

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2013.03.018

# 多孔水泥石合成滤料的制备及其污水吸附除磷试验研究

郑俊<sup>1,2</sup>, 殷星<sup>1</sup>, 刘宝河<sup>1,3</sup>, 孟冠华<sup>1</sup>

(1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽马鞍山 243000;

2. 安徽省BAF工程技术研究中心, 安徽马鞍山 243051; 3. 东南大学能源与环境学院, 南京 210096)

**摘要:**以普通硅酸盐水泥为主要原料,经反应釜高温蒸汽养护制备出多孔水泥石合成滤料。通过正交实验得到最优工艺组合条件为水固比 0.25,成孔剂/水泥=0.3,反应釜内蒸养恒温温度为 180 °C,恒温时间为 4 h。采用最优条件制备的多孔水泥石合成滤料进行污水除磷试验,考察了 pH 值、投加量及初始磷浓度对多孔水泥石合成滤料除磷的影响。结果发现,在实验条件下,滤料对浓度 5~10 mg·L<sup>-1</sup> 的含磷废水的去除率都在 95.3% 以上,最高达 99.8%;废水浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>, pH 在中性条件下,每 100 mL 投加 2.5 g 滤料,磷去除率最高达 89.6%。由吸附动力学过程分析可知,该滤料除磷吸附速率特性与准二级动力学模型拟合且吸附速率由颗粒内部扩散速率控制。

**关键词:**水泥石;除磷;吸附作用;合成滤料;动力学

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1674-4764(2013)03-0115-06

## Preparation of Porous Hardened Cement Paste Synthetic Filter Material and Phosphorus Removal from Wastewater by Adsorption

Zheng Jun<sup>1,2</sup>, Yin Xing<sup>1</sup>, Liu Baohe<sup>1,3</sup>, Meng Guanhua<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'an shan 243000, Anhui, P. R. China;

2. BAF Engineering Technology Research Center of Anhui Province, Ma'an shan 243051, Anhui, P. R. China;

3. School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, P. R. China)

**Abstract:** Taking cement as primary raw material, a porous hardened cement paste synthetic filter material was prepared by steam curing in a reaction kettle. The optimum process combination condition of the filter material was determined. By orthogonal experiment, the optimal combinations of technical conditions were determined: water-solid ratio is 0.25, and pore-forming agent/cement equals to 0.3 with steaming temperature at 180°C in the reaction kettle for 4 h. Effects of pH value, dosing quantity and the initial concentration of phosphorus on phosphorus removal by using the filter materials which prepared under the optimal conditions were tested. The results show that the phosphorus removal rate reaches all above 95.3% and the highest one is 99.8% when the initial concentration of phosphorus is 5~10 mg·L<sup>-1</sup>. When the amount of filter material is added 2.5 g/100 mL, under the experimental condition of pH neutral, the top phosphorus removal rate reaches 89.6% when the concentration is 50 mg·L<sup>-1</sup>. The analysis of adsorption kinetic process shows that the pseudo-second-order kinetic is fitted to the adsorption characteristics of filter material and the adsorption rate is controlled by the intra-particle diffusion.

**Key words:** hardened cement paste; phosphorus removal; adsorption; synthetic filter materials; kinetics

收稿日期:2012-12-12

基金项目:安徽省自然科学基金(11040606M48);安徽省教育厅自然科学基金重大项目(Z12024);安徽省自主创新专项(12Z0103064)

作者简介:郑俊(1965-),男,教授,主要从事水环境污染控制及水体修复研究,(E-mail)zhengjun6642@163.com。

吸附除磷技术因为其独特的高效快速,无二次污染,易操作的优点而引起越来越多人的关注<sup>[1-2]</sup>。目前,常用的除磷吸附剂包括活性氧化铝及其改性材料<sup>[3-4]</sup>、天然材料及废渣<sup>[5-7]</sup>等。但上述除磷吸附剂存在吸附容量低、除磷设备连续运行时间短等问题<sup>[8]</sup>。因此,开发经济、高效的吸附剂成为研究的热点与焦点。

硅酸钙盐类物质具有缓慢释放钙离子和碱度能力,同时易于制成各种形状的多孔材料,对水体磷酸根具有较好的吸附效果<sup>[9]</sup>。陈雪初等<sup>[10]</sup>采用合成硬硅钙石作为晶种去除水中磷酸盐,吸附容量高达  $137 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Moriyama 等<sup>[11]</sup>利用托勃莫来石(Tobermorite)颗粒去除生活污水中的磷,托勃莫来石能提供  $\text{Ca}^{2+}$ ,使其与水中磷酸根结合,并在其表面生成稳定的羟基磷酸钙(HAP)而实现除磷。张蓓蓓等<sup>[12]</sup>以托勃莫来石作为晶种回收废水中的磷,研究表明托勃莫来石具有良好的溶出  $\text{Ca}^{2+}$  和供碱的能力。普通硅酸盐水泥价格低廉、耐久性优异,几乎所有的饮用水收集、输送和处理构筑物均以其为主要材料<sup>[8]</sup>,是最常见的硅酸盐材料之一。Matsui 等<sup>[13]</sup>研究发现加气混凝土在高压蒸汽养护处理过程中能通过水热作用形成托勃莫来石。另外,余占环等<sup>[14]</sup>利用水泥砂浆作为人工湿地基质除去水中的磷,结果出水 TP 低于  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。水泥浆还能同时去除水中的磷酸盐、硝酸盐和氟化物等阴离子<sup>[15]</sup>。由此可见,硅酸盐水泥在污水处理和除磷方面具有一定潜力,但目前还处在试验摸索阶段,其材料性能和吸附除磷机理需要进一步研究。

以代号 P. O., 强度等级 42.5 的普通硅酸盐水泥为主要原料,通过添加成孔剂,并以一定水固比与水混合均匀,静置 12 h 固化成型后,经反应釜高温蒸汽养护制备出具有吸附除磷效能的多孔水泥石合成滤料,通过动力学过程分析探讨多孔水泥石合成滤料作为吸附剂去除水中磷的吸附容量和吸附机理,以期为开发新型硅酸钙类除磷材料和拓展吸附除磷研究提供理论依据和试验基础,实现排水磷含量的控制和富营养化水体的修复。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂及仪器

磷酸二氢钾、钼酸铵、抗坏血酸、酒石酸锑氧钾、乙二胺四乙酸二钠、羧酸钙等均为分析纯;普通硅酸盐水泥为 425 号;试验用水为蒸馏水。

试验仪器:GSH-2 型磁力耦合高压反应釜;pHS-3C 型 pH 计;722s 紫外/可见分光光度计;

THZ-82 水浴恒温振荡器;TG328A 型光电分析天平;101A-O 型电热恒温干燥箱。

### 1.2 试验方法

1.2.1 吸附材料的制备 将普通硅酸盐水泥磨成粒径在 100 目以上的粉体,并按一定质量百分比添加成孔剂进行混合,按水固比为 0.20、0.25、0.28 加蒸馏水,搅拌均匀,将混合物置入造粒机造粒,形成粒径 3~5 mm 的料球,经 12 h 固化成型后,置入高压蒸养反应釜中进行高温蒸汽养护,设定蒸养恒温温度并维持一定时间,然后排汽冷却后出釜,烘干后得成品。通过一组正交实验考察水固比、原料配比、恒温温度和恒温时间对合成滤料吸附性能影响的大小,确定最优组合。选择因素水平如表 1 所示。

表 1 正交实验因素与水平选择表

水平	A	B	C	D
	水固比	成孔剂/水泥	恒温温度/℃	恒温时间/h
1	0.25	0.20	180	4
2	0.20	0.25	190	5
3	0.28	0.30	200	7

1.2.2 影响水泥石合成滤料对磷吸附性能的主要因素试验 实验中考察了废水初始 pH、合成滤料的投加量和初始磷浓度对水泥石合成滤料除磷效果的影响。

pH 值的影响:在若干锥形瓶中分别倒入 100 mL 浓度为 50、10  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的含磷废水,并将水样 pH 调为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0、12.5,然后分别加入最优组合制备的多孔水泥石合成滤料 1 g。

合成滤料投加量的影响:向 100 mL 浓度为 50、10  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的含磷废水中分别投加(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g)的多孔水泥石合成滤料,溶液为中性。

初始磷浓度的影响:向 100 mL 含磷浓度(5、10、20、40、50、60、80  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的废水中分别投加 2.5 g 合成滤料,溶液为中性。

在上述不同条件下,将锥形瓶置于水浴恒温振荡器中,在  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下振荡 4 h 后静置,取上清液经  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤,采用钼锑抗分光光度法<sup>[16]</sup>测定滤出液磷浓度,计算其去除率。本文采用实验室模拟的含磷废水,以磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )和蒸馏水配制得到试验用含磷废水。

1.2.3 吸附动力学 称取 1 g 最佳条件下获得的多孔水泥石合成滤料于 150 mL 具塞锥形瓶中,加入初始浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的含磷废水 100 mL,至于恒温振荡器中以  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下进

行振荡,经不同历时后取出测定溶液中的磷的浓度,按下式计算单位吸附剂的磷吸附容量。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中:  $q_e$  为吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $C_0$  为溶液的初始浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_e$  为经吸附、过滤后上清液中的磷浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$  为溶液的体积, L;  $m$  为水泥石滤料吸附剂的投加量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响多孔水泥石合成滤料制备的主要因素

基于普通硅酸盐水泥水化过程反应机理<sup>[17]</sup>,进行多孔水泥石合成滤料制备条件的确定。其中,适宜的原料水固比,有利于水泥各矿物组分的水化和水解过程反应充分,提高制品强度;成孔剂添加量决定着多孔水泥石合成滤料的孔隙率的高低,过多的添加成孔剂将造成水泥石合成滤料机械强度的降低<sup>[18]</sup>;考虑制备效率问题,为了在较短时间内使合成滤料得到足够的强度,本研究选择高压蒸汽养护技术<sup>[19]</sup>。同时,随着温度升高,延长升温时间,蒸养处理的  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  系统的晶体转换顺序依次从水化硅酸钙及 C-S-H 凝胶形成阶段,到托勃莫来石 ( $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 形成阶段和硬硅钙石 ( $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 形成阶段,托勃莫来石和硬硅钙石型硅酸钙释钙过程缓慢,符合慢反应扩散机制<sup>[9]</sup>。综上所述,通过一组正交实验来考察水固比、原料配比、恒温温度和恒温时间对合成滤料吸附性能影响的大小。正交实验方案及实验结果与极差分析详见表2与表3。

表2 正交实验方案及实验结果

试验号	因素				指标
	y 吸附容量/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	A 水固比	B 成孔剂/ 水泥	C 恒温温度/ ℃	D 恒温时间/ h
1	1	1	1	1	0.984
2	1	2	2	2	0.852
3	1	3	3	3	0.735
4	2	1	2	3	0.398
5	2	2	3	1	0.184
6	2	3	1	2	0.933
7	3	1	3	2	0.255
8	3	2	1	3	0.990
9	3	3	2	1	1.030

表3 吸附容量实验结果的极差分析

因素	A	B	C	D
	水固比	成孔剂/水泥	恒温温度/℃	恒温时间/h
$K_1$	0.857	0.546	0.969	0.733
$K_2$	0.505	0.675	0.760	0.680
$K_3$	0.758	0.899	0.391	0.708
R	0.352	0.353	0.578	0.053

注:  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  分别为水平1,水平2,水平3对应的各项指标值之和的均值。

由表3分析可知,在4个因素中,恒温温度对合成滤料吸附性能影响最大,其次是成孔剂添加量和水固比,恒温时间影响最小。在各种实验条件下,本文确定多孔水泥石合成滤料制备最优工艺组合为  $A_1B_3C_1D_1$ :即水固比为0.25,成孔剂/水泥为0.3,恒温温度  $180^\circ\text{C}$ ,恒温时间4h。

经最优工艺组合制备出的多孔水泥石合成滤料,孔隙明显,形状规则,能够在水溶液中提供碱性氛围和足够钙离子浓度,对磷酸盐具有较强的吸附能力,见图1。

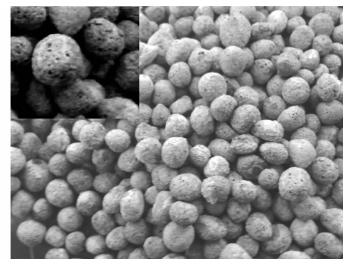


图1 多孔水泥石合成滤料实物图

### 2.2 pH对吸附除磷效果的影响

pH值对水泥石合成滤料除磷影响较大,实验结果如图2所示,随着pH值的升高,原水浓度分别为  $10$ 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,水泥石合成滤料对磷的去除率均呈先上升后下降的趋势,并且,当pH为  $5 \sim 9$  范围内时对磷的去除效果最好,对  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度的含磷废水去除率高达  $98\%$  以上。水泥石合成滤料主要通过提供碱度和溶出钙离子,与溶液中磷酸根离子结合形成沉淀达到除磷目的,pH过低,溶液呈酸性,无法满足形成沉淀条件,只有当pH达到一定范围时,反应才进行<sup>[10]</sup>,即需消耗部分水泥石合成滤料提供碱度使溶液pH值上升至满足沉淀条件,这样势必减弱其除磷效能;碱性条件下,溶液中过多的  $\text{OH}^-$  会与磷酸根离子竞争滤料表面的活性中心,使滤料表面带大量负电荷,静电斥力的影响使磷酸根离子不易于接近滤料表面<sup>[20]</sup>。同时,水泥石合成滤料本身的供碱能力,使溶液的pH值维持在较高

范围内,因此,pH 越高除磷效果反而越差。考虑到市政污水一般 pH 在中性范围内(6~9),因此,在实际应用时可不调进水 pH 直接用多孔水泥石合成滤料进行除磷。

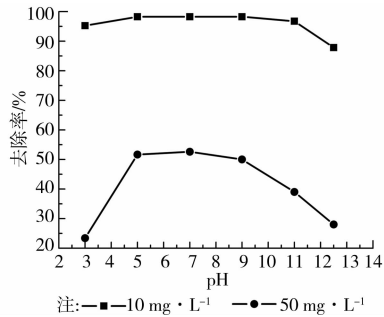


图 2 pH 对多孔水泥石合成滤料除磷影响

### 2.3 投加量对吸附除磷效果的影响

多孔水泥石合成滤料投加量对其吸附除磷效果的影响如图 3 所示,磷的去除率随着合成滤料的投加量的增加而增大,但受原水磷浓度影响较大,浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,投加量为  $0.5 \text{ g}$ ,磷的去除率已高达  $95\%$ ,出水已达中国一级 A 排放标准(GB18919—2002);浓度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,合成滤料投加到  $3 \text{ g}$ ,去除率最高为  $89.6\%$ 。当投加量为  $3 \text{ g}$  时,2 种原水浓度磷的去除率均有所下降,但下降幅度相对较小,可能是吸附在滤料表面的弱吸附态磷因滤料投加量过大,在体系中相互碰撞有部分脱落到溶液中所致。因此,确定每  $100 \text{ mL}$  废水中多孔水泥石合成滤料最佳投加量为  $2.5 \text{ g}$ 。

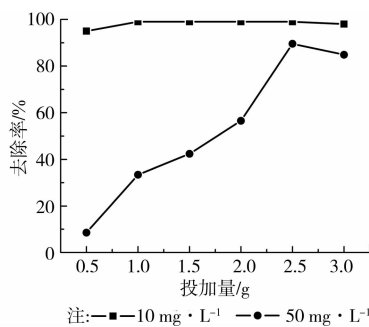


图 3 投加量对多孔水泥石合成滤料除磷影响

### 2.4 初始磷浓度对吸附除磷效果的影响

初始磷浓度对滤料除磷效果的影响如图 4 所示,随溶液中磷的初始浓度的增大,多孔水泥石合成滤料对磷的去除率表现出先增大后减小的变化趋势。当溶液中磷的浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,去除率达  $99.63\%$ ,出水浓度降低至  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当溶液中磷的浓度升高至  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,去除率升高了  $0.2\%$ 。原因可能是由于溶液中磷酸根离子浓度较

低,而水泥石合成滤料释放的钙离子浓度比磷酸根离子浓度高得多,抑制了其向生成磷酸钙的方向移动。提高原水初始浓度即提高溶液中磷酸根离子的浓度,可以使其与钙离子进一步结合生成沉淀。当溶液中磷浓度高于  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,去除率开始明显降低,表明制备的多孔水泥石合成滤料除磷过程受原水初始浓度影响较大,该滤料适合处理浓度范围  $5 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的含磷废水。

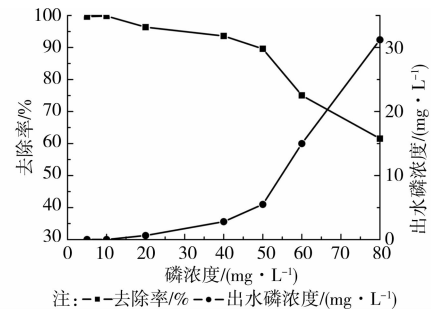


图 4 初始磷浓度对多孔水泥石合成滤料除磷影响

### 2.5 多孔水泥石合成滤料对磷的吸附速率

2.5.1 静态吸附动力学曲线 在不同反应时间所测得的吸附量与吸附时间的关系,作静态吸附动力学曲线如图 5 所示。初始阶段吸附量增加迅速,  $32 \text{ h}$  后趋于平缓,表明达到吸附平衡。此时其吸附容量为  $4.980 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

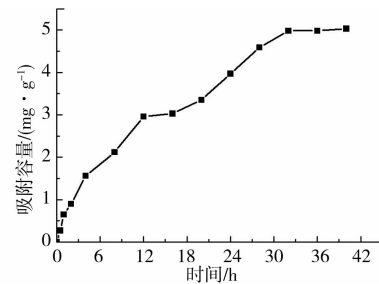


图 5 多孔水泥石合成滤料对磷的静态吸附动力学曲线

### 2.5.2 动力学拟合

采用 Elovich、准一级和准二级动力学方程进行拟合,结果如表 4 所示,表明准二级动力学模型的拟合性优于准一级和 Elovich 动力学模型,故认为多孔水泥石合成滤料吸附磷的吸附行为可用准二级动力学模型描述。

表 4 吸附动力学模型参数

动力学模型	方程	R <sup>2</sup>
Elovich 动力学模型	$y = 1.5797x + 1.4437$	0.8349
准一级动力学模型	$y = 0.0533x + 0.1037$	0.9344
准二级动力学模型	$y = 0.1958x + 1.7774$	0.9875

2.5.3 内扩散动力学 水中多孔吸附剂对吸附质的吸附过程分为颗粒外部扩散(膜扩散)、内部扩散和吸附反应3个阶段<sup>[21]</sup>。第3阶段一般进行很快,故吸附受前两阶段扩散速度控制。若吸附速度主要由颗粒内部扩散速度控制,则任意时刻 $t$ 的吸附量 $q_t$ 与时间 $t$ 成正比关系且过原点,其数学表达式<sup>[22-23]</sup>为

$$q_t = k_{id} t^{0.5} \quad (2)$$

式中: $q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $k_{id}$ 为内部扩散速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$ 。

其对数形式为

$$\lg q_t = \lg k_{id} + 0.5 \lg t \quad (3)$$

按式(3)对多孔水泥石合成滤料对磷吸附的动力学数据进行拟合,结果如图6所示。

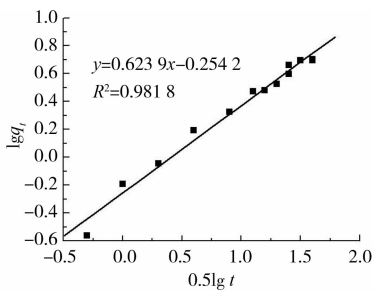


图6 多孔水泥石合成滤料对磷吸附的内部扩散动力学

由图6可知,多孔水泥石合成滤料对磷吸附的内部扩散动力学曲线的线性相关系数 $R^2$ 接近于1,可认为 $\lg q_t$ 与 $0.5 \lg t$ 是线性关系,因此可判定该合成滤料吸附水中磷的吸附速率是由颗粒内部扩散速率控制。

2.5.4 Boyd动力学 为验证多孔水泥石合成滤料吸附水中磷的吸附速率是由颗粒内部扩散速率控制的结论,动力学数据用式(4)即Boyd动力学模型作进一步分析<sup>[22]</sup>。

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp(-Bt) \quad (4)$$

式中, $F$ (即 $\frac{q_t}{q_e}$ )为不同时刻 $t$ 的吸附量的函数; $Bt$ 为 $F$ 的数学函数。

式(4)可简化为

$$Bt = -0.498 5 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (5)$$

按照式(5)对其进行分析,结果如图7所示。

由图7所示,Boyd动力学曲线的 $R^2$ 接近于1,故可认为 $Bt$ 和 $t$ 是线性关系,因此亦表明多孔水泥石合成滤料吸附磷的吸附速率由颗粒内部扩散速率控<sup>[23]</sup>。

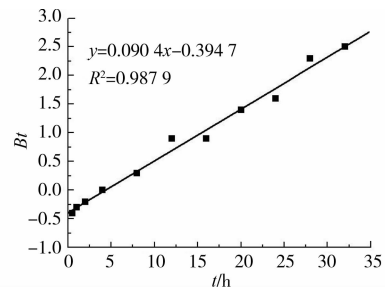


图7 多孔水泥石合成滤料的Boyd动力学

### 3 结论

1)以普通硅酸盐水泥为主要原料,通过添加成孔剂造孔和高温蒸养制备出的多孔水泥石合成滤料孔隙明显,形状规则,能够在水溶液中提供碱性氛围和足够钙离子浓度,对磷酸盐具有较强的吸附能力。

2)通过不同实验条件对多孔水泥石合成滤料吸附除磷效果的考察,pH值对滤料吸附水中磷的效果影响较大,pH在中性条件下,吸附效果最好。该滤料对含磷浓度 $5 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右的水样,可直接处理,出水优于城镇污水处理厂综合排放一级A标准。

3)吸附动力学过程分析可知,该滤料除磷吸附速率特性与准二级动力学模型拟合较好且吸附速率由颗粒内部扩散速率控制。

### 参考文献:

- [1] Chubar N I, Kan A, Strelko V, et al. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers [J]. Colloids and Surfaces A, 2005, 255(1/2/3): 55-63.
- [2] Biswas B K, Inoue K, Ghimire K N, et al. Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(18): 8685-8690.
- [3] Genz A, Korrruller A, Jekel M. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide [J]. Water Research, 2004, 38(16): 3523-3530.
- [4] 王挺,王三反,陈霞. 活性氧化铝除磷吸附作用的研究 [J]. 水处理技术, 2009, 35(3): 101-106.  
Wang T, Wang S F, Chen X. Study on phosphorus removal by adsorption on active alumina [J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(3): 101-106.
- [5] Zhao Y Q, Yue Q Y, Li Q, et al. Characterization of red mud granular adsorbent (RMGA) and its performance on phosphate removal from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 193-194: 161-168.
- [6] 项学敏,周红光,李厚芬,等. 含钙废弃物对废水中磷的

- 去除性能及机理研究[C]//水资源管理与工程国际学术会议. 郑州, 2011: 1-6.
- [7] Kostura B, Kulveitova H, Lesko J. Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions [J]. *Water Research*, 2005, 39(20): 1795-1802.
- [8] 曹艳, 任勇翔, 黄廷林, 等. 水化普通硅酸盐水泥吸附水中氟化物的动力学与热力学解析[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(2): 200-206.
- Cao Y, Ren Y X, Huang T L, et al. Kinetic and thermodynamic analysis of fluoride adsorption to hydrated Portland cement [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25(2): 200-206.
- [9] 刘宝河, 张林生, 郑俊, 等. TBX 多孔陶粒滤料制备及废水吸附除磷试验研究 [J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2010, 46(3): 389-394.
- Liu B H, Zhang L S, Zheng J, et al. Research on phosphorus removal from wastewater by TBX porous ceramisite filter media [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2010, 46(3): 389-394.
- [10] Chen X C, Kong H N, Wu D Y. Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(5): 575-580.
- [11] Moriyama K, Kojima T, Minawa Y, et al. Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate [J]. *Environmental Technology*, 2001, 22(11): 1245-1252.
- [12] 郑红, 张蓓蓓, 马鸿文, 等. 以合成雪硅钙石为晶种回收废水中的磷 II: 产物形态表征[C]//中国矿物岩石地球化学学会第 11 届学术年会, 北京, 2007: 244-245.
- [13] Matsui K, Kikuma J, Tsunashima M, et al. In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete. Influence of silica source reactivity and AI addition [J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(5): 510-519.
- [14] 余占环, 丁志斌, 程婷婷. 不同基质人工湿地处理低磷负荷生活污水的研究[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(23): 72-74.
- Yu Z H, Ding Z B, Cheng T T. Different substrates used in constructed wetland for treatment of domestic sewage with low phosphorus load [J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(23): 72-74.
- [15] Park J Y, Byun H J, Choi W H, et al. Cement paste column for simultaneous removal of fluoride, phosphate, and nitrate in acidic wastewater [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(8): 1429-1437.
- [16] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [17] 于衍真, 赵春晖, 冯岩. 复合沸石滤料的制备及其性能测试[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(10): 2207-2210.
- Yu Y Z, Zhao C H, Feng Y. Preparation and performance test of composite clinoptilolite filter materials [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(10): 2207-2210.
- [18] 马振珠, 岳汉威, 宋晓岚. 水泥水化过程的机理、测试及影响因素[J]. *长沙大学学报*, 2009, 23(2): 43-46.
- Ma Z Z, Yue H W, Song X L. Preparation and performance test of composite clinoptilolite filter materials [J]. *Journal of Changsha University*, 2009, 23(2): 43-46.
- [19] Zhao Y L, Zhang Y M, Chen T J, et al. Preparation of high strength autoclaved bricks from hematite tailings [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 28(1): 450-455.
- [20] 阎存仙, 周红. 粉煤灰处理含磷废水的研究[J]. *上海环境科学*, 2000, 19(1): 33-34.
- Yan C X, Zhou H. Study on removal of phosphorus from wastewater by fly ash [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2000, 19(1): 33-34.
- [21] 陆柱, 蔡兰坤, 丛梅. 给水与用水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [22] Debnath S, Ghosh U C. Kinetics isotherm and thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40(1): 67-77.
- [23] Cheung W H, Szeto Y S, McKay G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(15): 2897-2904.