

## 无机盐改性对沸石覆盖技术控制底泥氮磷释放的影响研究\*

林建伟<sup>1</sup>, 朱志良<sup>1\*\*</sup>, 赵建夫<sup>1</sup>, 詹艳慧<sup>2</sup>

(1: 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

(2: 重庆大学资源及环境科学学院, 重庆 400044)

**摘要:** 通过试验, 考察了无机盐改性对沸石覆盖控制底泥氮磷释放效果的影响, 并对沸石覆盖技术控制底泥氮磷释放的机理进行初步探讨, 结果表明: ① NaCl 及 CaCl<sub>2</sub> 改性对沸石吸附氨氮的性能影响不大; CaCl<sub>2</sub> 改性可以提高沸石 Ca<sup>2+</sup> 的交换量而降低 Na<sup>+</sup> 的交换量, NaCl 改性则可以明显降低 Ca<sup>2+</sup> 的交换量和增加 Na<sup>+</sup> 的交换量。② NaCl 及 CaCl<sub>2</sub> 改性对沸石覆盖技术控制底泥氨氮的释放影响不大, 而对控制底泥磷的释放则影响较大, 沸石覆盖控制底泥磷释放效率从大到小依次为 CaCl<sub>2</sub> 改性沸石 > 天然沸石 > NaCl 改性沸石。③ 沸石覆盖技术控制底泥氨氮释放的机理为沸石的物理吸附和阳离子交换作用, 控制底泥磷释放的机理包括沸石的机械阻挡作用和沸石与铵所交换出来的 Ca<sup>2+</sup> 对磷酸盐的固定作用。

**关键词:** 沸石; 覆盖; 底泥; 氮磷; 无机盐改性

## Effect of inorganic salt modification on zeolite barriers to control phosphorus and nitrogen release from sediments

LIN Jianwei<sup>1</sup>, ZHU Zhiliang<sup>1\*\*</sup>, ZHAO Jianfu<sup>1</sup> & ZHAN Yanhui<sup>2</sup>

(1: School of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

(2: School of Resource & Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

**Abstract:** Effect of inorganic salt modification on efficiency of zeolite barrier to control phosphorus and nitrogen release from sediments was analyzed. The results show that: (1) Sorption of ammonium on zeolite was influenced less by modification of NaCl or CaCl<sub>2</sub>. However, in comparison to natural zeolite, NaCl modification zeolite will release more Na<sup>+</sup> and less Ca<sup>2+</sup>, and CaCl<sub>2</sub> modification zeolite will release less Na<sup>+</sup> and more Ca<sup>2+</sup>. (2) The efficiency of zeolite barrier to control ammonia release will be influenced little by modification of NaCl or CaCl<sub>2</sub>. However, the efficiency of zeolite barrier to control phosphorus release will be greatly affected by modification of NaCl or CaCl<sub>2</sub>, and in order of CaCl<sub>2</sub> modification zeolite > natural zeolite > NaCl modification zeolite. (3) The mechanics of zeolite barrier for controlling ammonia release is physical sorption and ion exchange, and zeolite barrier reduces phosphorus release rate depends on its trapping and immobilization of Ca<sup>2+</sup> that was released from zeolite.

**Keyword:** Barrier; Zeolite; sediments; phosphorus and nitrogen; inorganic salt modification

底泥覆盖, 即于污染底泥上部覆盖一层或多层覆盖层使底泥与上覆水隔开和阻止底泥污染物的释放, 是目前国内外具有广阔发展前途的一种底泥污染控制技术<sup>[1-5]</sup>。天然沸石是自然界中广泛存在的一种硅铝酸盐矿物, 具有较高的阳离子交换和物理吸附能力, 可用于去除水中的氨氮和重金属阳离子等污染物<sup>[6-13]</sup>。文献<sup>[14]</sup>提出可以采用沸石构造活性覆盖系统用于控制底泥阳离子污染物的释放。Jacobs P H 等则考察了斜沸石覆盖控制底泥二价铁离子和二价锰离子释放的效果<sup>[15]</sup>。文献<sup>[16]</sup>则对天然沸石覆盖层控制底泥氮磷释放的影响因素(沸石粒径、覆盖层厚度、温度及曝气等)进行了研究。而目前对于无机盐改性

\* 科技部小城镇科技发展重大项目(2003BA808A17)和国家自然科学基金项目(50478103)联合资助。2006-03-04 收稿; 2006-07-04 收修改稿。林建伟, 男, 1978 年生, 博士研究生; E-mail: linjianwei\_1978@163.com.

\*\* 通讯作者; E-mail: zzl@mail.tongji.edu.cn.

对沸石覆盖控制底泥氮磷释放的影响,以及沸石覆盖技术控制底泥磷释放的机理等还鲜见报道.为此,本文通过试验,考察了无机盐改性对沸石覆盖控制底泥氮磷释放效果的影响,并对沸石覆盖技术控制底泥磷释放的机理进行初步探讨,旨在为我国地表水体底泥污染物释放的控制提供理论指导与技术支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

利用自制的底泥采样器采集同济大学三好坞富营养化景观水体的底泥样品,再送至实验室进行底质分析和氮磷的释放控制模拟试验.天然沸石购自浙江省缙云县鸿达沸石厂.底泥和天然沸石的性质参见文献<sup>[16]</sup>.沸石的无机盐改性采用 NaCl 及 CaCl<sub>2</sub>,改性方法为:将一定粒径的天然沸石置于 1 mol/L 的 NaCl 或者 CaCl<sub>2</sub> 溶液中,水固比为 2.5:1,振荡 5 d 后倒出上清液,并用去离子水洗涤 5 遍,再将此沸石置于 105℃ 下烘干所得即为 CaCl<sub>2</sub> 改性沸石或者 NaCl 改性沸石.

### 1.2 试验方法

1.2.1 沸石氨氮等温吸附试验 称取 1.0 g 粒径 20-40 mm 沸石置于具塞锥形瓶中,再分别加入氨氮浓度为 40 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L 和 400 mg/L 的 NH<sub>4</sub>Cl 溶液 100 ml,再置于摇床上震荡 72 h(转速 150 r/min,温度 25℃)之后采用纳氏试剂比色法测定各溶液氨氮平衡浓度.

1.2.2 底泥氮磷释放控制模拟试验 模拟试验步骤为:① 将完全混合均匀的新鲜底泥自反应器顶部加入,使底泥厚度约为 4 cm,并用黑纸遮住反应器以避免光,再分别对底泥加以不同的覆盖处理,底泥处理方案分别为:方案 1 无覆盖;方案 2-方案 7 分别覆盖粒径 3-5 mm 的天然沸石、粒径 3-5 mm 的 CaCl<sub>2</sub> 改性沸石、粒径 3-5 mm 的 NaCl 改性沸石、粒径 2-3 mm 的天然沸石、粒径 10-20 mm 的天然沸石、粒径 20-40 mm 的天然沸石,沸石投加量均为 150 g;② 采用虹吸方法注满蒸馏水,加水过程中尽量避免干扰底泥,再通过氮气吹脱去除反应器中上覆水的溶解氧,并密闭保存;③ 每间隔一定的时间测定方案 1-方案 7 上覆水中的氨氮、总磷及 Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 浓度.氨氮采用纳氏试剂比色法测定,总磷采用钼酸铵比色法测定,Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 浓度采用 ICP-AES 测定.

### 1.3 数据处理

覆盖技术对底泥氮磷释放通量的抑制率则采用以下公式加以计算: $\eta = (C_0 - C)/C_0$ ,式中, $\eta$  为覆盖技术对底泥氮磷释放通量的抑制率(%), $C_0$  为无覆盖条件下上覆水的氮磷浓度(mg/L), $C$  为覆盖条件下上覆水的氮磷浓度(mg/L).

## 2 结果与讨论

### 2.1 无机盐改性对沸石氨氮吸附性能的影响

从图 1 可以看出,从总体上看采用 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 进行改性可以一定程度上提高沸石对氨氮的吸附能力.采用  $C/q = C/q_m + 1/(q_m \cdot K)$  (式中, $q$  为单位吸附剂吸附量(mg/g); $q_m$  为饱和单位吸附剂吸附量(mg/g); $C$  为平衡浓度(mg/L); $K$  为常数(L/mg))对图 1 的试验数据进行拟合,结果可以看出,Langmuir 公式能较好地描述天然沸石、NaCl 改性沸石和 CaCl<sub>2</sub> 改性沸石对氨氮的吸附行为(表 1).可以看出,NaCl 改性沸石和 CaCl<sub>2</sub> 改性沸石的氨氮饱和和单位吸附剂吸附量与天然沸石相比分别提高了 5.1% 和 2.8%.说明 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 改性对沸石的氨氮吸附能力的提高有限,且 NaCl 改性效果优于 CaCl<sub>2</sub> 改性效果.

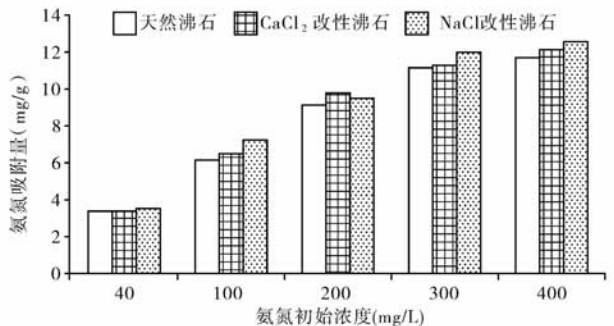


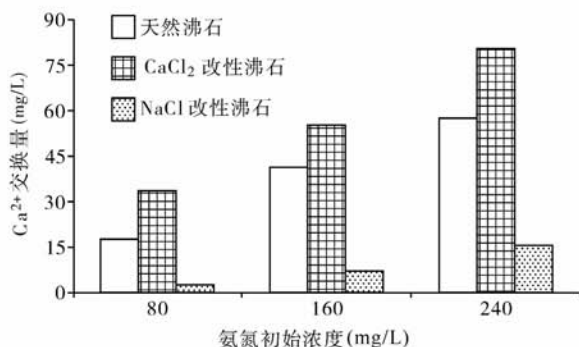
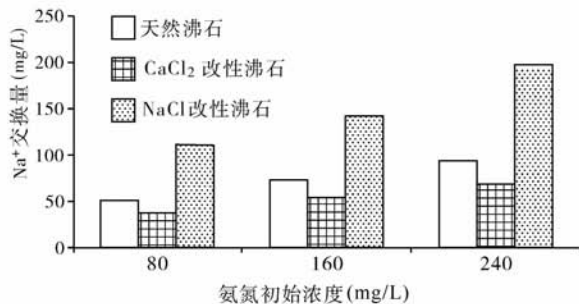
图 1 无机盐改性对沸石氨氮吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of inorganic modification on ammonium sorption on zeolite

表1 沸石氨氮 Langmuir 等温吸附曲线的参数(25℃)

Tab. 1 Parameters of Langmuir isotherm sorption equation (25℃)

沸石类型	天然沸石	CaCl <sub>2</sub> 改性沸石	NaCl 改性沸石
$q_0$ (mg/g)	12.7	13.0	13.4
$K$ (L/mg)	0.0324	0.0364	0.0408
$R^2$	0.990	0.995	0.991

图2 NaCl 或 CaCl<sub>2</sub> 改性对沸石 Ca<sup>2+</sup> 与铵离子交换的影响Fig. 2 Effect of NaCl or CaCl<sub>2</sub> modification on Ca<sup>2+</sup> release from zeolite图3 NaCl 或 CaCl<sub>2</sub> 改性对沸石 Na<sup>+</sup> 与铵离子交换的影响Fig. 3 Effect of NaCl or CaCl<sub>2</sub> modification on Na<sup>+</sup> release from zeolite

CaCl<sub>2</sub> 改性沸石覆盖作用下第 58 d 上覆水的氨氮浓度则处于较低的范围(0.42 - 0.60 mg/L), 并且三者差别不明显, 表明 NaCl 或 CaCl<sub>2</sub> 改性对沸石覆盖控制底泥氨氮释放的效果短期之内没有明显的影响. 根据 NaCl 改性沸石、CaCl<sub>2</sub> 改性沸石和天然沸石对氨氮的等温吸附曲线(表 1)可以看出, 无机盐改性对沸石的氨氮饱和单位吸附剂吸附量影响不大, 所以可以认为 NaCl 或 CaCl<sub>2</sub> 改性对沸石覆盖有效控制底泥氨氮释放的持续时间的影响亦不大.

2.3.2 无机盐改性对沸石覆盖控制底泥磷释放效果的影响 图 5 为无机盐改性对沸石覆盖层控制底泥磷释放的影响(第 34 d). 可以看出, 无机盐改性对沸石覆盖层控制底泥总磷释放的影响较大, CaCl<sub>2</sub> 改性沸石覆盖作用下上覆水的总磷浓度最低(第 34 d 浓度为 1.20 mg/L, 对底泥磷释放的抑制率达到 81%), 天然沸石次之(第 34d 浓度为 2.58 mg/L, 为 CaCl<sub>2</sub> 改性沸石的 1.15 倍, 对底泥磷释放的抑制率为 59%), 而 NaCl 改性沸石覆盖作用下上覆水的总磷浓度最高(第 34d 则达到 3.25 mg/L, 与天然沸石相比增加了 0.26 倍, 对

## 2.2 无机盐改性对沸石与铵之间离子交换特性的影响

浙江缙云产天然沸石与铵之间的离子交换主要以 Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 为主, K<sup>+</sup> 极少量参与交换, 而 Mg<sup>2+</sup> 则基本不参与交换<sup>[17]</sup>. 通过试验考察了 NaCl 或 CaCl<sub>2</sub> 改性对沸石与铵之间的离子交换性能的影响(沸石粒径 20 - 40 mm, 沸石投加量 0.5 g, 溶液体积 25 mL, 温度 25℃), 结果见图 2 和图 3. 可以看出, NaCl 改性明显降低沸石 Ca<sup>2+</sup> 交换量, 以及明显提高沸石 Na<sup>+</sup> 的交换量. 氨氮初始浓度 80 mg/L、160 mg/L 和 240 mg/L 条件下, 与天然沸石相比, NaCl 改性沸石的 Ca<sup>2+</sup> 交换量分别降低了 87%、82% 和 73%, Na<sup>+</sup> 交换量则分别提高了 1.22 倍、0.92 倍和 1.09 倍. 从图 2 和图 3 还可以看出, CaCl<sub>2</sub> 改性提高了沸石 Ca<sup>2+</sup> 的交换量, 而降低了沸石 Na<sup>+</sup> 的交换量. 氨氮初始浓度 80 mg/L、160 mg/L 和 240 mg/L 的条件下, 与天然沸石相比, CaCl<sub>2</sub> 改性沸石的 Ca<sup>2+</sup> 交换量分别提高了 76%、33% 和 40%, 而沸石的 Na<sup>+</sup> 交换量则分别下降了 23%、25% 和 26%.

## 2.3 无机盐改性对沸石覆盖控制底泥氮磷释放效果的影响

2.3.1 无机盐改性对沸石覆盖控制底泥氨氮释放效果的影响 图 4 为 NaCl 或 CaCl<sub>2</sub> 改性对沸石覆盖控制底泥氨氮释放的影响. 从图 4 可以看出, 无覆盖条件下底泥上覆水第 58 d 的氨氮浓度达到 8.25 mg/L, 而天然沸石、NaCl 改性沸石和

底泥磷释放的抑制率仅为 48%)。

进一步分析了沸石覆盖层作用下第 58 d 上覆水的  $\text{Ca}^{2+}$  情况,结果见图 6。可以看出,  $\text{CaCl}_2$  改性沸石覆盖作用下上覆水的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度最高,第 58 d 达到 286 mg/L,天然沸石次之,为 63.5 mg/L,  $\text{NaCl}$  改性沸石覆盖作用下上覆水的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度最低,仅为 16.4 mg/L。原因是  $\text{CaCl}_2$  改性沸石与  $\text{NH}_4^+$  发生离子交换释放出的  $\text{Ca}^{2+}$  的量最大,天然沸石次之,  $\text{NaCl}$  改性沸石最少(图 2)。

结合文献<sup>[18,19]</sup>及上述试验结果,可以认为无机盐改性对沸石覆盖层控制底泥磷释放影响的机理为:  $\text{CaCl}_2$  改性沸石与铵离子交换出来的  $\text{Ca}^{2+}$  最多,使得  $\text{Ca}^{2+}$  对磷酸盐的固定作用最强,从而使得  $\text{CaCl}_2$  改性沸石对底泥磷释放的控制作用最强;天然沸石与铵离子交换出来的  $\text{Ca}^{2+}$  量次之,导致天然沸石对底泥磷释放控制效果亦次之;而  $\text{NaCl}$  改性与铵所交换出来的  $\text{Ca}^{2+}$  量较少,  $\text{Ca}^{2+}$  对磷酸盐的固定能力较弱,从而使得  $\text{NaCl}$  改性沸石的效果最差。

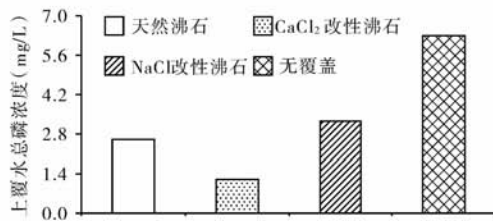


图 5 无机盐改性对沸石覆盖层控制底泥磷释放的影响(第 34 d)

Fig. 5 Effect of inorganic modification on zeolite capping to control phosphorus from zeolite (the 34th day)

#### 2.4 粒径对天然沸石覆盖控制底泥磷释放效果的影响

通过试验考察了粒径(3-5 mm、2-3 mm、10-20 mm 和 20-40 mm)对天然沸石控制底泥磷释放的影响,结果见图 7。可以看出,粒径由 3-5 mm 减小到 20-40 mm,对应的第 34 d 的上覆水总磷浓度则由 2.58 mg/L 下降到 1.85 mg/L,而第 58 d 的上覆水总磷浓度则由 3.46 mg/L 下降到 2.63 mg/L。表明粒径越小,天然沸石覆盖对底泥磷释放的抑制作用越强。

进一步对不同粒径天然沸石覆盖作用下的上覆水  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Na}^+$  浓度进行了测试分析,结果见图 8。可以看出,粒径越小的天然沸石被底泥所释放的  $\text{NH}_4^+$  交换出来的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  越多,粒径从 3-5 mm 减小到 20-40 mm,相应的上覆水的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度从 63.5 mg/L 增加到 98.1 mg/L,以及  $\text{Na}^+$  浓度从 112 mg/L 增加到 136 mg/L。结合文献<sup>[18,19]</sup>分析,可以认为粒径越小,沸石对底泥磷释放控制效果越好,部分原因可能是:粒径较小的沸石与底泥所释放出来的铵交换出更多的  $\text{Ca}^{2+}$ ,使得  $\text{Ca}^{2+}$  对磷酸盐的固定作用更强。

#### 2.5 沸石覆盖技术控制底泥氮磷释放机理初探

沸石覆盖技术对底泥氮磷释放的控制主要是通过沸石对氨氮的吸附作用实现的,而沸石对氨氮的吸附机理主要包括物理吸附作用和阳离子交换作用<sup>[6,7,11,17]</sup>。所以沸石覆盖技术控制底泥氮磷释放的机理为沸石的物理吸附作用和阳离子交换作用。

根据无机盐改性及粒径对沸石覆盖技术控制底泥磷释放影响的结果,并结合文献<sup>[16,18,19]</sup>分析,可以认为沸石覆盖技术对底泥释放控制的机理主要包括:(1)沸石覆盖层的机械阻挡作用;(2)沸石与底泥所释放

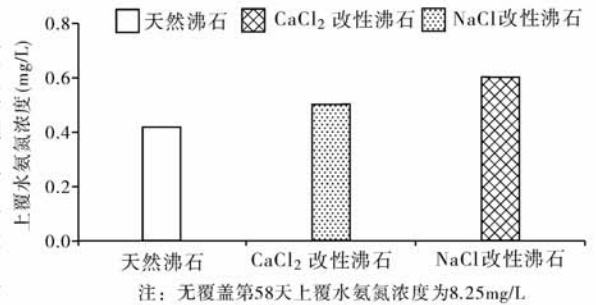


图 4 无机盐改性对沸石覆盖层控制底泥氨氮释放额影响(第 58 d)

Fig. 4 Effect of inorganic salt modification on zeolite barrier to control ammonium release from sediments (the 58th day)

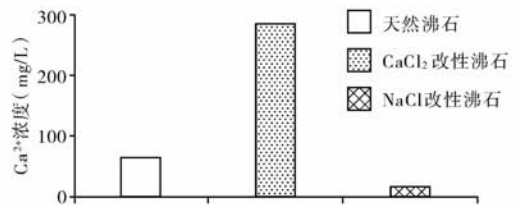


图 6 沸石覆盖作用下上覆水  $\text{Ca}^{2+}$  的情况(第 58 d)

Fig. 6  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in overlying water under zeolite barrier (the 58th day)

铵所交换出来的  $\text{Ca}^{2+}$  对磷酸盐的固定作用。此外,天然沸石的硅铝结构表面带负电,对磷酸盐的吸附性能较差<sup>[20]</sup>,所以沸石覆盖层对底泥所释放磷的吸附作用较弱,可以忽略不计。

根据沸石覆盖技术控制底泥磷释放的机理,可以认为:天然沸石粒径越小,一方面使得沸石覆盖层越密实,对磷迁移的机械阻挡作用越强,另一方面沸石交换出来的  $\text{Ca}^{2+}$  量会越多,使得  $\text{Ca}^{2+}$  对磷酸盐的固定作用越强,从而使得粒径越小,覆盖层对底泥磷释放的控制作用越强。覆盖层越厚,会使得沸石对底泥所释放磷向上覆水迁移的机械阻挡作用越强,从而使得沸石覆盖对底泥磷释放的控制效果随厚度的增加而增强。等厚度和相同粒径的沸石覆盖层,沸石与铵交换所释放的  $\text{Ca}^{2+}$  量越多,对底泥磷释放的控制效果越好。

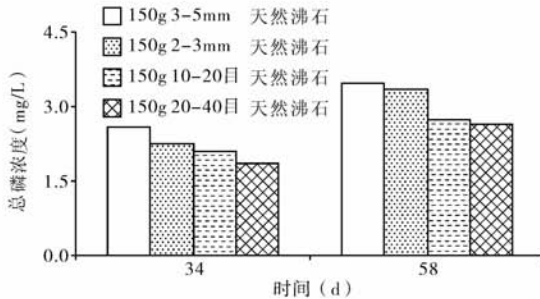


图7 粒径对天然沸石覆盖层控制底泥磷释放的影响  
Fig. 7 Effect of grain size on zeolite capping to control TP release from sediment

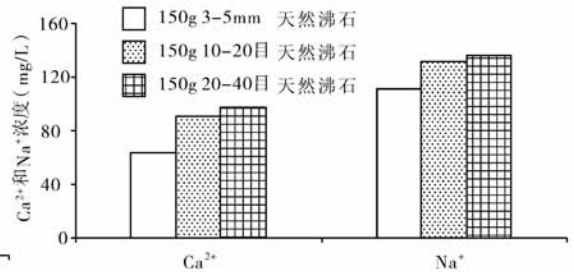


图8 不同粒径天然沸石作用下上覆水  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Na}^{+}$  浓度(第58d)

Fig. 8  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^{+}$  concentration in overlying water under zeolite capping (the 58th day)

### 3 结论

(1)  $\text{NaCl}$  及  $\text{CaCl}_2$  改性对沸石吸附氨氮的性能影响不大;  $\text{CaCl}_2$  改性可以提高沸石  $\text{Ca}^{2+}$  的交换量而降低  $\text{Na}^{+}$  的交换量,  $\text{NaCl}$  改性则可以明显降低  $\text{Ca}^{2+}$  的交换量而增加  $\text{Na}^{+}$  的交换量。

(2)  $\text{NaCl}$  及  $\text{CaCl}_2$  改性对沸石覆盖技术控制底泥氨氮的释放影响不大,而对控制底泥磷的释放则影响较大,控制效率从大到小依次为  $\text{CaCl}_2$  改性沸石 > 天然沸石 >  $\text{NaCl}$  改性沸石。

(3) 沸石覆盖技术控制底泥氨氮的释放的机理为沸石的物理吸附和阳离子交换作用,控制底泥磷释放的机理主要包括沸石的机械阻挡作用和沸石与铵所交换出来的  $\text{Ca}^{2+}$  对磷酸盐的固定作用。

### 4 参考文献

- [1] 朱广伟, 陈英旭, 田光明. 水体沉积物的污染控制技术研究进展. 农业环境保护, 2002, 21(4): 378-380.
- [2] 敖静. 污染底泥释放控制技术的研究进展. 环境保护科学, 30(126): 30-35.
- [3] 陈华林, 陈英旭. 污染底泥修复技术进展. 农业环境保护, 2002, 21(2): 179-182.
- [4] Murphy T P, Lawson A, Kumagai M *et al.* Review of emerging issues in sediment treatment. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 1999, 2: 419-434.
- [5] Palermo, M R. Design considerations for in-situ capping of contaminated sediments. *Water Science and Technology*, 1998, 37(6-7): 315-321.
- [6] 张曦, 陆轶峰. 天然沸石吸附技术防治暴雨径流氮磷污染. 云南环境科学, 2003, 22(1): 49-51.
- [7] 温东辉, 唐孝炎, 马倩如. 天然沸石铵吸附容量研究. 环境科学研究, 2003, 16(2): 31-34.
- [8] 徐丽花, 周琪. 沸石去除废水中氨氮及其再生. 中国给水排水, 2003, 19(3): 24-26.
- [9] Myroslav S, Mariya L, Artur P T *et al.* Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284: 408-415.
- [10] Englert A H, Rubio J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *Int J Min-*

- er Process*, 2005, **75**: 21 – 29.
- [11] Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **280**: 309 – 314.
- [12] Vassilis J I, Maria M L, Helen P G. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **275**: 570 – 576.
- [13] 陈国安. 沸石处理重金属离子废水的试验研究. *矿产保护与利用*, 2001, **6**: 17 – 19.
- [14] Jacobs P H, Förstner U. Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites. *Wat Res*, 1999, **38**(9): 2083 – 2087.
- [15] Jacobs P H, Waite T D. The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. *Chemosphere*, 2004, **54**: 313 – 324.
- [16] 林建伟,朱志良,赵建夫. 天然沸石覆盖层控制底泥氮磷释放的影响因素. *环境科学*, 2006, **27**(5): 58 – 62.
- [17] 温东辉,唐孝炎. 天然斜发沸石对溶液中  $\text{NH}_4^+$  的物化作用机理. *中国环境科学*, 2003, **23**(5): 509 – 514.
- [18] Wild D, Kisliakova A, Siegrist H. P-fixation by Mg, Ca and zeolite during a stabilization of excess sludge from enhanced biological P-removal. *Water Science and Technology*, 1996, **34**(1 – 2) : 391 – 398.
- [19] Murayama N, Yoshida S, Takami Y *et al.* Simultaneous removal of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  in aqueous solution and its mechanism by using zeolite synthesized from coal fly ash. *Separation Science and Technology*, 2003, **38**(1): 113 – 129.
- [20] 周明达,张 晖,刘国聪. HDTMA-沸石的制法和其对水中磷酸盐的去除. *化工科技市场*, 2004, **27**(12): 38 – 41.