjz@ffrc.cn;徐跑 E-mail:xup@ffrc.cn

est point when the pH was 6 and the lowest value was 1.7%. So it could be concluded that strong acid and alkali environment was in favor of phosphorus releasing from lanthanum/aluminum-modified zeolite. The test of the regenerability of lanthanum/aluminum-modified zeolite showed that the phosphorus adsorption amount and the regenerability of lanthanum/aluminum-modified zeolite were $2.367 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $2.336 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $2.312 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $2.253 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and 96.7%, 95.5%, 94.5%, 92.1% respectively in the four times of regeneration and adsorption tests. The adsorption ability of lanthanum/aluminum-modified zeolite decreased with the increasing of regeneration time, however, the adsorption ability was still more than 92%, which meant that lanthanum/aluminum-modified zeolite had a good stability and regenerability.

Keywords: lanthanum/aluminum-modified zeolite; phosphorus adsorption; phosphorus release; regenerability

当前,随着社会对水体富营养化的关注不断提高和国家对水体富营养化的治理不断加强,污水排放中的磷含量控制会越来越严格^[1]。化学除磷无论是在除磷量还是在除磷效果方面都具有明显优势^[2],特别是20世纪70年代改性吸附剂技术的提出使化学除磷研究取得突破性进展,并展示出改性吸附剂除磷的优越性^[3]。镧/铝改性吸附剂除磷作为一种新兴的污水化学除磷技术,具有去磷效果好^[4]、处理费用低等优点,并具有无毒、环境友好等特征^[5]。在当今世界各国普遍强调水环境应大规模控磷的情况下,其应用范围可能会从工业废水的集中处理扩大到富营养化水体的治理^[3],应用前景十分广阔。

然而,改性吸附法除磷作为化学除磷的一种,其最大的缺陷就是引入了新的化合物,产生大量、无用、易造成二次污染的化学污泥,且污泥难于处理,如果填埋则需要较大场地,如果焚烧则费用很高,这些污泥的处理又成了新的问题。因此,开展改性吸附剂再生能力的研究,提高其再生能力,是减少化学污泥产生量的有效途径。为此,课题组在前期镧/铝改性沸石去除富营养化水体中有效磷研究的基础上^[6],开展了镧/铝改性沸石的磷释放及再生能力研究,以期促进化学除磷法在工业废水和富营养化水体除磷中的应用,并为化学除磷研究的深入开展积累基础性资料。

1 材料与方法

1.1 材料

试验中用到的主要仪器设备包括:分光光度计(UV-759S紫外可见分光光度计,上海精科)、分析天平(AL104分析天平,梅特勒-托利多仪器上海有限公司)、摇床(QHZ-98B全温度光照振荡培养箱,太仓市华美生化仪器厂)。所有试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。将磷酸二氢钾(KH_2PO_4)1.0985 g加入1 L去离子水中,配制成为磷质量浓度为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷贮备液。

1.2 镧/铝改性沸石的制备方法

本试验所用镧/铝改性沸石由氯化镧、氯化铝、沸石3种化学物质通过一定的工艺流程制成。制备方法主要包括配制金属离子溶液、配制沉淀剂溶液、沉淀反应、煅烧4个步骤。具体过程参照本课题组申报的发明专利“一种去水体有效磷离子交换剂的制备方法(ZL201110158775.8)”^[7]。

1.3 镧/铝改性沸石的磷吸附量测定

分别取20 mL磷贮备液放入准备好的36个250 mL锥形瓶中,加入230 mL去离子水,配制成为磷质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH为6的人工废水。向锥形瓶中分别加入镧/铝改性沸石2.0 g,使镧/铝改性沸石的用量为 $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将锥形瓶放入控温摇床中,在 30°C 下以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡处理。根据前期研究结果,在此条件下振荡处理36 h镧/铝改性沸石即达到磷吸附平衡^[8];为保证各个样品均达到磷吸收饱和,本次磷吸收试验的持续时间设为48 h。48 h后取出所有锥形瓶,并分别经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后测磷。通过处理前后磷浓度的变化来确定镧/铝改性沸石中的磷吸附量。

1.4 pH对磷释放效果的影响

将上述磷吸收试验中处于吸附饱和状态的镧/铝改性沸石分别放入pH为2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、13.0的锥形瓶中进行磷释放试验,确定吸磷后的镧/铝改性沸石的磷释放最佳环境。锥形瓶中的液体为250 mL去离子水,用HCl和NaOH调节溶液的pH。将锥形瓶放入控温摇床中,在 20°C 下以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡处理48 h之后取出所有锥形瓶,并分别经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后测磷。通过处理前后磷浓度的变化来确定镧/铝改性沸石中的磷释放量。每个梯度设置3个平行。

1.5 镧/铝改性沸石再生后的除磷能力

根据磷吸附试验和磷释放试验研究结果,在最佳磷吸附和最佳磷释放环境下,开展镧/铝改性沸石的再生次数及其再生后的除磷能力研究。其磷吸附环境

为:在 pH6.0 和 30 ℃下,以 150 r·min⁻¹ 振荡处理 48 h;释放环境为:在 pH13.0 和 20 ℃下,以 150 r·min⁻¹ 振荡处理 48 h。

1.6 分析方法

磷离子的测定采用钼锑抗分光光度法^[8]。方法最低检出限为 0.01 mg·L⁻¹。

去除率($E, \%$)和吸附量($q, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)采用如下公式计算:

$$E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100; q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}$$

式中: C_i 和 C_f 分别为吸附试验开始和结束时溶液中的磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L ; m 为镧/铝改性沸石质量, g 。

磷释放量($R, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)和再生能力采用如下公式计算:

$$R = \frac{(C_f - C_i) \times V}{m}; Z_i = \frac{q_i}{q_0} \times 100\%$$

式中: C_i 和 C_f 分别为释放试验开始和结束时溶液中的磷浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L ; m 为镧/铝改性沸石质量, g ; Z_i, i, q_0 和 q_i 分别为再生能力(%)、再生次数、再生前镧/铝改性沸石的磷吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)和第 i 次再生后的磷吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

1.7 统计方法

试验数据采用平均数±标准差的形式表示。采用单因素方差分析进行差异显著性检验, 并使用 LSD 法进行多重比较, 显著性水平取 $\alpha=0.05$ 。标注中含有相同字母表示差异不显著($P>0.05$), 不含有相同字母表示差异显著($P<0.05$)。

2 结果与分析

2.1 镧/铝改性沸石的磷吸附量测定

磷吸附试验中 36 份样品的磷吸附结果如表 1 所

示。由表 1 可见, 镧/铝改性沸石对磷的饱和吸附量变化在 2.294~2.517 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 平均饱和吸附量为 $(2.427 \pm 0.064) \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2 pH 对磷释放效果的影响

由 pH 对磷释放效果影响的研究结果(图 1)可见, 当 pH 在 2~13 之间变化时, 镧/铝改性沸石的磷释放量和释放百分比分别在 0.041~2.402 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 1.7%~98.2% 之间。在试验所设 pH 范围内, 磷的释放量和释放百分比随 pH 的升高呈现出先降低后升高的变化趋势, 其中最小释放量出现在 pH 为 6 时, 此时的磷释放量和释放百分比分别为 0.041 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 1.7%; 最大释放量出现在 pH 为 13 时, 此时的磷释放量和释放百分比分别为 2.402 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 98.2%。当 pH 为 2 和 12~13 时, 磷释放量较高, 释放率在 76% 以上; 而 pH 为 3~11 之间时, 磷释放量较低, 释放率在 30% 以下, 且 pH 为 4~9 时磷释放量差异不显著($P>0.05$)。由 pH 对磷释放效果影响的研究结果可以认为, 强酸或强碱环境有利于镧/铝改性沸石中磷的释放。

2.3 镧/铝改性沸石的再生能力

对镧/铝改性沸石再生能力的研究显示(图 2), 经过 4 次再生后的镧/铝改性沸石的磷吸附量和再生能力分别为 2.367、2.336、2.312、2.253 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 96.7%、95.5%、94.5%、92.1%。虽然吸附剂的磷吸附能力随着再生次数的增加呈现出逐渐降低的趋势, 但是经过 4 次再生后, 镧/铝改性沸石对磷的吸附量差异不显著($P>0.05$), 且对磷的吸附能力仍保持在 92% 以上, 充分显示出镧/铝改性沸石具有较好的稳定性和再生能力。

3 讨论

3.1 pH 对镧/铝改性沸石磷释放效果的影响

溶液 pH 影响物质的存在状态、离子交换能力、

表 1 镧/铝改性沸石的磷吸收量

Table 1 Phosphorus adsorption amount of Lanthanum/Aluminum-modified zeolite

编号	吸收量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$						
1	2.355	10	2.444	19	2.319	28	2.456
2	2.402	11	2.362	20	2.423	29	2.384
3	2.304	12	2.446	21	2.402	30	2.509
4	2.372	13	2.424	22	2.409	31	2.451
5	2.488	14	2.466	23	2.501	32	2.377
6	2.511	15	2.492	24	2.392	33	2.435
7	2.360	16	2.460	25	2.504	34	2.515
8	2.510	17	2.306	26	2.374	35	2.327
9	2.435	18	2.427	27	2.517	36	2.498

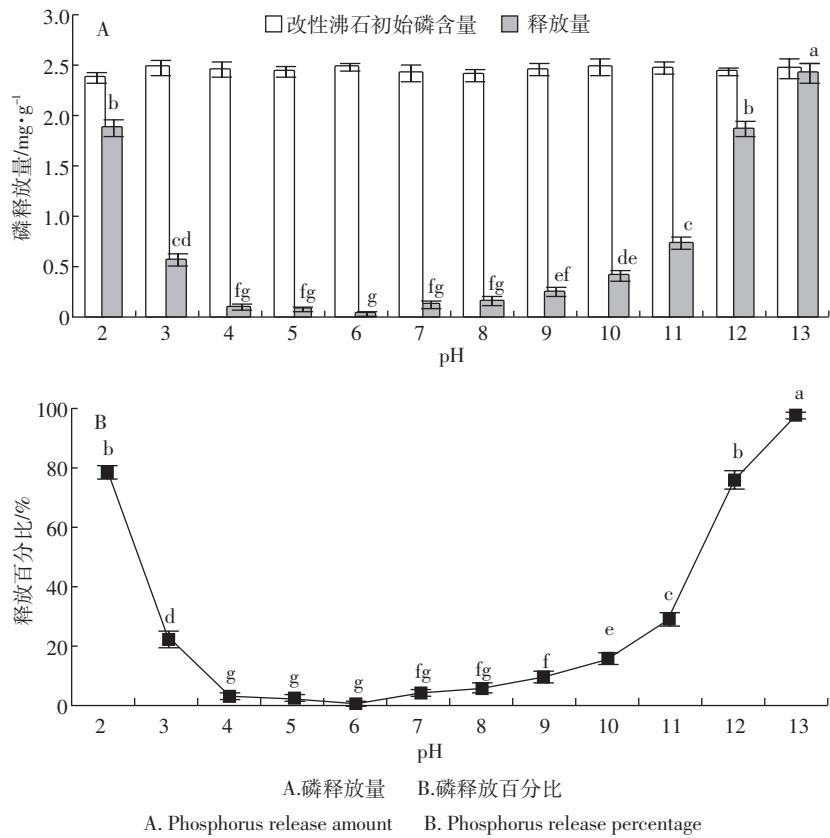


图1 pH对磷释放效果的影响

Figure 1 Effect of pH on the phosphorus release from lanthanum/aluminum-modified zeolite

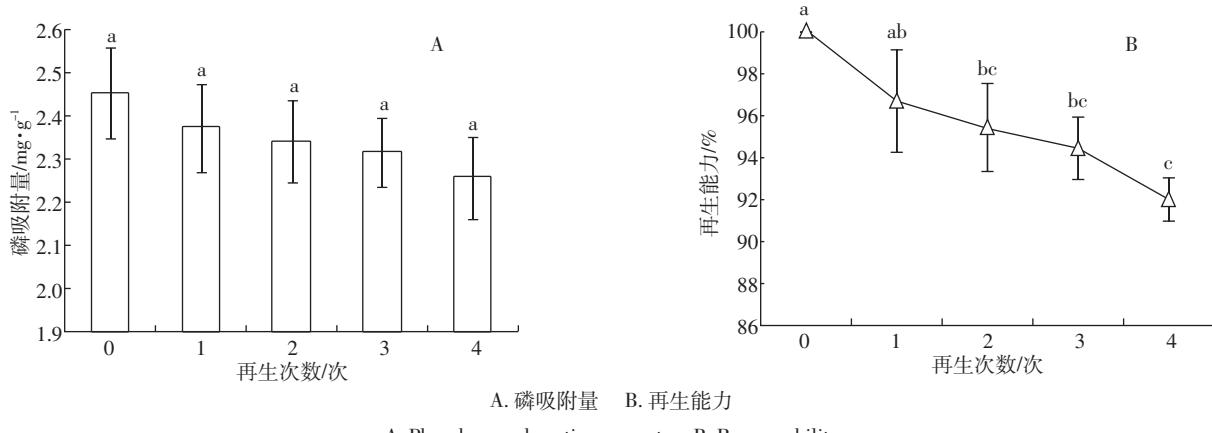


图2 再生次数对磷吸附量和再生能力的影响

Figure 2 Effect of regeneration time on the phosphorus adsorption amount and regenerability of lanthanum/aluminum-modified zeolite

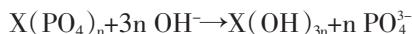
竞争表面吸附点位、吸附剂表面所带电荷等界面特征^[9],从而影响改性吸附剂对磷的吸附能力。本研究显示,在试验所设pH范围内,磷的释放量和释放百分比随pH的升高呈现出先降低后升高的变化趋势,当pH为2和12~13时,磷释放量较高;而pH为3~11之间时,磷释放量较低,且pH为4~9时磷释放量差异不显著($P>0.05$),表明强酸或强碱环境有利于镧/铝改性沸

石中磷的释放。这与Liu等^[10]对镧/铁改性碳素纤维以及Chen等^[11]对镧改性颗粒陶瓷的研究结果基本一致。pH对镧/铝改性吸附剂除磷效率影响的原因可能在于:pH<3时酸性条件改变了吸附剂的孔隙结构,破坏了其已形成的晶体结构,溶液中大量增加的H⁺改变了吸附剂的表面特性,导致镧的羟基化合物趋向溶解^[12]、表面镧离子溶解脱附^[13]以及表面羟基粘结^[14]而

不利于对磷酸根产生固定作用,导致对磷的吸附能力下降,从而磷释放率升高。当pH值过高时,溶液碱性强,溶液中的OH⁻增加,使吸附剂表面的负电荷增加,从而对磷酸根的斥力增加。而且,OH⁻还会和磷酸根竞争吸附位点^[15],最终导致镧/铝改性沸石对磷的吸附能力下降,磷释放率相应升高^[12,16-17]。

3.2 镧/铝改性沸石的再生能力

从本试验对吸附饱和的镧/铝改性沸石进行磷释放和吸附剂再生的研究结果看,pH为13时,镧/铝改性沸石中磷的释放百分比达98.2%,说明镧/铝改性沸石经过简单地化学试剂溶液浸泡后能够实现脱磷。强碱条件下磷饱和的镧/铝改性沸石所发生的主要释磷再生反应为:



式中:X为镧/铝改性沸石的活性部位。释磷再生过程中的主要产物PO₄³⁻等可以经回收用于生产磷酸盐类磷肥,在避免二次污染的同时又实现了资源的有效利用^[18]。再生能力研究显示,经过4次再生后,镧/铝改性沸石对磷的吸附能力仍保持在92%以上,充分显示出镧/铝改性沸石具有较好的稳定性和再生能力。这与李彬等^[18]对氧化镧改性沸石以及Tian等^[4]对镧/铝改性高岭石的研究结果基本一致。本研究表明,镧/铝改性沸石吸收的磷在强碱条件下能够得到有效释放,并实现改性吸附剂的再生,从而有力降低了化学污泥等二次污染物的产生量。由于释放的主要产物为PO₄³⁻,因此如何高效回收PO₄³⁻用于生产磷肥,实现镧/铝改性沸石的除磷/产磷肥双重功效,将是镧/铝改性沸石研究的重要发展方向和研究热点。

4 结论

当pH变化在2~13时,镧/铝改性沸石的磷释放百分比随pH的升高先降低后升高,表明强酸或强碱环境有利于镧/铝改性沸石中磷的释放。

镧/铝改性沸石的磷吸附能力随着再生次数的增加而逐渐降低;但经过4次再生后,镧/铝改性沸石对磷的吸附量差异不显著($P>0.05$),且对磷的吸附能力仍保持在92%以上,表明镧/铝改性沸石具有较好的稳定性和再生能力。

参考文献:

- [1] 孟顺龙,裘丽萍,陈家长,等.污水化学沉淀法除磷研究进展[J].中国农学通报,2012,28(35):264-268.
MENG Shun-long, QIU Li-ping, CHEN Jia-zhang, et al. The research

- process of chemistry precipitation method in phosphorus removal in wastewater[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012, 28(35): 264-268.
- [2] 牛艳红.污水处理中除磷方法的利弊分析[J].河北工业科技,2006,23(6):356-384.
NIU Yan-hong. Analysis of advantages and disadvantages of dephosphorization methods in wastewater treatment[J]. *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*, 2006, 23(6):356-384.
- [3] 孟顺龙,胡庚东,宋超,等.镧改性吸附剂废水除磷技术研究进展[J].环境科学与技术,2012,35(增2):194-199.
MENG Shun-long, HU Geng-dong, SONG Chao, et al. The research process of lanthanum-modified adsorbents in phosphorus removal in wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(Suppl 2): 194-199.
- [4] Tian S L, Jiang P X, Ning P, et al. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151:141-148.
- [5] Liu J Y, Wan L H, Zhang L, et al. Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 364: 490-496.
- [6] 孟顺龙,胡庚东,瞿建宏,等.镧/铝改性沸石去除富营养化水体中磷的研究[J].生态环境学报,2012,21(11):1875-1880.
MENG Shun-long, HU Geng-dong, QU Jian-hong, et al. Effect of lanthanum/aluminum-modified zeolite on phosphorus removal from eutrophic water[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2012, 21(11): 1875-1880.
- [7] 李永丹,徐跑,陈家长,等.一种去水体有效磷离子交换剂的制备方法:中国,ZL201110158775.8[P].2011-06-14.
LI Yong-dan, XU Pao, CHEN Jia-zhang, et al. A method of preparing ion exchanger for removing available phosphorus from water body: China, ZL201110158775.8[P]. 2011-06-14.
- [8] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].第四版.北京:中国环境科学出版社,2002:246-248.
Chinese National Environmental Protection Agency. Water and wastewater monitoring analysis method[M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002:246-248.
- [9] 张文豪,饶伟,张亚楠,等.镁铝双氢氧化物和镁铁铝改性蒙脱土去除水体中磷的吸附效果研究[J].农业环境科学学报,2011,30(10):2061-2067.
ZHANG Wen-hao, RAO Wei, ZHANG Ya-nan, et al. Adsorption effects of phosphate from aqueous solution using LDH and Mg/Fe/Al modified montmorillonite[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10): 2061-2067.
- [10] Liu J Y, Zhou Q, Chen J H, et al. Phosphate adsorption on hydroxyl-iron-lanthanum doped activated carbon fiber [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215-216:859-867.
- [11] Chen N, Feng C P, Zhang Z Y, et al. Preparation and characterization of lanthanum(Ⅲ) loaded granular ceramic for phosphorus adsorption from aqueous solution[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012(43):783-789.

- [12] 丁文明, 黄 霞, 张力平. 水合氧化镧吸附除磷的试验研究[J]. 环境科学, 2003, 24(5):110–113.
DING Wen-ming, HUANG Xia, ZHANG Li-ping. Removal of phosphorus from aqueous solution by lanthanum hydrate[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(5):110–113.
- [13] 蔡伟建.微波制备有机膨润土及吸附性能研究[J].工业用水与废水, 2005, 36(3):65–67.
CAI Wei-jian. Organobentonite prepared by microwave process and its adsorption performance[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2005, 36(3):65–67.
- [14] Huang W W, Wang S B, Zhu Z H, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158: 35–42.
- [15] Li H, Ru J, Yin W, et al. Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168:326–330.
- [16] 司 静, 卢少勇, 金相灿, 等. pH 值和光照对镧改性膨润土吸附水中氮和磷的影响[J]. 中国环境科学, 2009, 29(9):946–950.
SI Jing, LU Shao-yong, JIN Xiang-can, et al. Effect of pH value and light on La-modified bentonite adsorption of phosphorus and nitrogen in water[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(9):946–950.
- [17] 王 宇, 谌建宇, 李小明, 等. 镧改性粉煤灰合成沸石的同步脱氮除磷研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(7):1152–1158.
WANG Yu, CHEN Jian-yu, LI Xiao-ming, et al. Stimultaneous removal of ammonium and phosphate in waste water by La-modified synthetic zeolite from coal fly ash[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(7):1152–1158.
- [18] 李 彬, 宁 平, 陈玉保, 等. 氧化镧改性沸石除磷脱氮研究[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(9):56–59.
LI Bin, NING Ping, CHEN Yu-bao, et al. Nitrogen and phosphate removal by activated zeolite with lanthana[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2005, 27(9):56–59.