

市政污水厂二级出水深度脱氮除磷吸附材料

林海 江乐勇 赵志英 陈月芳

北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083

摘要 针对二级出水中氮、磷含量较高问题, 对采用吸附法去除水中的氮、磷的天然吸附剂进行了改性和复合处理实验. 结果表明, 对天然沸石进行的四种改性方法中, 改性效果排序为: 盐热改性 > 盐改性 > 热改性 > 酸改性. 经过盐热改性后的沸石脱氮能力提高了 31.58%, 最佳改性条件为: 质量分数 5.7% 的 NaCl 改性 2 h, 500 °C 煅烧 0.5 h. 经复合后, 改性沸石的除磷能力提高了 68.35%, 复合最佳条件为: LaCl₃ 质量分数 0.4%, 复合时间 1 h, 200 °C 复焙烧失 1 h. 应用改性和复合后的吸附剂处理二级出水, 可以有效地解决出水中氮、磷含量超标的问题.

关键词 吸附材料; 沸石; 氮氮; 磷; 市政污水

分类号 X703.1

Adsorption materials of nitrate and phosphate removal in secondary effluent advanced treatment

LIN Hai, JIANG Le-yong, ZHAO Zhi-ying, CHEN Yue-fang

School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing Beijing 100083, China

ABSTRACT To solve the problem of high-concentration nitrogen and phosphorus in secondary effluent, nature zeolite was modified and compounded to remove nitrogen and phosphorus by using adsorption process. Experimental results show that among these four modification methods, the modification effects can be seen as follows: salt and thermal modification > salt modification > thermal modification > acid modification. After salt and thermal modification, the capability of ammoniacal nitrogen removal increases by 31.58%. The optimal conditions of salt and thermal modification are modifying in NaCl solution of 5.7% in mass fraction for 2 h, then 0.5 h calcination at 500 °C. After compounding, the capability of phosphorus removal increases obviously. The optimal conditions of compounding are compounding in LaCl₃ solution of 0.4% in mass fraction for 1 h, then 1 h calcination at 200 °C. Using the modified adsorption material to treat effluent from a secondary sedimentation tank, the problem of substandard nitrogen and phosphorus contents of effluent can be solved effectively.

KEY WORDS zeolite; adsorption materials; ammoniacal nitrogen; phosphorus; municipal sewage

氮、磷是引起水体富营养化的主要元素^[1]. 目前, 水体富营养化已是湖泊、水库和海洋等水体遭受的主要污染问题. 为防止传统二级生物出水对受纳水体的富营养化污染问题, 世界各国在污水脱氮除磷方面开展了广泛的研究^[2-3].

吸附法脱氮除磷技术在近几年受到越来越多学者的关注^[4-5]. 目前吸附法同步深度脱氮除磷的研究还不多见, 对改性后的天然矿物吸附材料进行无机复合, 利用合成的吸附材料的优异性能对市政污

水的二沉池出水进行深度脱氮除磷, 将是今后研究的重要方向. 本研究针对目前市政污水二级出水氮磷偏高的现状, 通过实验研究, 制备出一种廉价高效的深度脱氮除磷的复合吸附材料, 为市政污水深度脱氮除磷工艺的研究拓展了新的领域.

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验天然沸石产自河北省宣化县洁坤沸石新技

收稿日期: 2008-10-14

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划重大资助项目(No. 2006BAC19B01)

作者简介: 林海(1966—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: linhai@ces.ustb.edu.cn

术加工有限公司,其组成如表1所示.氯化镧、氯化钠、氯化铵、氢氧化钠、磷酸二氢钾和盐酸均为分析纯.实验仪器主要有HZQ-F160型全温振荡培养箱、DHG-9053A型电热恒温鼓风干燥箱、WFZ UV-2000型紫外可见分光光度计、320型pH计和SX-10-13型箱式电阻炉.市政污水厂二级出水指标为:氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$) $15 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总磷(TP) $3 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

表1 沸石主要成分(质量分数)

Table 1 Composition of zeolite %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	LOI
79.06	16.23	0.46	0.63	0.80	1.80	0.7	0.5

1.2 实验方法

1.2.1 改性实验

沸石本身对氨氮的吸附效果较好,除磷的效果较差.沸石在改性后除磷效果没有改善,故在改性实验中只用氨氮的去除率来评价沸石的改性效果.

(1) 酸改性. 改性试剂采用不同体积分数(0.3%, 1.0%, 3.0%, 4.0%, 6.0%, 8.0%, 14.0%和18.0%)的盐酸,酸改性的固液比为 $S/L = 1/10 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. 对改性后的吸附剂进行吸附实验,确定改性的最佳酸液浓度.

(2) 盐改性. 改性试剂采用不同质量分数(2.0%, 3.9%, 5.7%, 7.4%, 9.1%, 10.7%和13.0%)的NaCl溶液,NaCl改性的固液比 $S/L = 1/50 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. 对改性后的吸附剂进行吸附实验,确定改性的最佳NaCl溶液浓度.

(3) 热改性. 本实验采用单因素实验法. 实验优化参数确定为:①热改性温度;②热改性时间.

(4) 盐热改性. 盐热改性是盐改性和热改性方法的联合. 选取盐改性效果最好的吸附剂,分别在200, 300, 400, 500和600℃下在最佳煅烧时间下煅烧,对不同温度下煅烧后的吸附剂样品进行脱氮吸附实验,选择脱氮效果最好的煅烧温度点.

1.2.2 复合吸附材料的制备实验

沸石在复合后对脱氮的效果影响不大,但除磷效果会有明显改善,故在复合实验中用磷的去除率来评价沸石的复合效果. 实验采用单因素实验方法,实验优化参数确定为:①无机载入剂质量分数(固液比 $S/L = 1/50 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$);②复合时间;③复焙烧失温度;④复焙烧失时间.

1.2.3 吸附实验

根据二沉池出水指标,分别配制 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮溶液和 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷溶液,先将吸附材料样品放入

烘箱中于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 0.5 h, 然后称取一定质量(氨氮吸附 1.0 g , 磷吸附 0.2 g) 的吸附材料样品投加到一系列 250 mL , 质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨氮溶液及 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷溶液水样中, 再将容量瓶放入全温振荡箱中在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡反应 2 h, 静置后, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜抽滤, 最后取上清液分别测定氨氮及磷含量.

2 结果和讨论

2.1 改性研究

沸石原样的吸附实验结果(氨氮初始质量浓度为 $20.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); 氨氮去除率为 53.29%, 剩余氨氮质量浓度为 $9.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附氨氮容量为 $2.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

2.1.1 酸改性

由图1可知,酸改性后沸石氨氮去除能力改善的幅度不是很大. 在实验选取的盐酸含量范围内,最佳点出现在盐酸的体积分数为 6.0%, 氨氮去除率为 60.85%, 剩余氨氮质量浓度为 $7.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附氨氮容量为 $3.04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 随着酸含量的增加,氨氮的去除率大致呈先增加后下降的趋势.

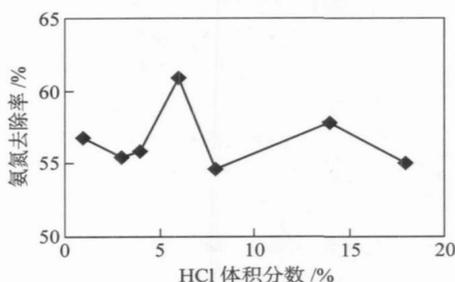


图1 盐酸含量对脱氮效果的影响

Fig. 1 Effect of HCl content on the nitrogen removal of zeolite

酸改性主要是采用适当的酸含量通过溶解沸石结构中微孔内的杂质,使孔道疏通,半径较小的 H^+ 能置换出其层间部分 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,一方面可以增大微孔容积,另一方面可以脱除结构中的铝,从而提高其吸附性能^[6-7]. 若酸含量过低,会使孔道内杂质溶解不充分,导致去除率和原样相差不大;若酸含量过大,就有可能使原有的微孔结构遭到破坏,而大部分吸附表面积是由微孔提供的,从而导致去除率的下降^[8].

2.1.2 盐改性

由图2可知,氨氮的去除率随改性NaCl含量变化而变化,在NaCl质量分数超过5.66%后,去除率渐渐趋于稳定. 盐改性后沸石的氨氮去除能力改善的幅度较大. 在实验选取的NaCl含量范围内,最佳

点出现在 NaCl 质量分数为 5.66%, 氨氮去除率为 77.46%, 剩余氨氮质量浓度为 $4.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附氨氮容量为 $3.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

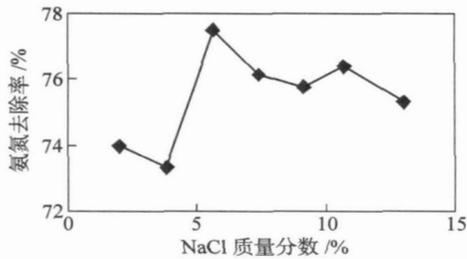


图2 NaCl 含量对脱氮效果的影响

Fig. 2 Effect of NaCl content on the nitrogen removal of zeolite

沸石对各种阳离子的选择性大小的顺序为: $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [9]. 经 NaCl 常温浸泡改性后的天然沸石可以明显降低沸石中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量而提高 Na^+ 含量, 从而明显提高其对氨氮的吸附交换量[10]. 天然沸石中钙镁离子较多, 而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 带正电荷数是 NH_4^+ 的 2 倍, 静电吸附作用较强, 从而减弱了沸石吸附 NH_4^+ 的能力. 利用沸石对 Na^+ 的选择性大于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 这一规律, 选择 NaCl 对沸石进行改性置换出天然沸石结构中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 从而较大地提高了沸石对 NH_4^+ 的交换作用[11].

2.1.3 热改性

由图 3 可知, 氨氮的去除率随改性温度变化而变化. 热改性后沸石的氨氮去除能力改善幅度不是很大. 在实验选取的改性温度范围内, 氨氮的去除率最高点出现在温度为 400°C , 氨氮去除率为 68.40%, 剩余氨氮质量浓度为 $6.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附氨氮容量为 $3.42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

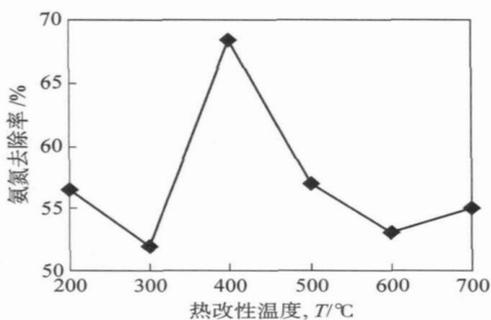


图3 温度对脱氮效果的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the nitrogen removal of zeolite

天然沸石结构中形成的孔道, 通常主要由水分子——沸石水所占据. 若使其具有吸附性能, 则需要去除沸石水. 通常情况下, 对沸石进行适当温度

下煅烧处理, 沸石水即可大量逸出[12]; 但温度过高或过低都会使氨氮的去除率有所降低. 在温度较低时, 沸石水的脱除不够充分, 使得其吸附性能提高不明显; 而温度过高会破坏沸石的孔道结构, 吸附能力反而下降.

热改性时间也会对沸石的吸附性能造成影响. 为确定热改性的最佳时间, 对沸石在最佳热改温度 400°C 下分别进行了 0.5, 1.0 和 2.0 h 的热改性. 由图 4 可知, 在热改性时间为 0.5 h 时有最佳实验点, 氨氮去除率为 68.47%, 剩余氨氮质量浓度为 $6.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附氨氮容量为 $3.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

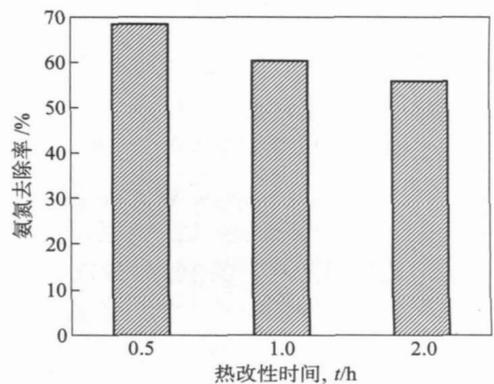


图4 热改性时间对脱氮效果的影响

Fig. 4 Effect of thermal modification time on the nitrogen removal of zeolite

2.1.4 盐热改性

首先用质量分数 5.66% 的 NaCl 溶液进行盐改性, 干燥后在 200, 300, 400, 500 和 600°C 下进行 0.5 h 的热改性. 在降低沸石中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量, 提高 Na^+ 含量之余, 脱除盐改性后的沸石水, 提高其吸附性能.

由图 5 可知, 盐改性后沸石的氨氮去除能力改善的幅度较大. 在实验所研究的温度范围内, 去除率随着温度的上升而增加, 在温度为 500°C 后, 渐渐趋于平稳. 因此实验的最佳点选择为 NaCl 质量分数为 5.66%, 热改温度 500°C , 热改性时间 0.5 h. 此时氨氮的去除率为 84.87%, 剩余氨氮质量浓度为 $3.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附氨氮容量 $4.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

2.2 复合吸附材料的制备研究

盐热改性后的沸石作为复合的初始材料除磷效果较差, 磷的去除率 7.01%, 剩余磷的质量浓度为 $4.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附磷容量为 $0.88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 用 LaCl_3 作为无机载入剂, 是利用过渡元素 La 的水合金属氧化物能对磷酸根类阴离子有特性吸附作用[13]. 用不同含量的 LaCl_3 在 pH 为 10 的条件下对沸石进行

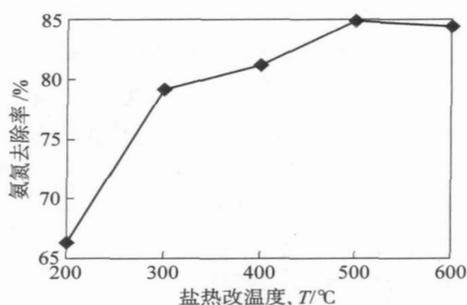


图 5 沸石盐热改性温度对脱氮效果的影响

Fig. 5 Effect of salt and thermal modification temperature on the nitrogen removal of zeolite

浸泡振荡后,再对其进行焙烧,使得吸附剂上的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 转变成为氧化镧,然后进行吸附实验.

2.2.1 无机载入剂含量的确定

对材料进行复合后,其对磷的去除率较原样和改性材料得到了明显的提高(初始磷质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 由图 6 可知,复合 2 h 后,在实验选取的 LaCl_3 质量分数为 0.1%~0.2% 时,磷的去除率随 LaCl_3 质量分数升高而降低; LaCl_3 质量分数为 0.2%~0.4% 时,磷的去除率随 LaCl_3 质量分数升高而增加; LaCl_3 质量分数为 0.4%~0.6% 时,磷的去除率随 LaCl_3 质量分数升高而降低. 磷去除率最高点出现在 LaCl_3 质量分数为 0.4% 时,此时磷去除率为 40.68%, 剩余磷质量浓度为 $5.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附磷容量为 $5.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

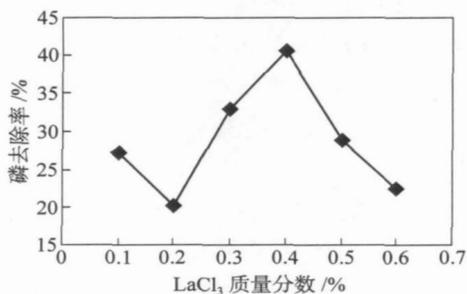


图 6 LaCl_3 含量对除磷效果的影响

Fig. 6 Effect of LaCl_3 content on the phosphate removal of zeolite

La^{3+} 离子浓度过低,会使得复合到沸石上的 La^{3+} 离子太少,从而影响其除磷的效率;而 La^{3+} 离子浓度过高,就有可能堵塞沸石本身内部的微孔,也会影响其除磷的效率.

2.2.2 复合时间的确定

在确定了最佳复合含量后,对材料在最佳复合含量(LaCl_3 质量分数为 0.4%) 下进行不同时间复合(初始磷质量浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 由图 7 可知,在实验所选取的复合时间范围内,材料对磷的去除率

随着复合时间的增加先上升后下降. 如果复合时间过短,会使得材料复合不充分,而无法取得较好的除磷效果;但是复合时间过长, $\text{La}(\text{OH})_3$ 就会由于长时间的振荡而从沸石表面脱落. 因此,选取最佳点为复合时间 1 h, 此时磷的去除率为 59.19%, 剩余磷质量浓度为 $2.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附磷容量为 $3.70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

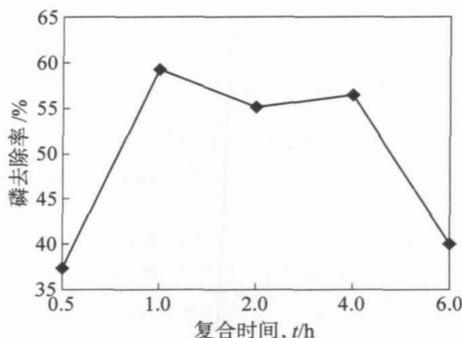


图 7 复合时间对除磷效果的影响

Fig. 7 Effect of compounding time on the phosphate removal of zeolite

2.2.3 复焙烧失温度的确定

水合氧化镧是复合材料发挥除磷的主要成分,对复合后材料的复焙烧失,将 $\text{La}(\text{OH})_3$ 转化为氧化镧而使其在吸附时发挥作用. 由于材料在改性时选取的温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 为了不破坏改性后材料的结构,在复焙烧失实验选取的温度不超过 $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

在实验选取的温度范围内(如图 8),在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 前,材料对磷的去除率随焙烧温度升高而下降,在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时稍有回升. 实验的最佳点出现在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,此时磷去除率为 88.82%, 剩余磷的质量浓度为 $0.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附磷容量为 $5.55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

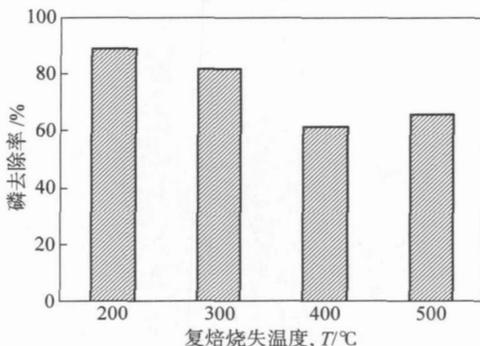


图 8 复焙烧失温度对除磷效果的影响

Fig. 8 Effect of re-baking temperature on the phosphate removal of zeolite

2.2.4 复焙烧失时间的确定

实验选取 0.5, 1.0, 2.0 和 3.0 h 对复合后材料分别进行 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧. 从实验结果可知(如图 9), 在

焙烧时间为 1 h 时, 对除磷的效果最佳, 此时磷的去除率为 75.36%, 剩余磷质量浓度为 $1.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附磷容量为 $4.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

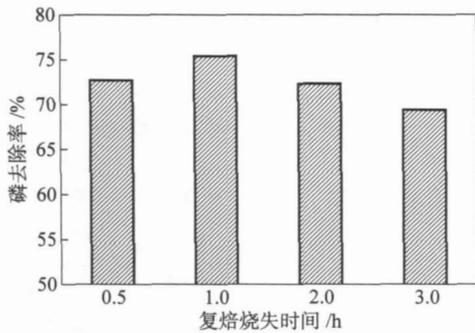


图9 复焙烧失时间对除磷效果的影响

Fig. 9 Effect of re-baking time on the phosphate removal of zeolite

复焙烧失时间越短, 就会使 $\text{La}(\text{OH})_3$ 转化为氧化镧不够充分, 从而影响其除磷效率; 而复焙烧失时间过长, 会引起沸石内部的微孔坍塌, 使吸附的面积减少, 从而降低其吸附性能。

3 复合吸附材料在市政污水二级出水深度脱氮除磷中的应用

由于改性复合实验脱氮除磷吸附剂投加量分别为 1.0 和 0.2 g, 综合考虑, 取 1.0 g 改性复合后的吸附剂投加到 250 mL 市政污水二级出水水样中, 吸附 2 h, 进行同步脱氮除磷, 实验结果如表 2。

表2 市政污水二级出水处理后水质

Table 2 Water quality using the modified adsorption materials to treat secondary effluent

初始氨氮质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	13.3
剩余氨氮质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.11
氨氮去除率/%	99.2
初始磷质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	4.67
剩余磷质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.03
磷去除率/%	99.4

将改性并复合后的吸附剂应用于市政污水二级出水中, 其氨氮的去除率达 99.2%, 剩余氨氮的质量浓度为 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 磷的去除率达 99.4%, 剩余磷的质量浓度为 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均达到了地表水环境质量标准——V 水质标准 (氨氮 $(\text{NH}_3\text{-N}) \leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总磷(TP) $\leq 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 表明吸附剂同步脱氮除磷的效果较好。

4 结论

(1) 四种改性方法中, 改性后脱氮效果递减, 顺

序为: 盐热改性 > 盐改性 > 热改性 > 酸改性。

(2) 经过盐热改性后的沸石其脱氮能力得到很大提高, 其最佳的改性条件: 质量分数 5.7% 的 NaCl 溶液改性 2 h, 煅烧温度 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧时间 0.5 h。

(3) 经复合后, 改性沸石的除磷能力得到明显提高, 其最佳条件: LaCl_3 质量分数 0.4%, 复合时间 1 h, 复焙烧失温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 复焙烧失时间 1 h。

(4) 应用改性、复合后吸附剂处理市政污水二级出水, 其氨氮去除率达 99.2%, 剩余氨氮的质量浓度为 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 磷去除率达 99.4%, 剩余磷的质量浓度为 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均达到了地表水环境质量标准——V 水质标准, 表明吸附剂同步脱氮除磷的效果较好, 可以有效地解决出水中氮磷含量超标的问题。

参 考 文 献

- [1] Chen S Y, Wu Z M, Yu W B. Formation, harmfulness, prevention, control and treatment of waters eutrophication. *Environ Sci Technol*, 1999(2): 11
(陈水勇, 吴振明, 俞伟波. 水体富营养化的形成, 危害和防治. 环境科学与技术, 1999(2): 11)
- [2] Mena-Duran C J, Sun-Kou M R, Lopez T, et al. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(13): 5762
- [3] Ensar O. Sorption of phosphate from solid/liquid interface by fly ash. *Colloids Surf A*, 2005, 262: 113
- [4] Li B, Ning P, Chen Y B. Nitrogen and phosphate removal by activated zeolite with lanthana. *J Wuhan Univ Technol*, 2005, 27(9): 56
(李彬, 宁平, 陈玉保. 氧化镧改性沸石除磷脱氮研究. 武汉理工大学学报, 2005, 27(9): 56)
- [5] Ye H P, Chen H Z, Sheng Y Q, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites. *Sep Purif Technol*, 2006, 50: 283
- [6] Huo A Q, Jiang H. The mechanism investigation for removing lead in drinking water by modified natural zeolite. *Inorg Chem Ind*, 1998, 30(2): 14
(霍爱群, 姜华. 改性天然沸石用于饮用水体除铅机理探讨. 无机盐工, 1998, 30(2): 14)
- [7] Xing F, Ding H, Feng N Q. The research about activated processing of improving adsorption capacity of natural zeolite. *Conserv Util Miner Resour*, 2000(2): 17
(邢锋, 丁浩, 冯乃谦. 活化处理提高天然沸石吸附能力的研究. 矿产保护与利用, 2000(2): 17)
- [8] Yang L F, Huo J P, Zheng B. Experimental study on the removal of phosphate from wastewater with acid-modified fly ash. *Fly Ash Comprehens Util*, 2006(3): 18
(杨林锋, 瞿建平, 郑波. 酸改性粉煤灰去除污水中磷的试验研究. 煤灰综合利用, 2006(3): 18)
- [9] Li Z, Fu K, Xia Q B. Modification of natural zeolite and adsorp-

- tion of ammonia nitrogen by modified natural zeolite. *J South China Univ Technol*, 2007, 35(4): 6
(李忠, 符瞰, 夏启斌. 改性天然沸石的制备及对氨氮的吸附. 华南理工大学学报, 2007, 35(4): 6)
- [10] Kirik S D, Dubkov A A, Dubkova S A, et al. X-ray powder diffraction and t. p. d. study of SO₂ adsorption on type Y zeolite. *Zeolites*, 1992, (12): 292
- [11] Ren G, Cui F Y. Study of modified zeolite to remove ammonia nitrogen in water. *Tech Equip Environ Pollut Control*, 2006, 7(3): 75
(任刚, 崔福义. 改性天然沸石去除水中氨氮的研究. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(3): 75)
- [12] Wang L J, Lin C M. Research progress of nitrogen and phosphorus removal from water by modified zeolite. *J Anhui Agric Sci*, 2007, 35(20): 6207
(王黎瑾, 林春绵. 改性沸石净化水中氮磷的研究进展. 安徽农业科学, 2007, 35(20): 6207)
- [13] Ding W M, Huang X, Zhang L P. Removal of phosphorus from aqueous solution by lanthanum hydrate. *Environ Sci*, 2003, 24(5): 110
(丁文明, 黄鑫, 张力平. 水合氧化镧吸附除磷的实验研究. 环境科学, 2003, 24(5): 110)
- (上接第 536 页)
- [3] Chang W S, Sun L M, Hao Q M. Application of the delimitation method of dynamic economic mining boundary to the mining of low grade ore body of Fankou lead-zinc mine. *Gold*, 2003, 24(5): 19
(畅文生, 孙立明, 郝全明. 动态经济开采边界圈定方法在凡口铅锌矿低品位矿体开采中的应用. 黄金, 2003, 24(5): 19)
- [4] Xu T. Optimum intensification of reserves development. *Nat Resour Econ China*, 2004, 7(12): 4
(徐焘. 矿量开发最佳集约化程度优选研究. 中国国土资源经济, 2004, 7(12): 4)
- [5] Osanloo M, Ataie M. Using equivalent grade factors to find the optimum cut-off grades. *Miner Eng*, 2003, 16(2): 771
- [6] Jiang S H, Li D B. Decision for mining and dressing of low-grade ores by breakeven grades. *Jiangxi Nonferrous Met*, 2006, 20(1): 22
(江四海, 李德斌. 运用盈亏平衡品位进行低品位矿采选决策. 江西有色金属, 2006, 20(1): 22)
- [7] Xiang P C, Xie Y L. Determining critical grade of low grade ore utilization by break even analysis. *Met Mine Des Constr*, 2001, 23(6): 24
(向鹏程, 谢英亮. 应用盈亏平衡分析法确定低品位矿利用的临界品位. 冶金矿山设计与建设, 2001, 23(6): 24)
- [8] Chen S R. Calculating the class-difference-grade of Hetai gold mine by reverse deduction method. *South Iron Steel*, 2000, 114(6): 18
(陈少荣. 用倒推方法计算河台金矿级差品位. 南方钢铁, 2000, 114(6): 18)
- [9] Zhou L S. The Account and application of the gradation quality in gold ore. *Gold Sci Technol*, 1998, 6(4): 45
(周龙寿. 黄金矿山级差品位的计算与应用. 黄金科学技术, 1998, 6(4): 45)
- [10] Wu Z L, Fu Q, Wang L. Using differential grade index to carry out dynamic appraisal of mine production. *Gold*, 2000, 21(8): 28
(吴忠良, 付强, 王林. 应用级差品位指标动态评价矿山生产过程. 黄金, 2000, 21(8): 28)
- [11] Zhang B R, Sun L N. An approach to the grade difference index of gold mines. *J Shenyang Inst Gold Technol*, 1995, 14(2): 125
(张宝仁, 孙丽娜. 岩金矿山级差品位指标的探讨. 沈阳黄金学院学报, 1995, 14(2): 125)