

基于氮磷废水处理的沸石多孔吸附材料制备

林 海^{1,2}, 安梦宇¹, 董颖博^{1,2}, 李 冰^{1,2}, 贺银海¹

(1. 北京科技大学 能源与环境工程学院, 北京 100083; 2. 工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 以改性沸石粉体为原料, 采用添加黏结剂和造孔剂方法制备多孔颗粒沸石, 重点研究了黏结剂种类、用量、造孔剂种类和用量, 水添加量等对颗粒沸石散失率及吸附氨氮、磷酸盐性能的影响。结果表明: 聚乙烯醇(PVA)黏结效果优于水泥和羧甲基纤维素钠(CMC), 造孔剂碳酸氢钠相比较活性炭效果更佳。扫描电镜(SEM)结果发现添加碳酸氢钠后, 颗粒沸石孔径增大, 孔隙结构得到明显改善。在改性沸石粉体中添加 1.2% PVA、4% 碳酸氢钠、40% 水制备所得颗粒型沸石散失率为 0, 且具有较高氮磷吸附性能, 对水中氨氮、磷酸盐的去除率高达 88.55% 和 83.11%。吸附动力学实验表明, 多孔颗粒型沸石对氮磷的吸附更加符合拟二级动力学模型。

关键词: 沸石粉体; 吸附; 氮磷; 多孔吸附材料

中图分类号: X703

文献标志码: A

(SEM) and the results showed that the pore diameter and pore structure of the zeolite particles were significantly improved after adding sodium bicarbonate. The loss efficiency of porous zeolite particles at 0 was made by adding in the modified zeolite powder 1.2% PVA, 4% sodium bicarbonate, 40% water. The results showed a high adsorption of nitrogen and phosphorus, and the removal efficiency of nitrogen and that of the phosphorus in wastewater were 88.55% and 83.11% respectively. The adsorption kinetic of nitrogen, phosphorus on porous zeolite particles was following the pseudo-second-order.

Key words: zeolite powder; adsorption; nitrogen and phosphorus; porous adsorption material

Preparation of Zeolite Porous Adsorption Material Based on Nitrogen and Phosphorus Wastewater Treatment

LIN Hai^{1,2}, AN Mengyu¹, DONG Yingbo^{1,2}, LI Bing^{1,2}, HE Yinhai¹

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Beijing Key Laboratory on Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, Beijing 100083, China)

Abstract: Porous zeolite particles were prepared by adding adhesive and pore former with modified zeolite powder as raw material. The type and addition of adhesive, type and addition of pore-forming agent, water addition on the loss efficiency of the zeolite particle and the effect of the adsorption of nitrogen and phosphorus were focused on. The results show that polyvinyl alcohol (PVA) was better than cement and sodium carboxymethyl cellulose. The effect of sodium bicarbonate was better than that of activated carbon, and the micro-morphology of the porous zeolite particles were observed by scanning electron microscopy

随着中国经济的发展, 我国水资源遭受到大量含氮磷的生活污水和工业废水的污染。过量的氮和磷会使水体富营养化, 进而引起水体藻类大量繁殖生长、透明度下降、溶解氧降低, 最终导致水质恶化、鱼类及其他生物死亡。氮磷废水的大量排放不仅会对水环境造成污染、破坏生态平衡, 甚至会严重威胁人类健康^[1-5]。水中氮和磷分别以游离氨(NH₃)、铵盐(NH₄⁺)和磷酸盐的形式存在, 对于废水中氮磷去除方法主要有生物法、化学沉淀法、空气吹脱法和吸附法^[6-9]。吸附法具有去除效率高、操作简单、经济适用等优点, 并且吸附剂在使用后还可通过解吸过程再次利用^[10-11]。吸附法的基本原理是使用多孔性固体材料作为吸附剂, 去除污染物。吸附剂的种类和性质是吸附效果的重要影响因素之一, 常用的吸附剂包括活性炭、沸石和高岭土等, 在众多吸附剂中, 沸石具有吸附能力强, 储量丰富, 价格低廉等优点, 被广泛应用于废水处理中, 而且改性后的沸石吸附剂对氮和磷的吸附能力显著提高^[11-13], 由于沸石为粉体状, 材料粒度细遇水易散粉化容易流失导致反应

收稿日期: 2018-03-20

基金项目: 国家水体污染与控制重大专项课题(2017ZX07101-004-002)

第一作者: 林 海(1966—), 男, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为工业污水污染控制与回用、重金属污染防治与生态修复、环境微生物菌种开发与应用、环境功能材料开发与应用。E-mail: linhai@ces.ustb.edu.cn.

器堵塞,这些缺陷使得沸石在废水处理中的应用受到限制,在这个问题上,国内外学者做了大量研究,并且取得了较大的进展.例如,朱建等^[14]向粒径为 2.4 μm 的硅藻土中添加黏结剂、造孔剂,通过搅拌造粒制备出的多孔吸附材料比硅藻原土对废水中 Pb^{2+} 离子的去除率提高了 78.0%; Bowden-Green^[15]等以粒径为 100~500 μm 的生物炭粉体为原料,采用羟丙基甲基纤维素结合剂溶液对生物炭进行湿鼓造粒,创造了一种更易于控制处理和有效应用于土壤的球形颗粒.张秀英^[16]等以粒径为 1.46 nm 的天然丝光沸石为原料,添加煤粉、膨润土搅拌造粒,测试到其散失率较低,对阳离子艳红的吸附性能良好.

研究前期已开发出脱氮除磷效果好的沸石粉体材料,如江乐勇、刘泉利^[13,17]等人经过盐热、镧热改性后沸石粉体对 pH 为 6 的废水中氮磷的去除率达到 97% 和 99%. 但由于其粒度较细,在实际应用中受到限制.本文在江乐勇、刘泉利^[13,17]等人研究结果的基础上,以经过盐热、镧热改性后沸石粉体为主要原料,研究不同种类黏结剂和造孔剂对制备沸石基多孔颗粒型吸附材料的散失率、孔隙率以及氮磷吸附性能的影响,采用静态吸附试验研究了改性沸石多孔颗粒的吸附机制,以期多孔颗粒型沸石吸附材料的制备及其在污水中去除氮磷的工程应用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 材料

选用河北宣化县洁坤沸石新技术加工有限公司提供的斜发沸石粉体为原料,沸石粉体化学成分为: SiO_2 68.60%、 Al_2O_3 12.43%、 CaO 2.57%; 西陇化工有限公司提供的聚乙烯醇(PVA-124)、碳酸氢钠和活性炭;味之源食品添加剂有限公司提供的羧甲基纤维素钠(CMC);飞九家装建材公司提供的水泥.

1.2 造粒和造孔

试验采用药剂造粒和机械设备造粒相结合的方式,将盐热-镧热改性沸石粉体分别与 PVA、CMC、水泥一定比例混合均匀,加入适量的水,最后分别加入一定比例的造孔剂(碳酸氢钠、活性炭)混合均匀,置于成球机中制成 3~4 mm 大小的沸石颗粒,然后置于 105 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中烘干 2 h,最后放入 200 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中焙烧 2 h.

1.3 静态吸附

使用氯化铵配制氨氮浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、磷酸

二氢钾配制磷浓度为 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的废水 200 mL 置于 250 mL 锥形瓶中, pH 调至 6 左右,向其加入 1.2 g 多孔颗粒沸石,室温下,将锥形瓶置于空气振荡器中以 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度震荡 4 h 后静置,取上清液,用国标法测定水样的吸光度,由标准曲线计算出溶液中剩余氮磷浓度. 氨氮磷吸附量计算如下:

$$q = \frac{C_0 - C_1}{M} \times V \quad (1)$$

式中: q 表示氨氮(磷)吸附容量; C_0 表示初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_1 表示吸附平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; M 表示投加多孔颗粒沸石的量, g; V 表示溶液体积, L.

1.4 测试及表征

将 200 mL 去离子水加入 250 mL 锥形瓶中,加入质量为 M_0 的吸附颗粒. 在全温(25 $^{\circ}\text{C}$)振荡培养箱中以 200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度振荡 4 h,过滤后将吸附颗粒在 105 $^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥至恒重,过 16 目筛子(筛 1.2 mm),筛上产品称重,记为 M_1 . 计算散失率 P 如下:

$$P = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

试验过程中溶液中氨氮含量的测试采用钠氏试剂分光光度法测定. 磷的测试采用钼酸盐分光光度法测定.

采用 LEO-1450 型号扫描电镜(SEM)观察多孔颗粒沸石的微观形貌.

采用阿基米德悬水重法(Archimedes 法)^[18]测定多孔颗粒沸石的显气孔率和体积密度.

2 结果与讨论

2.1 黏结剂种类、添加量和水的添加量对颗粒沸石散失率的影响

沸石粉体材料自身黏结能力不强,团聚能力较弱,试验中分别对沸石粉体中添加 PVA、水泥和 CMC 三种黏结剂提高其团聚强度. 各黏结剂添加量是指其用量占沸石粉体质量的百分比,水的添加量是指沸石粉体造粒时水的用量占沸石粉体质量的百分比. 试验结果如图 1 所示,颗粒散失率随黏结剂添加量升高显著降低,当 PVA、水泥和 CMC 添加量分别为 1%、100% 和 10% 时,颗粒散失率为 0. 结果表明,由于高黏结剂浓度会增加粉末混合物的黏度,粉末更容易团聚^[19],因此颗粒沸石的散失率越低. 图 2 为 PVA、水泥和 CMC 黏结剂添加量分别为 1%、100% 和 10% 条件下,水的添加量和颗粒散失率的关系图,当水的添加量分别为 35%、40% 和 50% 时,

PVA、水泥和 CMC 制备的沸石颗粒散失率为 0。上述结果表明,相对于水泥与 CMC 黏结剂,PVA 黏结剂对沸石颗粒散失率的影响效显著,并且用量低,对沸石颗粒物理影响小。表 1 为 PVA 添加量为 1%,水的添加量为 35%时,不同尺寸的沸石粒径对应的颗粒散失率,当沸石粒径在 100 目以上时,颗粒散失率为 2.6%,而 100 目以下时,散失率为 0,说明沸石粉体粒度越细,造出的颗粒散失率越低。综合上述结果可知,制备颗粒沸石较为合适的工艺为:沸石粉体粒度 100 目以下,加入 1%的 PVA 黏结剂和 35%的水。初步分析认为合适的水的添加量可以充分均匀溶解 PVA 黏结剂并且在粉体颗粒与颗粒之间形成均匀浓度的 PVA 溶液液桥,粉体颗粒在液桥产生的结合力的作用下团聚凝结成粒,加热干燥后,这些颗粒之间的液桥会晶化或者固结成连接颗粒之间的固桥。当加入的水过多时,颗粒之间的间距变大,同时,液体的表面张力过大会破坏液桥结合力,这些都会使颗粒难以团聚;加水过少时,无法使 PVA 溶液在粉体中扩散均匀,颗粒与颗粒之间不能形成液桥,也

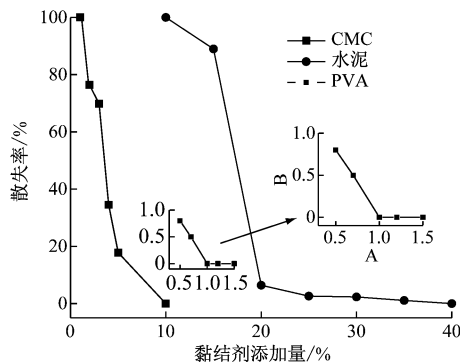


图 1 三种黏结剂添加量对所制备颗粒沸石散失率的影响
Fig.1 The effect of different water addition on the loss efficiency of zeolite particles produced by three different adhesives

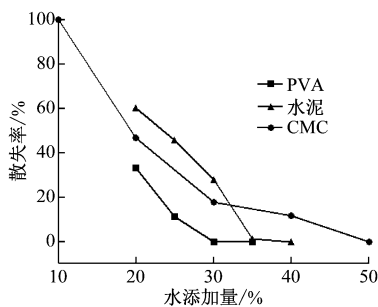


图 2 三种黏结剂造粒水添加量对所制备的颗粒沸石的散失率的影响
Fig.2 The effect of different water addition on the loss efficiency of zeolite particle prepared by three different adhesives

表 1 不同粒径对制备的颗粒沸石的散失率的影响

Tab.1 The effect of particle size on the loss efficiency of zeolite particle

粒径/目	+100	-100~ +150	-150~ +200	-200~ +400
散失率/%	2.6	0	0	0

会导致颗粒难以团聚。另外,粒径越小,粉体越容易团聚在一起^[20],这是由于颗粒粒径越小,单位面积内存在的颗粒越多,颗粒与颗粒之间的液桥或者固桥也就越多,大量的液桥和固桥产生的作用力使颗粒更紧密地团聚。

2.2 造孔剂对多孔颗粒沸石的性能研究

2.2.1 造孔剂种类和添加量对多孔颗粒沸石吸附性能的影响

在造粒过程中,黏结剂使大量粉体团聚成球,造成颗粒内部粉体堆积状态,不利于氮磷在吸附过程中的扩散传质,在材料中添加造孔剂,使颗粒内部产生气孔^[21]可以有效改善这个问题,但是造孔剂产生的气孔势必会对颗粒散失率产生不利的影响,且发现沿用 1%PVA 和 35%水、添加造孔剂碳酸氢钠制备所得颗粒的散失率为 2.2%,因此,实验中为了保证颗粒散失率为 0,对上述造粒工艺进行了优化,加入 1.2%PVA 和 40%水,试验中分别选取碳酸氢钠和活性炭为造孔剂,在相同的工艺条件下(加热至 200℃)分别研究了两种造孔剂的添加量对沸石粉体颗粒吸附性能和散失率的影响。

如图 3 所示,随着碳酸氢钠添加量的增加,沸石颗粒的脱氮除磷率呈先增高后降低的趋势,与脱氮率相比,除磷率变化趋势很小。碳酸氢钠添加量为 4%时,沸石颗粒脱氮除磷率较好,分别为 88.55%和 83.11%,与未添加造孔剂的沸石颗粒相比,脱氮除磷率分别提高了 14.88%和 12.56%。

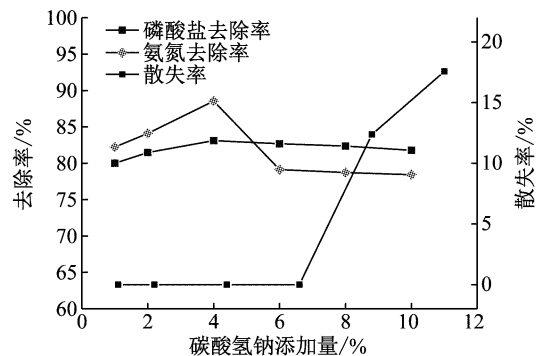


图 3 不同碳酸氢钠添加量的多孔颗粒沸石的散失率和对氮磷去除率的影响

Fig.3 The removal efficiency of nitrogen and phosphorus and the loss efficiency of zeolite particles with different NaHCO_3 addition

由图 4 可知,随着活性炭含量增加沸石颗粒的脱氮除磷性能同样出现先升高后降低的趋势,当活性炭添加量为 6%,脱氮除磷率较好分别为 80.15% 和 72.50%,而此时颗粒散失率高达 16.7%。

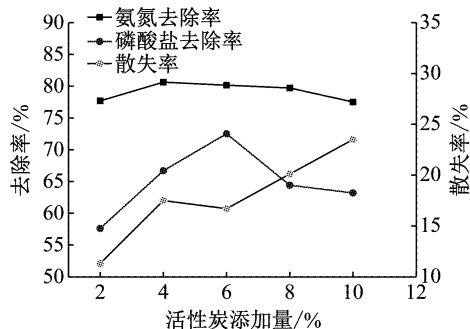


图 4 不同活性炭添加量颗粒沸石对散失率和氮磷去除的影响
Fig.4 The removal efficiency of nitrogen and phosphorus and the loss efficiency of zeolite particles with different Activated carbon addition

综上所述,与添加活性炭的沸石颗粒相比,添加碳酸氢钠造孔剂的沸石颗粒在脱氮除磷率方面具有更好的性能,活性炭造孔剂的添加严重影响沸石颗粒的散失率.可得,后续试验选取碳酸氢钠为造孔剂来制备所需多孔沸石颗粒。

2.2.2 碳酸氢钠添加量对多孔颗粒沸石显气孔率及体积密度的影响

碳酸氢钠添加量对多孔颗粒沸石显气孔率以及体积密度的影响如图 5 所示,结果表明,碳酸氢钠添加量对颗粒沸石显气孔率和体积密度有较大影响,随着碳酸氢钠添加量增多,多孔颗粒沸石气孔率显著升高,体积密度逐渐降低.这是因为碳酸氢钠的添加在一定程度上能消除沸石粉体的堆积状态,使得粉体颗粒之间相互接触的面积变大,孔隙增多,显气孔率升高^[14],同时,多孔颗粒沸石烧制过程中碳酸氢钠会发生如下反应:



反应中的生成产物 CO_2 气体逸出、 H_2O 蒸发,也会提高孔隙率,大量微孔的出现使得颗粒比表面积增大,因此沸石颗粒的脱氮除磷率明显提高.但过量的碳酸氢钠会产生大量气体和水分,使沸石粉体原有结构孔道之间相互连通,导致孔径增大,亦导致了颗粒沸石内部产生较多较大孔径的孔洞,孔隙结构遭到破坏,比表面积下降,吸附性能有所下降,而较高的气孔率和较低的体积密度会使多孔颗粒沸石颗粒散失率升高^[22]. 综上,在多孔颗粒沸石的制备过程中,保证颗粒脱氮除磷率及散失率的条件下,碳

酸氢钠的添加量是一个关键的问题,综合 2.2.1 以及图 5 的试验数据,分析认为碳酸氢钠添加量为 4% 较为合适,此时颗粒沸石的气孔率为 49.10%,体积密度为 $1.028 \text{ g} \cdot \text{cc}^{-1}$,脱氮除磷率分别为 88.55%、83.11% 散失率为 0。

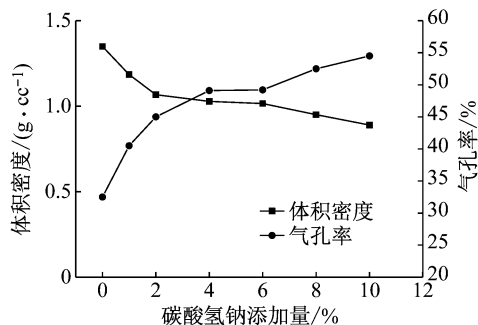


图 5 不同碳酸氢钠添加量对多孔颗粒沸石的体积密度和气孔率的影响
Fig.5 The bulk density and porosity of zeolite particles with different NaHCO_3 additions

表 2 为改性沸石粉体、1.2%PVA 制备的颗粒沸石、1.2%PVA+4%碳酸氢钠制备的多孔颗粒沸石所对应的氮磷吸附及散失率数据。

表 2 不同状态下沸石去除氮磷效果及散失率差异

Tab.2 The removal efficiency of nitrogen and phosphorus and loss efficiency of zeolite in different state

成品	改性沸石粉体	PVA 用量 1.2% 制备的颗粒沸石	PVA 用量 1.2%+碳酸氢钠用量 4%制备的多孔颗粒沸石
脱氮率/%	97	73.6	88.55
除磷率/%	99	70.5	83.11
散失率/%	100	0	0

2.2.3 SEM 分析

不同碳酸氢钠添加量制备的多孔颗粒沸石的断裂表面形貌如图 6 所示,从图中可以清晰观察到单个孔洞,孔洞是由于气体的释放形成的^[23],对比发现无碳酸氢钠添加的颗粒断面(图 6a),4%碳酸氢钠添加量的沸石颗粒断面(图 6b),颗粒内部出现大量微孔,孔隙结构得到明显改善,10%添加量的多孔颗粒沸石断面(图 6c)所形成的孔洞比其他两个要大,这是因为过多碳酸氢钠受热被分解成大量 CO_2 和 H_2O 水蒸气的造成的. 4%添加量的颗粒断面明显要比 10%添加量的颗粒断面更加致密。

2.3 多孔颗粒沸石的吸附动力学及机制

图 7a 和图 7b 分别为不同吸附时间条件下,多孔颗粒沸石对氮磷吸附量的曲线. 在 0~2 h 为快速吸附阶段,多孔颗粒沸石快速对氮磷进行吸附,氨氮

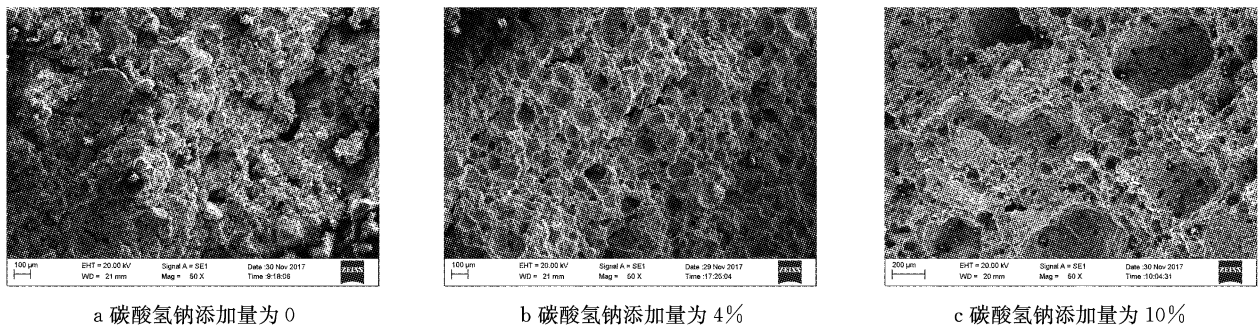


图 6 碳酸氢钠添加量不同时沸石 SEM 图

Fig.6 SEM images of zeolite particle with different NaHCO_3 addition

吸附量为 81.9%，磷酸盐的吸附量为 80%，颗粒沸石表面大部分活性位点瞬时被占用，发生表面吸附，活化沸石的细粒度和其表面阳离子的高度分散性也使得吸附速率加快^[24]，沸石与氮磷的接触面积提高，有利于氮磷从溶液中扩散至活性位点。2~12 h 吸附速率逐渐变慢直至吸附平衡，当颗粒外表面达到饱和，表面吸附位点会减少，氮磷开始逐渐进入颗粒内部的活性位点，吸附速度开始变得缓慢^[25]，待到内部吸附饱和，到达吸附平衡点，吸附过程从表面逐步进入颗粒内部，直至吸附完成。此时氮的剩余浓度约为 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，磷的剩余浓度约为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 8 为 ICP 测定的多孔颗粒沸石从表层到芯部对磷吸附量情况，如图所示对磷的吸附量从表面至芯部逐渐降低的。

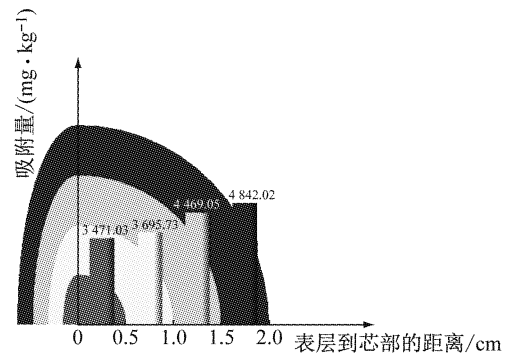


图 8 颗粒型沸石从外表面到内部对磷的吸附情况

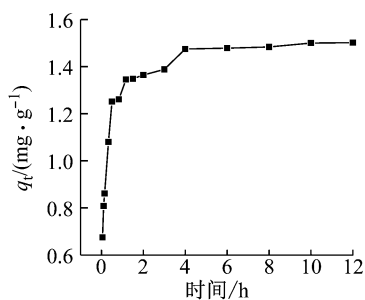
Fig.8 The adsorption of phosphorus by porous zeolite particle from the outer surface to the interior

液固吸附体系中，拟一级动力学方程和拟二级动力学方程常被用来描述吸附动力学过程^[26]，图 9 为多孔颗粒沸石对氮磷吸附的线性拟合，表 3 为拟合曲线数值，氨氮拟一级动力学和拟二级动力学拟合数值 R^2 分别为 0.935 和 0.999，二级动力学平衡吸附量为 $1.500 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，接近于计算值 $1.501 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。磷酸盐动力学拟合数值分别为 0.932 和 0.995，二级动力学平衡吸附量为 $0.808 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，接近于计算值为 $0.795 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，说明拟二级动力学模型能更好地描述沸石颗粒对氮磷的吸附动力学属性，同时说明多孔颗粒沸石对氮磷的吸附主要是化学吸附，

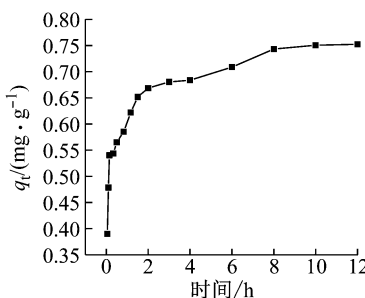
表 3 动力学方程的拟合参数和相关系数

Tab.3 Kinetic parameters for nitrogen and phosphate sorption onto zeolite particles

Q_e, exp	准一级动力学模型				准二级动力学模型		
	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \times t$				$t/Q_t = 1/(k_2 \times Q_e^2) + t/Q_e$		
	Q_e^{cal}	k_1^{cal}	R^2		Q_e^{cal}	k_2^{cal}	R^2
N	1.500	0.520	0.588	0.935	1.501	0.765	0.999
P	0.808	0.316	0.188	0.932	0.795	0.727	0.995



a 对多孔颗粒沸石去除氮的影响



b 对多孔颗粒沸石去除磷的影响

图 7 吸附时间对多孔颗粒沸石去除氮磷的影响

Fig.7 Effect of adsorption time on the removal of nitrogen and phosphorus by porous zeolite particle

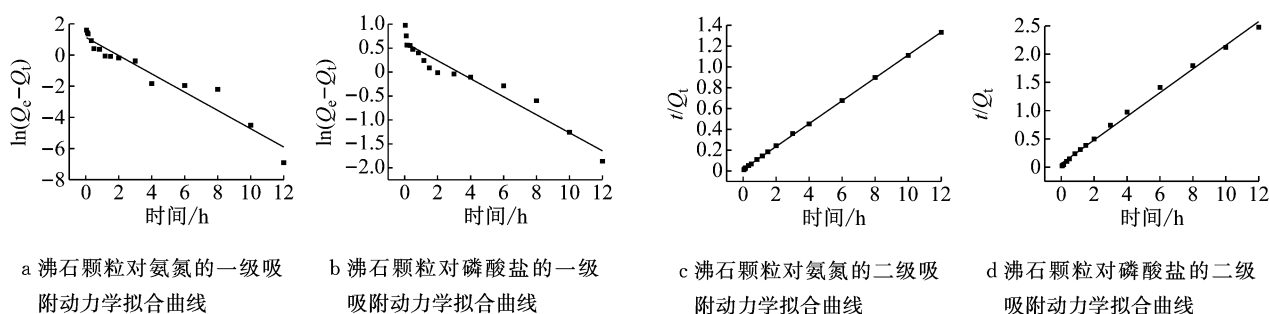


图 9 颗粒沸石对氮磷的吸附动力学拟合曲线

Fig.9 Adsorption kinetics curve of zeolite on nitrogen and phosphorus

氨氮的去除主要为离子交换反应,色散力和静电引力是小部分因素;负载在沸石上镧的多核羟基化合物与 HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- 发生络合反应有效去除了磷酸盐。吸附动力学拟合方程同时符合 Rodrigues^[27] 和 Zhang 等^[28] 的研究结果。

$Q_{e, \text{exp}}$ 为试验得出的平衡吸附能力 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 初始氨氮浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 初始磷酸盐浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $Q_{e, \text{cal}}^1$ 为拟一级动力学方程计算得出平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为拟一级动力学吸附速率常数; $Q_{e, \text{cal}}^2$ 为拟二级动力学方程计算得出平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_2 为二级动力学吸附速率常数 ($10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。

3 结 论

(1) 以改性沸石为原料, 分别以聚乙烯醇 (PVA)、水泥、羧甲基纤维素钠 (CMC) 黏结剂, 制备颗粒型沸石, 结果表明, 选用 PVA 为黏结剂, 用量 1%, 水添加量为 35% 时, 制备的颗粒沸石散失率为 0。

(2) 在颗粒型沸石散失率为 0 的基础上, 分别制备了黏结剂 PVA 和造孔剂活性炭, PVA 和造孔剂碳酸氢钠两组工艺组合的多孔颗粒型沸石, 结果表明选用黏结剂 PVA 和造孔剂碳酸氢钠组合制备的多孔颗粒型沸石吸附性能较好, 脱氮除磷率分别达到 88.55% 和 83.11%, 且散失率为 0, 其制备条件为: PVA 用量 1.2%, 水添加量为 40%, 碳酸氢钠用量 4%, 烧制温度 200°C 。

(3) SEM 图像表明通过添加造孔剂颗粒沸石的孔道结构明显得到改善, 静态吸附试验验证了制备的多孔颗粒沸石吸附性能良好, 可操作性强。动力学试验表明, 多孔颗粒沸石对氮磷的吸附更加符合拟二级动力学模型。

参考文献:

- [1] AWUAL M R, JYO A, IHARA T, *et al.* Enhanced trace phosphate removal from water by zirconium (IV) loaded fibrous adsorbent[J]. *Water Research*, 2011, 45: 4592.
- [2] LI R, WANG J J, ZHEN B, *et al.* Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 559: 121.
- [3] LURLING M, WAAJEN G, van OOSTERHOUT F. Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication [J]. *Water Research*, 2014, 54: 78.
- [4] HUANG W, LI D, LIU Z, *et al.* Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of $\text{La}(\text{OH})_3$ -modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 191.
- [5] KOILRAJ P, SASAKI K. Selective removal of phosphate using La-porous carbon composites from aqueous solutions: Batch and column studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 1059.
- [6] DU X, HAN Q, LI J, *et al.* The behavior of phosphate adsorption and its reactions on the surfaces of Fe-Mn oxide adsorbent[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 76: 167.
- [7] YE Y, HUOH N, GUO W, *et al.* Insight into biological phosphate recovery from sewage[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 874.
- [8] YANG S, JIN P, WANG X, *et al.* Phosphate recovery through adsorption assisted precipitation using novel precipitation material developed from building waste: behavior and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 246.
- [9] MITROGIANNIS D, PSYCHOYOU M, BAZIOTIS I, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treated natural clinoptilolite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 510.
- [10] HUO H, LIN H, DONG Y, *et al.* Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229: 292.

- [11] HE Y, LIN H, DONG Y, *et al.* Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 995.
- [12] WANG S, PENG Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156: 11.
- [13] 刘泉利. 氧化铜改性硅酸盐矿物的表征及其除磷机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
LIU Q L. Study on characterization of lanthanum(III) oxide modified silicate minerals and mechanism for phosphorus removal [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017.
- [14] 朱健, 王韬远, 王平, 等. 硅藻土基多孔吸附填料的制备及其对 Pb^{2+} 的吸附[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(12): 2205.
ZHU Jian, WANG Taoyuan, WANG Ping, *et al.* Preparation of diatomite-based porous adsorption filler and adsorption on Pb^{2+} [J]. *China Environmental Science*, 2012, 32(12): 2205.
- [15] BOWDEN-Green B, BRIENS L. An investigation of drum granulation of biochar powder[J]. *Powder Technology*, 2016, 288: 249.
- [16] 张秀英. 沸石颗粒吸附剂的制备及性能研究[J]. *金属矿山*, 2009, 401(11): 154.
ZHANG X Y. Research on the preparation and property of zeolite granular adsorbent [J]. *Metal Mine*, 2009, 401(11): 154.
- [17] 林海, 江乐勇, 赵志英, 等. 市政污水厂二级出水深度脱氮除磷吸附材料[J]. *北京科技大学学报*, 2009, 31(5): 551.
LIN H, JIANG L Y, ZHAO Z Y, *et al.* Adsorption materials of nitrate and phosphate removal in secondary effluent advanced treatment[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2009, 31(5): 551.
- [18] 朱海玲, 陈沙鸥, 李达, 等. 测定陶瓷材料密度及其气孔率的方法[J]. *理化检验(物理分册)*, 2006, 42(6): 289.
ZHU Hailing, CHENG Shaou, LI Da, *et al.* Measuring method for the density and the pore ratio of ceramic materials[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A (Physical Testing)*, 2006, 42(6): 289.
- [19] DHENGE R M, WASHINO K, CARTWRIGHT J J, *et al.* Twin screw granulation using conveying screws: effects of viscosity of granulation liquids and flow of powders [J]. *Powder Technology*, 2013, 238: 77.
- [20] 扈玫瑰. 微细球形 TiO_2 可控制备过程及其动力学研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
HU Meilong. Study on controllable preparation and kinetics of micro spherical titania[D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [21] OBRADOVIC N, FILIPOVIC S, MARKOVIC S, *et al.* Influence of different pore-forming agents on wollastonite microstructures and adsorption capacities [J]. *Chongqing: Ceramics International*, 2017, 43(10): 7461.
- [22] ZOU J L, XU G R, LI G B. Ceramsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by Fe_2O_3 , CaO , and MgO [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/3): 995.
- [23] QIN J, CUI C, CUI X, *et al.* Preparation and characterization of ceramsite from lime mud and coal fly ash[J]. *Construction & Building Materials*, 2015, 95: 10.
- [24] KOILRAJ P, SASAKI K. Selective removal of phosphate using La-porous carbon composites from aqueous solutions: batch and column studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 1059.
- [25] CHEN N, FENG C, ZHANG Z, *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(5): 783.
- [26] 修瑞瑞, 何世颖, 宋海亮, 等. 改性硅藻土负载纳米零价铁去除水中硝酸盐氮[J]. *化工学报*, 2016, 67(9): 3888.
XIU R R, HE S Y, SONG H L *et al.* Removal of nitrate nitrogen by nanoscale zero-valent iron supported on modified diatomite[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2016, 67(9): 3888.
- [27] RODRIGUES L A, Da SILVA MLCP. Thermodynamic and kinetic investigations of phosphate adsorption onto hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method[J]. *Desalination*, 2010, 263(1/3): 29.
- [28] ZHANG J, SHEN Z, SHEN W, *et al.* Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum (III) doped mesoporous silicates material[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(4): 507.