改性麦饭石对水中氮磷的去除

陈琳荔，　邹　华*
（江南大学 环境与土木工程学院，江苏 无锡 214122）

摘要：分别采用加热、羟基铝柱撑和稀土镧对天然麦饭石进行改性，以模拟自然富营养水为处理对象进行改性麦饭石脱氮除磷实验研究。考察了投加量、pH 值，以及反应时间等因素对改性麦饭石吸附性能的影响。并通过 BET、SEM 和 XRD 对改性前后麦饭石结构进行了研究，探讨了麦饭石的改性机理。结果表明，不同改性方法都能使麦饭石去除氮磷能力显著提高，对氨氮和总磷吸附效果最好的是稀土改性麦饭石，其次为柱撑改性麦饭石和热改性麦饭石。pH 值为 8，麦饭石投加量为 15 g/L，反应时间为 60 min 条件下，稀土改性麦饭石的氨氮和总磷去除率最高，分别达到 89%和 75%左右。

关键词：麦饭石；改性；氨氮；总磷；同步去除
中图分类号：X 522　**文献标志码**：A　**文章编号**：1673—1689(2015)03—0283—08

Experimental Study on Removal of Ammonium and Phosphate in Simulation River Water by Modified Maifan Stone

CHEN Linli，　*ZOU Hua**
(School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Heating, hydroxy aluminium and rare earths La were adopted to modify the maifan stone obtained from Shandong Province and the properties of adsorption from simulation river water for the maifan stone were studied. the effects of adsorbent dosage, pH and reaction time on the adsorptive property of modified maifan stone were studied. Besides, through the BET, SEM and XRD, the structure and the mechanism of property modification were discussed, and also the adsorptive capability of the maifan stone in removing nitrogen and phosphorus was investigated. The results indicated that the modification by heating, hydroxy aluminium and rare earths La could significantly increase the adsorption capacity of the modified maifan stone for ammonia nitrogen and total phosphorus. Rare earths La had the best modification effect and followed by hydroxy aluminium and heating. Simultaneously, The experimental results showed that with the pH 8, the total dosage 15 g/L and the reaction time 60 minutes, the removal efficiency of ammonia nitrogen and total phosphorus of maifan stone modified by rare earths La will respectively be about 89% and 75%, which achieved the highest removal rate.

收稿日期：2014-03-26
基金项目：国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101-013)。
* **通信作者**：邹　华(1972—)，男，江苏无锡人，工学博士，副教授，硕士研究生导师，主要从事天然水体富营养化治理技术和废水处理及资源化技术研究。E-mail：zouhua @ jiangnan.edu.cn

Keywords: maifan stone, modification, ammonia nitrogen, total phosphorus, simultaneous removal

氮磷是自然水体中浮游植物生长所必需的营养元素，当自然水体中氮磷浓度过高时会引起水体富营养化[1]，导致藻类和浮游植物大量繁殖，爆发“水华”。因此，去除水中的氮磷，对于自然水体富营养化的控制，进而保障人饮用水源地的安全，具有重要的意义[2-3]。目前，氮、磷污染水体的治理方法主要有生物法、化学法和吸附法等[4]。吸附法因吸附材料便宜易得、处理成本低、处理效率高、工艺简单、效果稳定和操作方便等优点而一直受到人们的青睐。利用非金属黏土矿物材料治理天然水体污染，既成本低廉又高效安全。黏土矿物吸附水体中氮、磷的研究在国内外已广泛展开[5-17]。麦饭石是一种古老的矿物药石，主要化学成分为 SiO_2、Al_2O_3[18]等，它对生物无毒无害，同时具有一定的生物活性、良好的溶出、吸附性[19]，以及对水质 pH 值双向调节性等一系列优异性能。在日本，对麦饭石的应用研究已涉及食品保鲜、水质净化、医疗保健、动物饲养、植物栽培及日用化工等方面[20]。麦饭石作为一种资源丰富、价格低廉的天然矿产具有良好的吸附、离子交换性能和溶出有益矿物质的功效，它作为吸附剂，既可达到脱氮除磷的目的，又可以发挥麦饭石独特的“药石”作用，有益于水生生物的繁殖以及水环境的稳定，实现经济和环保的双收益，可应用前景十分广阔。

天然麦饭石的孔隙中填充有各种杂质，降低了麦饭石的吸附能力，为了去除这些杂质，疏通麦饭石的孔隙，增大麦饭石的比表面积，有效改善其吸附性能和吸附效率，需要对麦饭石进行改性处理。目前，对麦饭石在水质优化方面的应用研究集中在从麦饭石中提取营养成分或制作以麦饭石为原料的器具，以及麦饭石的溶出元素量分析和初级应用研究[21]，而对麦饭石活化改性处理的相关报道较少。为此，本课题研究中采用不同方法对麦饭石进行改性处理，研究时间、pH 等因素对麦饭石吸附性能的影响，并用改性麦饭石对富含氮磷的模拟河水进行吸附试验；同时，通过比表面积分析（brunauer-emmett-teller，BET）、扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）、X 射线衍射（X-ray diffraction，XRD）、傅立叶红外光谱（Fourier Transform infrared spectroscopy，FTIR）等方法，对制得的改性麦饭石结构特征进行研究，以此探讨改性麦饭石的作用机理。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 麦饭石 山东蒙阴麦饭石，购自天宝源麦饭石有限公司。

1.1.2 实验用水 根据目标河流中氮磷浓度，用氯化铵和磷酸二氢钾配制氮、磷质量浓度分别为 5 mg/L 和 1 mg/L 的溶液，作为实验用模拟自然富营养水。

1.2 实验方法

1.2.1 改性方法

1）预处理：将原麦饭石矿样进行破碎后，用去离子水清洗，待冲洗水较清时过滤，滤饼 105 ℃烘干、研磨，过 200 目筛，得到天然麦饭石样品。配置浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液，按固液比 1:10 投加天然麦饭石，室温下搅拌处理 2 h 后抽滤，用去离子水洗涤滤饼至无 Cl^-检出，将滤饼在 105 ℃烘干，研磨过筛，放入干燥器中冷却至室温后密封保存，即得酸活化麦饭石样品。

2）热改性：将酸活化麦饭石在 500 ℃下处理 3 h，取出放入干燥器中冷却至室温后密封保存，即得热改性麦饭石样品。

3）柱撑改性：将 0.4 mol/L 的 NaOH 逐滴加入到 0.2 mol/L 的 $AlCl_3$ 溶液中，不断搅拌，控制 $m(OH^-):m(Al^{3+})=2.4$，完成滴加后继续搅拌 2 h，然后在 60 ℃恒温水浴内老化 2 d，得到羟基铝柱化剂。将酸活化麦饭石配制成一定质量浓度的悬浮液，按 Al^{3+}/麦饭石=10 mmol/g 比例缓慢滴加羟基铝柱化剂，不断搅拌，完成滴加后继续搅拌 2 h，然后在 60 ℃恒温水浴内老化 2 d，去除上清液，残余物用去离子水反复清洗至无 Cl^-检出，将滤饼在 80 ℃烘干，研磨过筛，放入干燥器中冷却至室温后密封保存，即得柱撑改性麦饭石样品。

4）稀土镧改性：配制质量分数为 0.5% 的 La^{3+}溶液，用 1 mol/L 氨水调节 pH 至 10，按照固液比 1:50 投加酸活化麦饭石，室温下浸渍 16 h，过滤后滤饼

于 105 ℃烘干，于 450 ℃下焙烧 1 h，研磨过筛，放入干燥器中冷却至室温后密封保存，即为稀土镧改性麦饭石样品。

1.2.2 吸附实验 称取一定量改性麦饭石于容积 500 mL 的三角烧瓶中，添加 200 mL 模拟河水，用 0.1 mol/L 盐酸或氢氧化钠调节溶液 pH，以 200 r/min 恒温振荡一定时间，离心取上清液，测定上清液氨氮和总磷浓度。

1.2.3 分析方法

1）氨氮（NH_3–N）：采用 HJ535–2009《水质 氨氮的测定纳氏试剂分光光度法》测定；

2）总磷（TP）：采用 GB11893–89《水质 总磷的测定钼酸铵分光光度法》测定；

3）比表面积（BET）测定：采用 ASAP2020MP 全自动比表面积及微孔物理吸附仪测定；

4）电子扫描显微镜（SEM）分析：采用日立 S–4800 型场发射扫描电子显微镜，在 2.0 kV 下检测；

5）X 射线衍射（XRD）分析：采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪，调节测试参数为，开始角度 3°，结束角度 90°，扫描速率 4° /min，步长 0.02°，U=40 kV，I=40 mA。

2 结果与讨论

2.1 改性麦饭石去除氮磷效果及其影响因素

2.1.1 吸附时间对麦饭石脱氮除磷的影响 在 25 ℃，转速为 200 r/min，pH 为 8，麦饭石投加量为 15 g/L 的条件下，设置反应时间为 15、30、45、60、75、90 min。麦饭石对水中氨氮和总磷的去除情况见图 1 和图 2。随着反应时间增加，麦饭石吸附氮、磷效果均呈增加趋势，当反应时间达到 60 min，酸活化麦饭石和热改性麦饭石吸附基本达到平衡，其 NH_3–N 和 TP 去除率分别为 46.1%、24.8% 和 62.9%、30.4%。柱撑改性麦饭石和稀土改性麦饭石反应速率较快，反应 45 min 基本达到吸附平衡，其 NH_3–N 和 TP 去除率较高，分别达到 80.2%、65.7% 和 88.8%、74.7%。林辉[22]等也发现，通过改性可以大幅度提高麦饭石的吸附性能。

酸活化麦饭石和热改性麦饭石主要依靠麦饭石中的 Ca^{2+}、Mg^{3+}等金属离子溶出后再与溶液中的离子反应达到脱氮除磷的目的。而麦饭石经羟基铝柱撑改性后，层间距增大，比表面积增加，部分金属阳离子与麦饭石的硅氧四面体和铝氧八面体发生同晶替换，使麦饭石吸附能力提升。利用稀土元素镧改性过的麦饭石，可在溶液中渐渐生成部分氧化镧、胶联氧化镧和氢氧化镧，在这些金属氧化物表面，由于其表面离子的配位不饱和，在水体中与水配位生成羟基化表面，麦饭石表面覆盖羟基后，易与阳离子和阴离子生成表面配位络合物[23]，所以稀土改性后的麦饭石反应速率较高，反应 45 min 基本达到平衡。

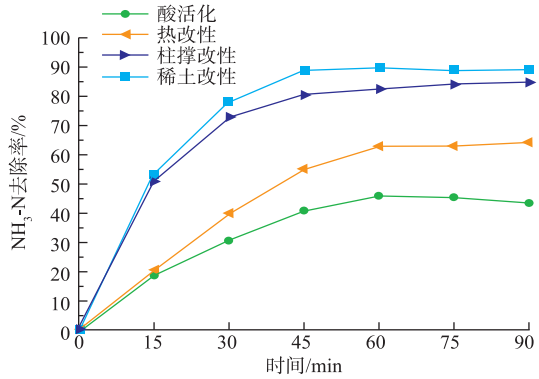


图 1 不同吸附时间对 NH_3–N 去除率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time to NH_3–N adsorption on medical stone

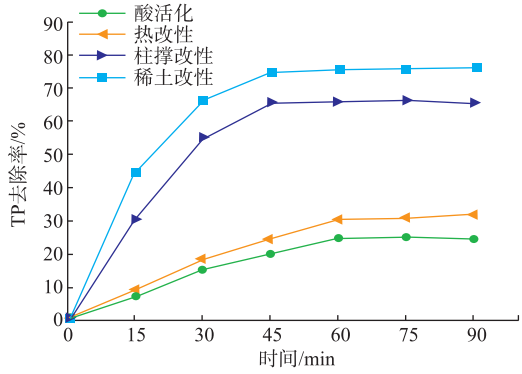


图 2 不同吸附时间对 TP 去除率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time to TP adsorption on medical stone

2.1.2 麦饭石投加量对脱氮除磷的影响 在 25 ℃，转速为 200 r/min，pH 为 8，反应时间为 60 min 条件下，设置麦饭石的投加量为 1、2、3、4、5、6 g（即 5、10、15、20、25、30 g/L）。麦饭石对水中氨氮和总磷的去除情况见图 3 和图 4。4 种不同处理的麦饭石对氮磷的去除显示出较为一致的特点，即随着投加量的增加，NH_3–N 和 TP 去除率也逐渐增高，投加量达到 15 g/L 后去除率几乎不再提高。稀土改性麦饭石对 NH_3–N、TP 的去除率最强，投加量为 15 g/L

时,NH_3–N 的去除率达到 89.1%，此时 NH_3–N 在溶液中的残留浓度为 0.545 mg/L;TP 去除率为 74.7%,溶液中的残留浓度为 0.25 mg/L;稀土改性麦饭石处理模拟劣Ⅴ类河水后,NH_3–N、TP 浓度分别达到地表水环境质量标准规定的Ⅲ类、Ⅳ类标准。柱撑改性麦饭石的吸附能力次之，投加 15 g/L 后可以去除溶液中 83.8%的 NH_3–N 和 65.2%的 TP。热改性麦饭石较酸活化麦饭石处理能力稍有提高,投加量为 15 g/L 时,NH_3–N 去除率约为 50%,TP 去除率约为 30%,处理后模拟河水仍不能达到地表水环境质量标准规定的Ⅴ类标准。酸活化麦饭石的去除能力最低，同样的投加量只能去除 50%以下的 NH_3–N 和 30%以下的 TP。符瞰[24]等发现麦饭石经 NaCl、KCl 和 NaOH 改性后,对氨氮的吸附能力大有提高，效果最好的 NaCl 改性可使麦饭石对氨氮的吸附量提高 73.9%。表明只要选定合适的改性处理方法,麦饭石的吸附性能可以大幅度提高。

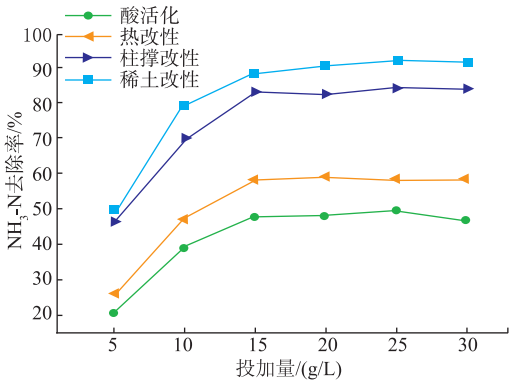


图 3　麦饭石不同投加量对 NH_3–N 去除率的影响

Fig. 3　Effect of dosage to NH_3–N adsorption on Maifan stone

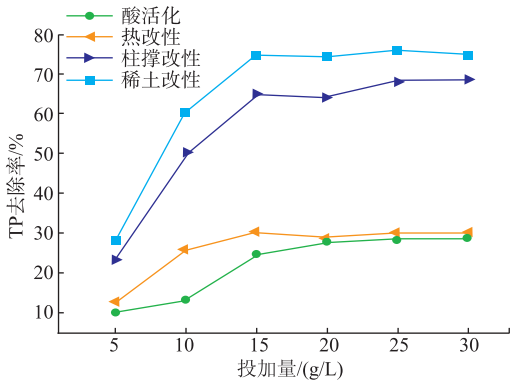


图 4　麦饭石不同投加量对 TP 去除率的影响

Fig. 4　Effect of dosage to TP adsorption on Maifan stone

麦饭石投加量达到 15 g/L 时,NH_3–N 和 TP 去除率基本达到平衡,继续投加麦饭石,水体中 NH_3–N 和 TP 的去除率提升幅度较低，综合经济因素考虑,最佳麦饭石投加量为 15 g/L。

2.1.3　pH 对麦饭石脱氮除磷的影响　在 25 ℃,转速为 200 r/min,麦饭石的投加量为 15 g/L,反应时间为 60 min 条件下,设置 pH 为 5、6、7、8、9、10。pH 值对麦饭石去除氮磷的影响见图 5 和图 6。当 pH 值不同时,不同改性方法对麦饭石吸附净化能力的影响存在差异。总体上,稀土改性麦饭石吸附效果最强,其次为柱撑改性麦饭石,热改性麦饭石较酸活化麦饭石吸附效果略有提高。

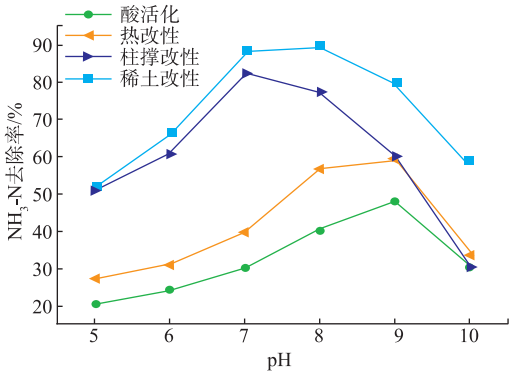


图 5　不同 pH 对 NH_3–N 去除率的影响

Fig. 5　Effect of pH to NH_3–N adsorption on maifan stone

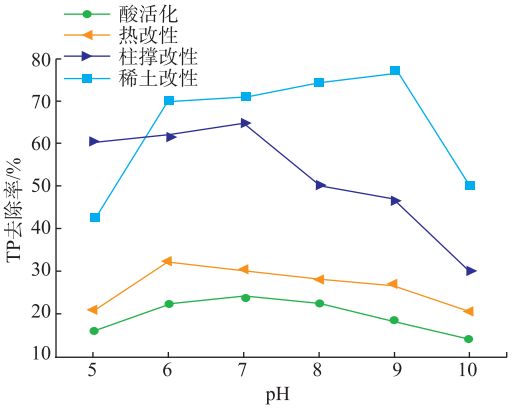


图 6　不同 pH 对 TP 去除率的影响

Fig. 6　Effect of pH to TP adsorption on maifan stone

当 pH 值为 7~9 时,稀土改性麦饭石对 NH_3–N 的吸附效果最好,pH 为 8 时,NH_3–N 去除率高达 89.8%。柱撑改性麦饭石 NH_3–N 去除效果最佳时 pH 为 6~8,pH 为 7 时,NH_3–N 去除率最高达到 82.2%。热改性麦饭石和酸活化麦饭石变化规律较为一致,

即 pH 为 5~9，NH_3–N 去除率随 pH 升高逐渐增加，pH 过高则 NH_3–N 去除率降低。水体中的氨氮通常以 $NH_3·H_2O$ 和 NH_4^+存在。当水体 pH 较低时，H^+会与 NH_4^+发生竞争吸附，且 H^+直径(0.24 nm)比 NH_4^+(0.286 nm)直径小[25]，使得麦饭石对 NH_4^+的吸附量较低[26]。随着 pH 的增加，溶液中 H^+浓度减小，H^+与 NH_4^+之间的竞争作用减弱，从而有利于麦饭石对 NH_4^+的吸附。当水体 pH 过高时，麦饭石层间 Mg^{2+}、Ca^{2+}等离子易与 OH^-反应生成难溶于水的絮状沉淀物，严重阻塞麦饭石内部孔隙，降低其吸附能力。且过碱情况下水体中以 $NH_3·H_2O$ 形式存在的氨氮量增加，而麦饭石对溶液中 $NH_3·H_2O$ 的亲和力较低，从而导致麦饭石对氨氮的吸附量降低。这与聂锦旭等人的研究结果一致[27]。

此外，水体 pH 是影响钙磷化合物沉淀形成的重要因素，较低和较高 pH 均不利于钙磷化合物沉淀的形成[28]。柱撑改性麦饭石在酸性条件下 TP 去除率较高，主要由于水体中的磷酸根以 $H_2PO_4^-$形式存在，羟基铝改性麦饭石层间的 Al—OH 基团可与 $H_2PO_4^-$离子发生离子交换反应[29]。稀土改性麦饭石在过酸、过碱条件下，TP 去除率大幅度降低。这是因为酸性条件对稀土改性麦饭石的孔隙结构有一定破坏，导致其表面的镧离子脱附，且过酸条件下水体中溶解平衡占主导地位，镧的羟基化合物趋向于溶解[30]；而 pH 过高，水体中过多的 OH^-会与溶液中的磷酸根产生竞争吸附。

综合麦饭石对 NH_3–N、TP 的去除效果，且结合考虑成本及工业生产应用问题，选择水体 pH 为 7~8 时，改性麦饭石吸附效果较好。

2.2 改性麦饭石的表征

2.2.1 *改性麦饭石比表面积* 与其他矿物比较，黏土矿物的比表面积均相对较大。麦饭石改性前后比表面积(BET)测定结果见表 1。

表 1 改性前后麦饭石比表面积(BET)

Table 1 Specific surface area of maifan stone before and after modification

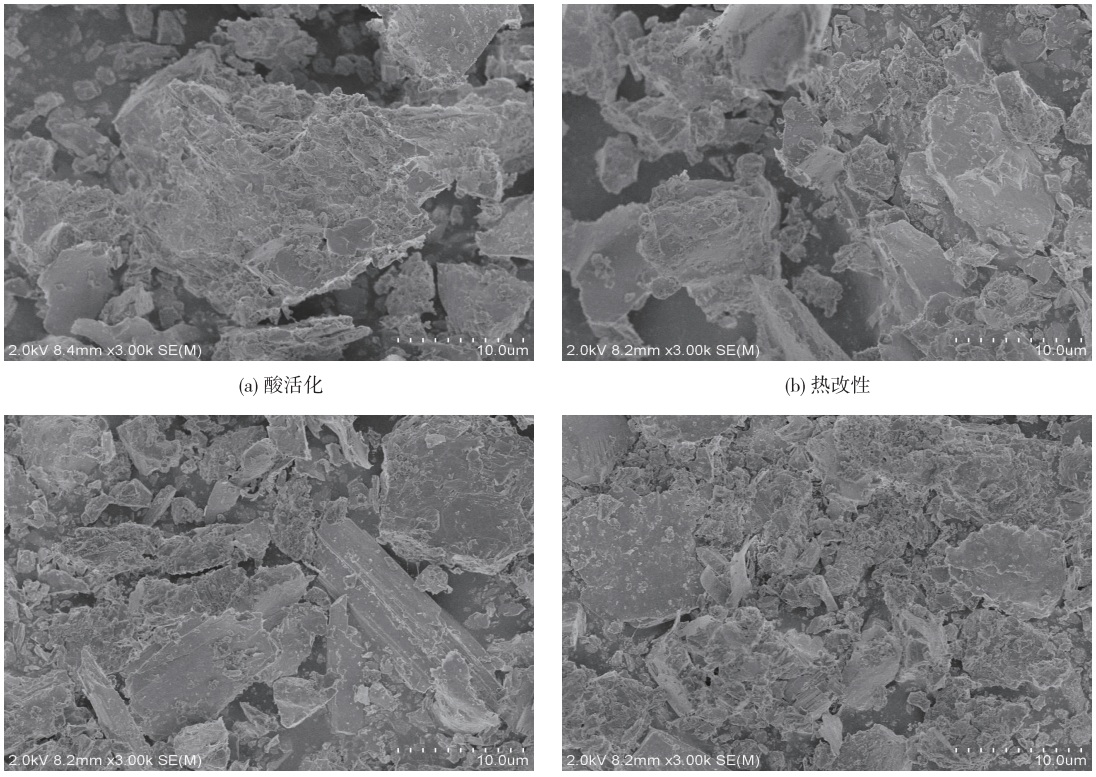
麦饭石	比表面积/(m^2/g)
酸活化	1.75
热改性	2.06
柱撑改性	2.38
稀土改性	2.53

吸附剂比表面积是指单位体积(或质量)吸附剂所具有的表面积。它的大小直观地表明吸附剂吸附能力的大小，是衡量吸附剂性能的重要指标之一[23]。由表 1 可知，稀土改性麦饭石比表面积最大，较酸活化麦饭石增大了 44.6%；其次为柱撑改性麦饭石，比表面积增大了 36.0%；而热改性麦饭石比表面积增大幅度最小，为 17.7%。比表面积最大的稀土改性麦饭石脱氮除磷效果最好，柱撑改性麦饭石次之，热改性麦饭石位列第三，这也验证了前述改性麦饭石对脱氮除磷效果的强化作用。

2.2.2 *改性麦饭石扫描电子显微镜(SEM)表征* 麦饭石形貌分析见图 7。酸活化麦饭石为片状结构，层片较厚且大，颗粒无规则形状，大小不均，总体呈零星分布，见图 7(a)。经热改性、柱撑改性、稀土改性处理后，麦饭石的表面变得粗糙疏松、开裂，孔道分布较均匀，小晶粒数量增加，大大增加了麦饭石的比表面积，从而使其吸附能力大大提高。麦饭石经热改性后，见图 7(b)，高温焙烧使麦饭石表面吸附水及填充在孔隙中的水部分脱除，疏通了孔道，使颗粒大小较为规则，孔道分布较均匀。经羟基铝柱撑改性后的麦饭石，见图 7(c)，颗粒平均粒度变小，层片变薄，轮廓外形更柔和，部分较大颗粒仍保留了较完整的层状结构和片状形态。经稀土镧改性的麦饭石表面性能最好，表面氧化物分布较均匀，没有结团现象出现，图 7(d)中均匀分布的小颗粒是经焙烧后生成的氧化镧，它是改性麦饭石中的活性组分，在吸附过程中起主要作用。

2.2.3 *改性麦饭石 X 射线衍射(XRD)表征* XRD 是了解麦饭石空间结构特征最为常用的手段，通过测定试验材料的层面间距，可进一步了解其吸附状态。麦饭石改性前后 XRD 图谱见图 8。在低 2θ 处，各麦饭石样品特征衍射峰一致，衍射峰尖且强，峰形较窄，说明麦饭石颗粒晶面生长有序度高，结晶良好，晶体结构较为完整。改性后麦饭石在 26.8°和 28.2°处特征峰位置没有变化，没有新发的晶相出现，这表明麦饭石经改性后没有破坏其骨架结构。同时，改性后麦饭石的杂质峰明显减少，特征峰强度明显减弱，峰形变得矮而弥散，这些变化均说明麦饭石在经改性后杂质含量减少，活性和胶体性能增强。

各麦饭石 XRD 图的 $d_{(001)}$面衍射峰的锐度和对称度都有所不同。酸活化、热改性、柱撑改性和稀土



(a) 酸活化　(b) 热改性

(c) 柱撑改性　(d) 稀土改性

图 7　改性前后麦饭石的 SEM 照片

Fig.7　SEM images of maifan stone before and after modification

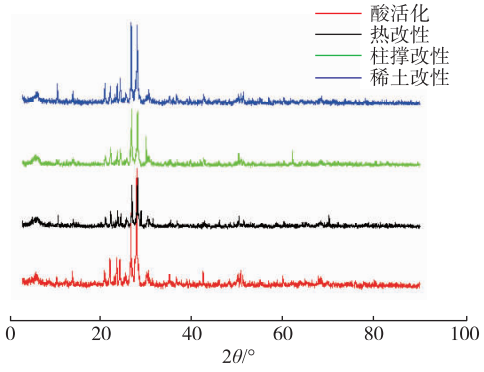


图 8　改性前后麦饭石的 XRD 图像

Fig. 8　XRD images of maifan stone before and after modification

改性麦饭石的 $d_{(001)}$分别为 1.468、1.467、1.532 nm 和 1.434 nm。热改性麦饭石特征峰 $d_{(001)}$值与酸活化麦饭石基本一致,表明经热改性后,麦饭石层间距基本未发生变化,主要的晶形结构未受破坏,说明选取的热改性温度较为适宜,未发生因温度过高导致麦饭石骨架坍塌，从而导致其吸附性能降低的现象。柱撑改性麦饭石的 $d_{(001)}$显著增加,这是由于羟基铝离子与麦饭石层间的可交换离子在范德华力和电性力的作用下发生交换,羟基铝离子聚合体进入到麦饭石层间，有效地增大了麦饭石的层间距。经稀土镧改性的麦饭石,没有明显的镧物种的特征衍射峰。这表明镧物种掺杂量较小,在麦饭石表面和孔道内没有超过其分散阈值,在高比表面积的麦饭石上具有自发单层分散的倾向,因此不能以晶态出现,而是呈无定形非晶体高度分散状态[31];同时,也可能是麦饭石晶体中 La^{3+}已经替代 Ti^{4+}进入到 TiO_2 晶格中,而这都表明了镧柱撑麦饭石复合成功。

3 结　语

以天然麦饭石为原料,采用热改性、柱撑改性、稀土改性处理麦饭石,其脱氮除磷性能均显著提升。稀土改性麦饭石脱氮除磷效果最佳,其次为柱撑改性麦饭石,热改性麦饭石脱氮除磷效果较差,但对比天然麦饭石其氨氮、总磷去除率也略有提高。

当麦饭石投加量为 15 g/L,pH 为 8，反应时间达到 60 min 后，改性麦饭石脱氮除磷过程基本完成,稀土改性麦饭石的氨氮和总磷去除率分别达到

89%和75%左右，溶液中残留氨氮浓度和总磷浓度达到地表水环境质量标准中的Ⅲ类和Ⅳ类；柱撑改性麦饭石氨氮和总磷去除率次之，达到80%和66%左右；热改性麦饭石对氨氮和总磷去除率则约为62%和30%。麦饭石改性后的表面变得粗糙疏松、开裂，孔道分布较均匀，小晶粒数量增加，大大增加了麦饭石的比表面积。XRD研究也表明，麦饭石在经改性后杂质含量减少，活性和胶体性能增强。

参考文献：

[1] Wang S B，Peng Y L. Natural zeolite as effective adsorbents in water and wastewater treatment [J]. **Chemical Engineering Journal**，2010，156(1)：11-24.

[2] Zhao Y，Zhang L Y，Ni F，et al. Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal [J]. **Desalination**，2011，273(2-3)：414-420.

[3] 姜霞，周小宁，丁明玉，等. 天然沸石及改性沸石去除低浓度氨氮的研究[J]. 环境科学研究，2008，21(5)：37-42.
JIANG Xia，ZHOU Xiaoning，DING Mingyu，et al. Study on low concentration ammonia nitrogen romoval by natural and modified zeolite[J]. **Research of Environmental Sciences**，2008，21(5)：37-42.(in Chinese)

[4] 张道芳，史利芳，许智华. 沸石泥炭合成材料及其脱氮除磷实验研究[J]. 能源研究与信息，2011(1)：1-6.
ZHANG Daofang，SHI Lifang，XU Zhihua. Study of a synthetic material from natural zeolite and peat and its ammonium nitrogen and phosphorus removal properties[J]. **Energy Research and Information**，2011(1)：1-6.(in Chinese)

[5] 陈国海，马永玉，蒋先军. 黏土矿物对污水中可溶态N、P的吸附研究[J]. 中国农学通报，2010(13)：349-353.
CHEN Guohai，MA Yongyu，JIANG Xianjun. Research about clay minerals on removal soluble nitrogen and phosphorus in polluted water[J]. **Chinese Agricultural Science Bulletin**，2010(13)：349-353.(in Chinese)

[6] 雷明婧，朱键，王平，等. 粘土矿物无机柱撑改性及其吸附研究进展[J]. 中南林业科技大学学报，2012(12)：67-71.
LEI Mingjing，ZHU Jian，WANG Ping，et al. Progress on inorganic pillared modification of clay mineral and its adsorptive property[J]. **Journal of Central South University of Forestry & Technology**，2012(12)：67-71.(in Chinese)

[7] 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(7)：1152-1158.
WANG Yu，CHEN Jianyu，LI Xiaoming，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(7)：1152-1158.(in Chinese)

[8] 张银凤，段宁，吴克明，等. 硅藻土-沸石复合吸附剂对水中磷的吸附性能研究[J]. 硅酸盐通报，2013(7)：1420-1426.
ZHANG Yinfeng，DUAN Ning，WU Keming，et al. Performance of diatomite-zeolite complex absorbent for phosphorus adsorption from aqueous solution[J]. **Bulletin of The Chinese Ceramic Society**，2013(7)：1420-1426.(in Chinese)

[9] 桑连海，黄薇，陈进，等. 膨胀蛭石对富营养化水体中氮、磷富集效果试验研究[J]. 长江科学院学报，2010(2)：7-10.
SHANG Lianhai，HUANG Wei，CHEN Jin，et al. Study on effect of Nand P in eutrophic water absorbed by vermiculite [J]. **Journal of Yangtze River Scientific Research Institute**，2010(2)：7-10.(in Chinese)

[10] 张林栋，李常飞，王先年. 改性海泡石除磷吸附动力学研究[J]. 化学工程，2010(2)：5-7.
ZHANG Lindong，LI Changfei，WANG Xiannian. Adsorption kinetics of modified sepiolite for removing phosphorus[J]. **Chemical Engineering**，2010(2)：5-7.(in Chinese)

[11] 于志新，逯子扬，赵晓红，等. 凹凸棒土改性及其在环境水处理中的应用研究[J]. 硅酸盐通报，2010(6)：1367-1372.
YU Zhixin，LU Ziyang，ZHAO Xiaohong，et al. Attapulgite modificaton and its application in environmental water treatment[J]. **Bulletin of The Chinese Ceramic Society**，2010(6)：1367-1372.(in Chinese)

[12] Qiu L P，Zhang S B，Wang G W，et al. Performances and nitrification properties of biological aerated filters with zeolite，ceramic particle and carbonate media[J]. **Bioresource Technology**，2010，101(19)：7245-7251.

[13] Ganrot Z，Dave G，Nilsson E. Recovery of N and P from human urine by freezing，struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon[J]. **Bioresource Technology**，2007，98(16)：3112-3121.

[14] 张传光，张乃明，于秀芳. 热改性斜发沸石对富营养化水体的脱氮除磷效果[J]. 环境工程学报，2013(5)：1665-1670.
ZHANG Chuanguang，ZHANG Naiming，YU Xiufang. Effect of denitrification and dephosphorization of thermal modified clinoptilolite for eutrophic water[J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**，2013(5)：1665-1670.(in Chinese)

[15] 段金明，方宏达，林锦美，等. 沸石吸附氨氮辅助鸟粪石法去除养猪废水营养物质[J]. 环境科学与技术，2011(12)：181-184.

DUAN Jinming,FANG Hongda,LIN Jinmei,et al. Nutrient removal from swine wastewater by struvite precipitation with ammonia adsorption on zeolite[J]. **Environmental Science & Technology**,2011(12):181-184.(in Chinese)

[16] Markou G. Using natural zeolite for ammonia sorption from wastewater and as nitrogen releaser for the cultivation of Arthrospira platensis[J]. **Bioresour Technol**,2014,155:373-378.

[17] Rahmani A R,Samadi M T,Ehsani H R. Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions [J]. **Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering**,2009,6(3):167-172.

[18] 王维清,冯启明,袁昌来. 一种新型的无机抗菌剂载体——麦饭石[J]. 中国矿业,2005,14(1):41-44.
WANG Weiqing,FENG Qiming,YUAN Changlai. A new inorganic antimicrobial carrier——Maifanshi [J]. **China Mining Magazine**,2005,14(1):41-44.(in Chinese)

[19] Larsen R B,Henderson I,Ihlen P M,et al. Distribution and petrogenetic behaviour of trace elements in granitic pegmatite quartz from South Norway[J]. **Contributions to Mineralogy and Petrology**,2004,147(5):615- 628.

[20] 吕景才,赵元凤,赵睿. 麦饭石对海水及水溶液中铜、锌、镉的吸附规律[J]. 中国水产科学,2000,7(1):87-90.
LU Jingcai,ZHAO Yuanfeng,ZHAO Rui. Absorption of copper,zinc and cadmium on MF (Granite) in sea water and aqueous solution[J]. **Journal of Fishery Sciences of China**,2000,7(1):87-90.(in Chinese)

[21] 李娟,张盼月,高英,等. 麦饭石的理化性能及其在水质优化中的应用[J]. 环境科学与技术,2008,31(10):63-66.
LI Juan,ZHANG Panyue,GAO Ying,et al. Overview of Maifanshi:Its physi-chemical properties and nutritious function in drinking water[J]. **Environmental Science and Technology**,2008,31(10):63-66.(in Chinese)

[22] 林辉. 平海麦饭石的改性试验研究[J]. 福州大学学报,2004,32(5):588-590.
LIN Hui. Study of the modification of maifan stone from Pinghai,Fujian[J]. **Journal of Fuzhou University**,2004,32(5):588-590.(in Chinese)

[23] 近藤精一,石川达雄,安部郁夫. 吸附科学[M]. 北京:化学工业出版社,2006.

[24] 符瞰,夏启斌,李忠,等. 麦饭石吸附氨氮应用研究[J]. 工业安全与环保,2011,37(4):3-5.
FU Kan,XIA Qibin,LI Zhong,et al. Research of ammonia adsorption with maifan stone [J]. **Industrial Safety and Environmental Protection**,2011,37(4):3-5.(in Chinese)

[25] Ratanatamskul C,Chiemchaisri C,Yamarnoto K. The use of a zeolite-iron column for residual ammonia and phosphorus removal in the effluent from a membrane process as an on-sites small-scale domestic wastewater treatment [J]. **Water Science and Technology**,1995,31(9):145-152.

[26] Leyva-Ramos R,Monsivais-Rocha J E,Aragon-Pina A,et al. Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite[J]. **Journal of Environmental Management**,2010,91(12):2662-2668.

[27] 聂锦旭,肖贤明,刘立凡. 改性膨润土吸附废水中氨氮的试验研究[J]. 非金属矿,2006,19(1):43-45.
NIE Jinxu,XIAO Xianming,LIU Lifan. Research on adsorption of ammonia nitrogen from water by modified bentonite [J]. **Non-metallic Mines**,2006,19(1):43-45.(in Chinese)

[28] 汪慧贞,王绍贵. 以磷酸钙盐形式从污水厂回收磷研究[J]. 中国给水排水,2006,22(9):93-96.
WANG Huizhen,WANG Shaogui. Study on phosphorus recovery by calcium phosphate precipitation from wastewater treatment plant[J]. **China Water & Wastewater**,2006,22(9):93-96.(in Chinese)

[29] Kasama T,Watanabe Y,Yamada H,et al. Sorption of phosphates on Al-pillared smectites and mica at acidic to neutral pH[J]. **Applied Clay Science**,2004,25(3-4):167-177.

[30] 丁文明,黄霞,张力平. 水合氧化镧吸附除磷研究[J]. 环境科学,2003,9(5):63.
DING Wenming,HUANG Xia,ZHANG Liping. Removal of phosphorus from aqueous solution by lanthanum hydrate [J]. **Environmental Science**,2003,9(5):63.(in Chinese)

[31] 方玉堂,郭敬花,李大艳. 稀土改性分子筛的表征与性能[J]. 化工学报,2011(6):1581-1586.
FANG Yutang,GUO Jinghua,LI Dayan. Characterization and performance of rare-earth modified molecular sieve [J]. **CIESC Journal**,2011(6):1581-1586.(in Chinese)