

废水吸附法除磷的研究进展

丁文明 黄霞

(清华大学环境科学与工程系,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100084)

摘要 本文叙述了利用吸附原理进行废水除磷的研究进展。吸附法除磷的研究主要表现在吸附材料的研究方面,基于应用场合的差异,包括廉价的天然材料、工业废渣及其改性物、传统的活性氧化铝及其改性物、其他多孔物质及人工合成的高效吸附剂等。人工合成高效吸附剂由于磷吸附容量大,其相关研究成为近年来的重要发展方向。

关键词 废水处理 除磷 吸附剂 吸附

Progress of studies on phosphorus removal from wastewater by adsorbents

Ding Wenming Huang Xia

(ESPC State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract This is a review of the progress and current studies of phosphorus removal from wastewater by adsorption. The studies of phosphorus removal by adsorption are mainly focused on development of adsorbents, including cheap natural materials or industry solid wastes and their modification, traditional activated alumina and its modification, other porous materials and synthesized adsorbents according to their different applied situations. For the reason of higher adsorption capacity, study on the synthesized adsorbents has been paid a high attention recently.

Key words wastewater treatment; phosphorus removal; adsorbent; adsorption

1 前言

水体的富营养化造成水中藻类大量繁殖,溶解氧锐减,严重破坏了水体生态环境,威胁水生生物的生存和人类健康。富营养化污染已成为目前世界各国所共同面临的重大环境问题。富营养化污染的主要原因是由于排入水体的氮、磷等营养物质过多所致。研究表明,多数富营养化水体中的控制因素为磷^[1],因此,废水除磷对防治水体富营养化尤为重要。

通常使用的除磷方法主要包括化学法和生物法。生物法除磷是基于噬磷菌在好氧及厌氧条件下,摄取及释放磷的原理,通过好氧-厌氧的交替运行来实现除磷。生物法除磷工艺自20世纪70年代以来得到快速发展,其对原有废水生化处理设备的合理利用(不需要大量额外的设备投资),并可同时完成对有机物的去除,较低的运行费用等优点得到一致的认同。该方法在合适的条件下,可以去除废水中高达90%的磷。但是一般来说,生物法除磷工艺运行稳定性较差,运行操作严格,受废水的温度、

酸碱度等影响大,对废水中有机物浓度(BOD)依赖性很强,当废水中有机物含量较低,或磷含量超过10 mg/L时,出水很难满足磷的排放标准^[2],因此,往往需要对出水进行二次除磷处理。

化学法除磷主要指应用铁盐、铝盐和石灰等产生的金属离子与磷酸根生成难溶磷酸盐沉淀物的方法来去除废水中的磷。该法工艺简单,运行可靠,并且能达到较高的出水总磷要求。但是该过程是沉淀-溶解平衡反应。一方面,废水中的碱度造成部分金属氢氧化物沉淀,消耗一部分药品量;另一方面,为达到较低的磷离子浓度,必须保持废水中较高的金属离子浓度。由于微小沉淀颗粒准平衡现象(pseudo-equilibrium),造成表观溶度积大大高于真实溶度积,为了达到磷酸盐沉淀的形成条件,需要投加的金属离子沉淀剂浓度往往大于正常溶度积1—2个数量级,因此,药剂费用较高;由此造成残留金属离子浓度(如铁离子)也较高,使出水色度增加,超标的金属离子浓度可能还会对生物产生慢性毒害作用;化学沉淀产生的化学污泥含水量大,脱水困难,难以处理,容易产生二次污染^[3]。

以上两种方法各有优缺点,且均不能进行磷回收。而吸附法除磷从一定程度上弥补了以上方法的不足。吸附法作为一种从低浓度溶液中去特定溶质的高效低耗方法,特别适用于废水中有害物质的去除。利用吸附-解吸方法,可达到消除磷污染和回收磷资源的双重目的。利用吸附剂提供的大比表面积,通过磷在吸附剂表面的附着吸附、离子交换或表面沉淀过程,实现磷从废水中的分离,并进一步通过解吸处理可以回收磷资源,变废为宝。吸附法除磷工艺简单,运行可靠,可以作为生物除磷法的必要补充,也可以作为单独的除磷手段。

2 吸附法除磷的作用机理

废水中的磷以正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷的形式存在,由于废水来源不同,总磷及各种形式的磷含量差别较大。典型的生活污水中总磷含量在 3—15 mg/L (以磷计);在新鲜的原生活污水中,磷酸盐的分配大致如下:正磷酸盐 5 mg/L (以磷计),三聚磷酸盐 3 mg/L (以磷计),焦磷酸盐 1 mg/L (以磷计)以及有机磷 < 1 mg/L (以磷计)^[4]。

聚磷酸盐在酸性条件下可以水解为正磷酸盐,大多数生活污水的 pH 范围在 6.5—8,温度在 10—20 °C,在此条件下水解过程非常缓慢;然而,在污水中细菌生物酶的作用下,可以大大加快水解转化过程,生活污水中的不少缩聚磷酸盐在污水到达处理厂之前已经转变为正磷酸盐。此外,在污水生化处理过程中,所有的聚磷酸盐都被转化为正磷酸盐,没有缩聚磷酸盐能残存下来。同时,在细菌的作用下,污水中的有机磷也部分转化为正磷酸盐^[4]。

由于上述原因,在废水吸附除磷过程中,主要关注于正磷酸盐。受磷酸的电离平衡制约,正磷酸盐在水体中电离,同时生成 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} ,各个含磷基团的浓度分布随 pH 值而异,在 pH 值 6—9 的典型生活污水中,主要存在形式为磷酸氢根和磷酸二氢根^[4]。

在吸附除磷的固液反应过程中所提到的吸附概念,可以涵盖固体表面的物理吸附、离子交换形式的化学吸附以及固体表面沉积过程^[5]。物理吸附仅发生在固液界面,依据分子间的相似相溶原理,其作用力为分子间力。物理吸附的特点为多层吸附,无严格的饱和吸附量,吸附等温线较符合 Freundlich 方程。化学吸附或离子交换可能是固液界面的单层反应,也可能是固体内部一定深度的表层反应,一般

能近似符合单层吸附假设,吸附等温线较符合 Langmuir 方程。吸附除磷的实际过程既包括物理吸附,又包括化学吸附。对于天然吸附剂,一般由于固体表面老化而不能显示出高表面能及强吸附性,吸附作用主要依靠其巨大的比表面积,该类吸附以物理吸附为主。对于大多数人工合成的高效吸附剂,由于人为制造了固体表面的特性吸附和离子交换层,化学吸附占主导地位。

3 吸附法除磷的研究现状

吸附法除磷是利用某些多孔或大比表面的固体物质对水中磷酸根离子的吸附亲和力,来实现对废水的除磷过程。除磷吸附剂的选择要求满足以下条件:(1) 高吸附容量;(2) 高选择性;(3) 吸附速度快;(4) 抗其他离子干扰能力强;(5) 无有害物溶出;(6) 吸附剂再生容易、性能稳定;(7) 原料易得并造价低^[6-9]。围绕这些标准,国内外对吸附除磷的研究目前主要集中在提高吸附剂的效能上。

3.1 天然材料及废渣

研究发现,许多天然无定形物质(如高岭土、膨润土和天然沸石)及工业炉渣(如高炉炉渣和电厂灰)等,都对水中磷酸根离子具有一定的吸附作用。天然材料及废渣的优越性在于成本低廉,以废治废。已经有很多学者对天然材料和工业炉渣的吸附脱磷性能进行了广泛的研究及试验^[10-14],多项试验表明,这些材料的磷吸附容量与材料中 Ca、Mg、Al 和 Fe 等金属元素氧化物含量成正相关,证实了金属氧化物是对磷吸附的主要活性点;无定形非晶态物含量、pH 值、材料的比表面积和孔隙率对吸附容量起重要作用。

Mann 等^[10]在湿地处理中分别构建了富含电厂灰和高炉废渣的沙砾层,大大增加了湿地系统的除磷能力,磷的去除率大大提高,饱和磷吸附容量数倍于原来的系统。Yamada 等^[11]对高炉废渣的吸附除磷行为从宏观的吸附性能试验,到炉渣表面的显微镜分析进行了全面的研究,结果表明,磷的吸附容量受吸附温度及溶液 pH 值影响,并与炉渣的钙、铝、镁、硅含量以及炉渣孔隙率呈正相关。

在自然界中存在大量的高比表面多孔性硅酸盐类物质,可以制成各种类似结构的吸附剂。如采用主要含硅铝氧化物的天然膨润土,经镁和铝化合物修饰后制成的吸附剂^[15];利用海泡石和氯化镁等无机物制得海泡石复合吸附剂^[16];将无机铝盐和镁盐

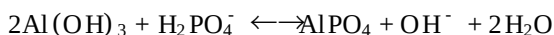
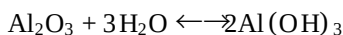
与沸石混合经过一系列物理化学方法处理,使沸石表面形成水合镁^[17]等。改性后的吸附材料对磷酸根的吸附能力有大幅度提高。

上述这些天然吸附剂和废渣通常方便易得且价格低廉。但是一般认为,这些物质如果在水处理中应用,由于吸附容量较低,则吸附脱磷性能不够理想,吸附剂置换费用过高,产物处置不便。国外用这些天然无机材料进行的吸附脱磷研究多集中于土地改良,提高土壤磷含量来满足植物生长的需求。

3.2 活性氧化铝及其改性物质

氧化铝是一种用途广泛的化学物质,用做吸附剂、催化剂及催化剂载体的多孔性氧化铝一般称为活性氧化铝。它是一种多孔、高分散度的材料,有很大的比表面积,其微孔表面具有强吸附能力。活性氧化铝一般是由氢氧化铝加热脱水得到的,在整个热转化过程中,水合物的形态(如晶形和粒度)、加热的气氛与快慢以及杂质含量等,均会对氧化铝的形态有很大影响^[18]。

活性氧化铝具有很强的吸附性及吸湿性,是一种研究比较彻底并得到实际应用的除磷吸附剂^[19,20]。通常认为活性氧化铝吸附脱磷的机理为:活性氧化铝表面分子与水结合生成氢氧化铝,进而与磷酸根离子发生离子交换,生成磷酸盐。存在以下平衡:



表面络合吸附理论^[5]认为,活性氧化铝固体表面的铝离子首先与配位体水分子络合,络合配体水分子在氧化物表面发生质子迁移过程,形成表面羟基,羟基化的氧化物表面随着水溶液 pH 值的不同,非特性吸附 H^+ 或 OH^- 离子,产生表面带电现象,活性氧化铝的吸附同时存在着离子交换和静电吸附的双重作用。

由上可知,随着吸附的进行,溶液 pH 值会逐渐升高,因此,降低 pH 值对磷吸附有利,但 pH 值过低会造成活性氧化铝的酸溶解,不利于吸附进行。研究表明,对磷吸附的最佳 pH 值为 5—6^[20]。

对于颗粒活性氧化铝,吸附的控制步骤为颗粒内扩散。因此,粒径的大小决定了吸附反应速度的快慢,粒径越小吸附速度越快。但过小的粒径会造成吸附床层堵塞从而导致吸附效率下降。同时粒径过小也可能造成固液分离困难。

活性氧化铝对磷的吸附过程抗阴离子的干扰性

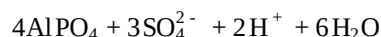
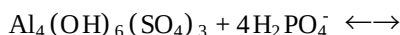
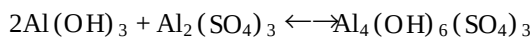
较好。氧化铝对阴离子的吸附亲和力顺序为: $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 。此序列表明:除了氢氧根离子,硫酸根离子是废水中最可能与磷酸根离子进行竞争吸附的阴离子。但是有研究报道,在模拟二级生物处理出水中,当 SO_4^{2-} 离子的浓度高达 4800 mg/L 时,也并未对磷酸盐吸附造成显著影响。未包括在上述序列中的 CO_3^{2-} 离子对磷的吸附也会产生轻微影响。此外,废水中的有机物也可能被活性氧化铝吸附除去,这可能对活性氧化铝的吸附除磷产生不利影响,但如果吸附除磷设置在二级生物处理之后,则水中残存的有机物对磷吸附的影响程度可以忽略^[20]。

当废水中含有钙和镁离子并且 pH 值 > 8 时,磷吸附量因氧化铝表面的沉淀作用而上升,类似于结晶除磷过程。

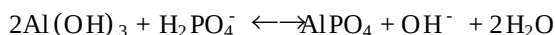
在应用方面,Donnert^[21]用 19.8 t 活性氧化铝为某鱼塘用水建造了日处理 500 m³ 的吸附床,使磷含量由 0.5 mg/L 降到 0.05 mg/L,过滤速度为 1—2 m/h。装置连续运行 900 d 而未对吸附剂进行再生,仍能达到设计的出水要求。他们还计划放大处理装置,把一个容积为 116 000 m³ 的湖泊水的磷含量,从 0.16 mg/L 降低到 0.03 mg/L 以内。

以活性氧化铝等多孔介质为骨架,渗透沉积对磷酸根有更强去除作用的金属盐类,可以制成复合吸附剂。此类吸附剂的吸附容量较其基质材料有显著提高,传质性能也有所改善,在吸附除磷、除砷和除氟等方面都得到国内外学者的广泛研究。

一般认为,渗透的金属盐参与吸附过程改变了吸附反应途径及机理。Urano 等^[6,7]应用硫酸铝溶液对活性氧化铝进行预处理,使得吸附容量大大提高。作者认为新的反应路径可能为:



同时并存着原始活性氧化铝的吸附机理:



该改良吸附剂的一大优点为:在很低的出水平衡浓度下仍能保持高吸附容量,这对于一次处理达标排放,延长吸附剂解吸再生周期非常重要。该现象说明,普通活性氧化铝的物理吸附与化学吸附占据同等的重要性,当平衡浓度降低时,其物理吸附量大幅降低;而该复合吸附剂化学吸附的活性点大

大增多,因为化学吸附近似于单层吸附,每个活性点只能吸附定量分子,并且吸附势能大,因此受平衡浓度影响小。

同一研究表明,该吸附剂最优 pH 值范围为 5—6, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 离子的存在会轻微降低对磷的吸附量,对不同形态的磷吸附效果不同:正磷酸根吸附量最大;二聚磷酸根与正磷酸根吸附量接近;而工业及洗涤剂废水中的主要污染物三聚磷酸根的吸附量只有正磷酸根吸附量的 2/3;对有机磷不吸附。

Urano 等^[8,9]对该吸附剂进行了从吸附平衡、吸附动力学到吸附及解吸及至解吸后吸附剂再活化、解吸液处理等内容广泛的研究。对吸附动力学的研究发现,吸附速度的限制步骤为粒内扩散过程。通过试验求出了粒内扩散系数 D_p ,证实其他阴离子存在不影响 D_p 的值。通过吸附平衡方程和扩散系数推算了吸附固定床的穿透曲线,并得到了试验的证实。在解吸及再活化方面,研究了解吸用碱液浓度的影响,并对失活吸附剂用硫酸铝溶液进行再活化处理。解吸液用加入石灰的方法处理,得到磷酸钙沉淀及碱液用于回收。

Hano 等^[22]利用上述吸附剂参数进行处理河水和湖水的工艺计算。结果表明,在 0.22—0.68 mg/L 的进水浓度范围内,改良吸附剂吸附容量为活性氧化铝的 1.7 倍,在此浓度范围内粒内扩散系数不随浓度变化。作者以进水磷浓度 0.1 mg/L、温度 298 K、要求去除率 90% 为条件,计算出空速(SV)为 5h^{-1} 时,再生周期将长达 500 d。

3.3 其他多孔材料的应用

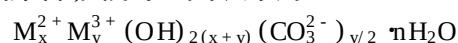
Wassay^[23]用氯化镧溶液浸泡处理后的硅胶,来进行同时脱除氟、磷和砷的试验研究。氯化镧对硅胶的预处理 pH 值为 6 时得到的浸泡效果最好。在 pH = 7 的条件下用处理后的硅胶吸附初始浓度分别为 0.55 mmol/L 和 0.2 mmol/L 氟离子和砷酸根离子,可获得 99.9% 的去除率;对初始浓度 0.5 mmol/L 的磷酸根溶液进行吸附,去除率可达 95%;但亚砷酸根离子几乎完全不被吸附。在采用各离子单独配水进行吸附试验时,各离子的吸附等温线可用 Langmuir 方程进行很好的拟合。调节 pH 值到 8.5 时,吸附剂可以解吸再生。 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子的存在对磷吸附几乎不产生干扰。作者还进行了吸附柱连续吸附处理半导体工业废水的试验,得到较好效果。

3.4 人工合成吸附剂

为解决天然吸附材料和活性氧化铝等除磷吸附剂吸附容量偏低的问题,最新研究动向为人工合成高效吸附剂。研究表明,某些人工合成物质对水中磷酸根具有比前述各吸附剂高得多的吸附容量,预示着较低的吸附剂用量及置换运行成本。

除磷吸附剂合成法扩大了吸附材料的选择范围,现在已有 Al、Mg、Fe、Ca、Ti、Zr 和 La 等多种金属的氧化物及其盐类作为选择材料受到研究。

水滑石(hydrotalcite, HT)及其结构类似物(hydrotalcite-like compounds, HTLcs)本是制造催化剂的重要原料,其分子式可表示为:



具有以金属离子为骨架的双夹层结构,其夹层的 CO_3^{2-} 可以被其他阴离子所置换。该类化合物的特异性在于:(1)夹心饼式晶体结构:未饱和带正电的金属氢氧化物层中间包含阴离子层,并且阴离子层具有离子交换能力;(2)记忆效应:利用高温加热或其他手段(如碱洗等)去除阴离子后,晶体层间结构不变,溶液浸泡后可恢复为原来的化合物。研究表明,阴离子夹层包含 Cl^- 的 HTLcs 对磷酸根离子具有很强的离子交换能力,其吸附容量可高达 70 mgP/g^[24]。Shin 等^[25]对人工合成的多种 HTLcs 进行一系列试验研究,发现 CO_3^{2-} 离子对磷酸根离子构成相当严重的吸附竞争。而且在磷的解吸条件下并不能使 CO_3^{2-} 离子全部去除。因此,在吸附-脱附循环达 4 次后,磷吸附容量开始显著降低。

Seida 等^[26]最近报道了对铁基 HTLcs 的吸附除磷研究结果。作者发现,该吸附剂具有对磷溶液产生 pH 值缓冲的效果,就是说,初始溶液的 pH 值差距较大的两个试样,经过吸附剂处理后出水的 pH 值差距大大降低。作者认为,采用碱土元素(Mg 和 Ca)作为正二价元素的铁基 HTLcs,在吸附磷的过程中,还发生碱土金属离子的溶出过程,而这些溶出的碱土金属离子恰好在吸附剂表面起到一种类似沉淀剂的效果,与磷酸根形成表面沉积。

Bastin 等^[27]报道了一种人工合成的石膏状铁-钙氧化物(iron oxide-gypsum)用于磷的去除,报道指出,该脱磷剂可去除浓度为 0.001—10 mgP/L 的废水中磷。在 pH 值较高时,吸附容量较大。该脱磷剂在磷浓度较低时,会有钙离子溶出。

另外,还有许多专利报道以铁氧化物、钛氧化物和铈氧化物等构成的化合物作为吸附除磷剂,但具

体组成、影响因素及处理效果不详。

清华大学^[28]对以铁盐为基本材料,添加稀土元素构成的磷吸附材料进行了合成配方、合成条件、吸附性能评价和解吸及吸附剂复活等研究,证明该新吸附材料的磷吸附容量较活性氧化铝大很多,吸附容量随平衡磷浓度的变化小,是一个很有前途的吸附除磷材料。

研究结果显示,人工合成的除磷吸附剂在低磷浓度下仍能够有高的吸附容量。由于合成吸附剂在磷吸附容量方面显示出的优越性,其相关研究成为近年来的重要发展方向。但由于这方面的研究起步较晚,有关高效磷吸附剂的作用机理尚未探明,还需要在进一步深入研究其作用机理的基础上,研究开发出性能更好的磷吸附新材料和应用工艺,以期更有效地用于含磷污水处理和富营养化水体的净化。

4 结 语

吸附法作为高效低耗的分离过程,在稀溶液的溶质分离中显示出显著的优越性,适合于废水除磷这一应用场合。根据不同的废水处理工艺和经济性要求,可以采用不同类型的除磷吸附剂。天然吸附材料、废渣及其改性物以其价廉易得而被广泛利用于废水的土地处理系统,作为除磷吸附剂;活性氧化铝是传统的磷吸附剂,目前应用较广,但由于磷吸附容量不够高,吸附剂运行周期也较短。然而,废水除磷的工业化应用则要求吸附剂必须有长的运转周期,必须综合考虑吸附剂费用、设备费用及操作费用,因此,对高效除磷吸附剂的要求成为必然。

现在已经有了一些在吸附容量方面性能优异的高效吸附剂的试验结果,但研究还相对较少,在吸附剂的抗干扰性、溶解损失和再生等方面还存在一些问题,在吸附机理方面远远落后于实践。从趋势上来看,高效合成吸附剂的研究将是废水除磷吸附剂的重要发展方向,同时也有众多的研究课题有待解决。

参 考 文 献

- [1] 彭近新等. 水质富营养化与防治. 北京:中国环境科学出版社,1988
- [2] 顾夏声. 废水生物处理数学模式. 北京:清华大学出版社,1993
- [3] Design Manual: Phosphorus Removal. EPA Technology Transfer, EPA/ 625/ 1 -87/ 001, 1987
- [4] V. L. Snoeyink, 蒋展鹏译. 水化学. 北京:中国建筑工业出版社,1990
- [5] M. A. Anderson, 刘莲生译. 水溶液吸附化学. 北京:科学出版社,1989
- [6] K. Urano, et al. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 1. preparation method and adsorption capacity of a new adsorbent. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30:1893 -1896
- [7] K. Urano, et al. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 2. adsorption rates and breakthrough curves. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30:1897 -1899
- [8] K. Urano, et al. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 3. desorption of phosphate and regeneration of adsorbent. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31:1510 -1513
- [9] K. Urano, et al. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 4. recovery of phosphate and aluminum from desorbing solution. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31:1513 -1515
- [10] R. A. Mann, et al. Phosphorus removal in constructed wetlands using gravel and industrial waste substrata. Wat. Sci. Tech., 1993, 27(1):107 -113
- [11] H. Yamada, et al. A fundamental research on phosphate removal by using slag. Wat. Res., 1986, 20(5):547 -557
- [12] L. Johansson. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka mechanisms. Wat. Res., 2000, 34(1):259 -265
- [13] L. Johansson. The use of leca for the removal of phosphorus from wastewater. Wat. Sci. Tech., 1997, 35(5):87 -93
- [14] B. R. James. Phosphorus sorption by peat and sand amended with iron oxides or steel wool. Wat. Env. Res., 1992, 64(5):699 -705
- [15] 孙家寿. 交联膨润土吸附磷行为研究. 化学工业与工程技术, 1998, 19(2):1 -5
- [16] 黄瑾晖. 新型除磷剂——海泡石复合吸附剂的研制与应用. 工业水处理, 1998, 18(2):17 -18
- [17] 孙家寿. 天然沸石复合吸附剂处理含磷废水的研究. 离子交换与吸附, 1992, 8(1):20 -25
- [18] 梁肃臣. 常用吸附剂的基础性能及其应用. 低温与特气, 1995, (4):55 -60
- [19] C. P. Huang. Removal of phosphate by powdered aluminum oxide adsorption. Journal WPCF, 1977, 49:1811 -1817
- [20] H. Brattebo. Phosphorus removal by granular activated alumina. Wat. Res., 1986, 20(8):977 -986
- [21] D. Donnert. Elimination of phosphorus from municipal and industrial wastewater. Wat. Sci. Tech., 1999, 40(4-5):195 -202
- [22] T. Hano. Removal of phosphorus from wastewater by activated alumina adsorbent. Wat. Sci. Tech., 1997, 35(7):39 -46
- [23] S. A. Wassay. Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on lanthanum-impregnated silica gel. Wat. Env. Res., 1996, 68(3):295 -300
- [24] A. Ookubo. Phase transition of Cl^- intercalated hydrotalcite-like compound during ion exchange with phosphates. Langmuir, 1994, 10(2):407 -411
- [25] H.-S. Shin. Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLcs). Wat. Sci. Tech., 1996, 34(1-2):161 -168
- [26] Y. Seida. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. Wat. Res., 2002, 36:1306 -1312
- [27] O. Bastin. Phosphorus removal by a sythetic iron oxide-gypsum compound. Ecological Engineering, 1999, 12:339 -351
- [28] 黄霞. 铁-稀土元素复合水处理吸附剂及其制备方法. 中国发明专利, 99119712.7, 1999

(责任编辑:刘颖)