

文章编号: 1674-5566(2010)05-0692-06

氯化钠改性沸石对氨氮的吸附作用

林建伟¹, 詹艳慧²

(1. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306;

2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 采用 30℃ 和 90℃ 的 NaCl 溶液改性浙江缙云产天然沸石, 通过静态吸附实验考察天然沸石及改性沸石对溶液中氨氮的吸附能力及机制, 结果表明, NaCl 改性可以提高沸石对氨氮的吸附能力。天然沸石及 NaCl 改性沸石对氨氮的吸附动力学过程符合“初期快速吸附, 后期缓慢稳定”的特点。假二级动力学模型适合描述天然沸石及 NaCl 改性沸石对氨氮的吸附过程, 颗粒内扩散模型仅适合于描述吸附反应初期天然沸石及 NaCl 改性沸石对氨氮的吸附过程。天然沸石和 NaCl 改性沸石对溶液中氨氮的吸附过程满足 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型。90℃ NaCl 改性沸石、30℃ NaCl 改性沸石及天然沸石的氨氮饱和吸附量分别为 19.5 mg/g、17.8 mg/g 和 17.2 mg/g。离子交换作用决定了溶液中氨氮向天然沸石及 NaCl 改性沸石的全部转移量。

关键词: 天然沸石; NaCl 改性沸石; 等温吸附模型; 动力学模型; 氨氮

中图分类号: X 131.2 **文献标识码:** A

Removal of ammonium from aqueous solution using NaCl modified zeolite

LIN Jianwei¹, ZHAN Yanhui²

(1. College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this study, natural zeolite pretreated by sodium chloride solution under thermal treatment was used to remove ammonium from aqueous solution. Adsorption kinetics, adsorption equilibrium isotherms and adsorption mechanism were investigated by conducting a series of batch experiments. The results indicated that NaCl modified zeolite exhibited higher ammonium adsorption capacity than natural zeolite. The kinetic studies showed that the adsorption of ammonium onto natural zeolite and NaCl modified zeolite could be described by the pseudo-second-order kinetic model and followed the intra-particle diffusion model only during the initial stage of the adsorption process. The results from adsorption equilibrium studies indicated that the Freundlich and Langmuir isotherm models were well fitted to experimental data. The maximum adsorption capacity of zeolite treated by 90℃ NaCl solution, zeolite treated by 30℃ NaCl solution and natural zeolite were 19.5 mg/g, 17.8 mg/g and 17.2 mg/g respectively. The results also showed that the adsorption of ammonium from aqueous solution by the natural zeolite and the zeolite treated by NaCl solution is predominated by ion exchange, whereas physical adsorption has little influence.

收稿日期: 2010-01-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50908142); 上海市教委重点学科建设项目 (J50702)

作者简介: 林建伟 (1978-), 男, 副教授, 主要从事水污染控制原理与技术方面的研究。E-mail: jwlin@shou.edu.cn

Key words: natural zeolite; NaCl modified zeolite; adsorption isotherm model; adsorption kinetic model; ammonium

氨氮是闭合循环水产养殖系统中水生动物的主要代谢产物,而水中非离子氨氮的积累会对水生生物产生毒性^[1]。生物过滤技术是去除水产养殖水中氨氮的主要方法,近年来备受国内外学者的关注^[2-4]。生物过滤技术去除闭合循环水产养殖系统中氨氮的缺点是:氨氮生物降解的产物主要为硝酸盐,这易造成水中硝酸盐的积累,而养殖水中高浓度的硝酸盐会对某些水生生物产生一定的负面影响^[4-7]。为克服生物过滤技术在闭合循环水产养殖系统水体脱氮中的应用缺陷,一种方法是于生物过滤之后增加硝酸盐去除技术,另一种方法是研究开发新型的氨氮去除技术。天然沸石是呈架状结构的多孔性铝硅酸盐晶体,通常具备较强的物理吸附和离子交换能力。利用沸石的物理吸附性能和离子交换特性可能既可以实现对闭合循环水产养殖系统中氨氮的去除而又不会引起硝酸盐的积累。以往的研究表明,不同产地的天然沸石往往具备不同的氨氮吸附能力^[8-13],并且 NaCl 改性沸石通常具备更强的氨氮吸附能力^[14-21]。本研究针对浙江缙云产天然沸石,采用 30℃ 和 90℃ NaCl 溶液进行改性,通过静态吸附实验考察天然沸石及所制备的改性沸石对溶液中氨氮的吸附能力及机制,以期为闭合循环水产养殖系统中氨氮高效去除技术的发展提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验材料:天然沸石购自浙江省缙云县鸿达沸石厂。天然沸石的理化性质由厂家提供,孔径为 35~40 nm,热分解温度为 750℃,阳离子交换容量为 1 300~1 800 mmol/kg, Si/Al=4.25~5.25,化学成分为: SiO₂ (69.58%), Al₂O₃ (12.20%), Fe₂O₃ (0.87%), K₂O (1.13%), CaO (2.59%), MgO (0.13%), Na₂O (2.59%)。实验前天然沸石先用去离子水洗涤 5 遍后 105℃ 烘干,再经研磨过筛得粒径 0.18~0.38 mm 沸石备用。实验过程中所需要的化学试剂均为分析纯。实验用水均为去离子水。

实验仪器:飞鸽牌 TDL-5-A 型低速大容量

离心机,由上海安亭科学仪器厂生产; DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱,由上海一恒科技有限公司生产; DK-8B 型电热恒温水槽,由上海华连医疗器械有限公司生产; SHZ-A 水浴恒温振荡器,由上海博迅实业有限公司医疗设备厂生产; PHB-4 型酸度计,由上海精密科学仪器有限公司生产; 7230G 型可见分光光度计,由上海精密科学仪器有限公司生产。

1.2 改性沸石制备

分别取 2 份各 25 g 粒径 0.18~0.38 mm 的天然沸石放入锥形瓶中,并加入 250 mL 浓度为 1 mol/L 的 NaCl 溶液,再置于恒温水槽中,水浴温度分别控制于 30℃ 和 90℃ 条件下反应 2 h,振荡实验结束后取出沸石用去离子水洗涤 5 遍,再置于 105℃ 下烘干备用。

1.3 静态吸附实验设计

1.3.1 吸附动力学实验

称取 0.5 g 沸石(天然沸石或改性沸石)干样置于系列 250 mL 锥形瓶中,并加入初始氨氮浓度为 100 mg/L 的 NH₄Cl 溶液 100 mL。NH₄Cl 溶液的 pH 值预先通过 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 溶液调节至 6.5。将放置好沸石干样和 NH₄Cl 溶液的锥形瓶置于恒温振荡器中振荡,振荡条件为:温度 (25±0.5)℃ 和转速 150 r/min,定时 (0.5、1、2、4 和 8 h) 取出锥形瓶,并对锥形瓶中的固液混合物以 4 000 r/min 速度离心分离 10 min 后取上清液采用纳氏试剂分光光度法分析氨氮浓度。

1.3.2 吸附平衡实验

称取 0.5 g 沸石(天然沸石或改性沸石)干样置于系列 250 mL 锥形瓶中,并加入氨氮初始浓度分别为 50、100、150、200、250 和 300 mg/L 的 NH₄Cl 溶液 100 mL。NH₄Cl 溶液的 pH 值预先通过 0.1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 溶液调节至 6.5。将放置好沸石干样和 NH₄Cl 溶液的锥形瓶置于恒温振荡器上以 (25±0.5)℃ 和 150 r/min 振荡 72 h 再将锥形瓶中的固液混合物以 4 000 r/min 速度离心分离 10 min 后再取上清液采用纳氏试剂分光光度法分析氨氮浓度和采用 ICP-AES 法测定 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度。

2 结果与讨论

2.1 天然沸石和 NaCl改性沸石对氨氮的吸附动力学

图 1 为天然沸石、30℃ NaCl 改性沸石和 90℃ NaCl 改性沸石对氨氮的吸附动力学实验结果。由图 1 可见, 实验所用 3 种沸石吸附氨氮的动力学过程变化趋势是一致的, 符合“初期快速吸附, 后期缓慢稳定”的特点。4 h 时天然沸石、30℃ 时 NaCl 改性沸石和 90℃ 时 NaCl 改性沸石的氨氮单位吸附量分别达到 8.5 mg/g、10.4 mg/g 和 11.8 mg/g 而当反应时间由 4 h 增加到 8 h 时, 上述 3 种沸石的氨氮单位吸附量仅分别增加了 13%、9% 和 3%。从图 1 还可以看出, NaCl 改性可以提高沸石对氨氮的吸附能力, 尤其是反应时间较短时 NaCl 改性对沸石的氨氮吸附能力提高更为明显。当反应时间为 0.5 h 时, 30℃ NaCl 改性沸石和 90℃ NaCl 改性沸石的氨氮单位吸附量与天然沸石相比分别提高了近 0.6 倍和 1.5 倍, 而当反应时间为 4 h 时, 30℃ NaCl 改性沸石和 90℃ NaCl 改性沸石的氨氮单位吸附量与天然沸石相比仅分别提高了近 0.2 倍和 0.4 倍。

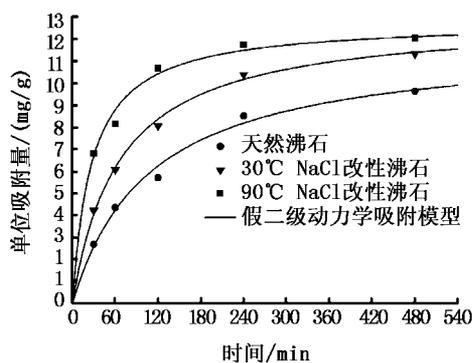


图 1 沸石对氨氮的吸附动力学曲线

Fig 1 Ammonium adsorption kinetics for zeolites
点为实验数据, 曲线为模型拟合值。

为确定实验所用 3 种沸石的氨氮吸附机制, 采用假二级动力学吸附模型和颗粒内扩散模型对图 1 的实验数据进行拟合。假二级动力学模型的数学方程可以表述为^[15]

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (1)$$

式中: k_2 为假二级动力学模型的速率常数 [$g/(mg \cdot min)$]; q 和 q_e 分别为 t 时刻的氨氮单

位吸附量和平衡时刻的氨氮单位吸附量 (mg/g)。

结合边界条件 $t=0$ 时 $q=0$ 和 $t=t$ 时 $q=q$ 对公式 (1) 进行积分, 结果见公式 (2)。

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2)$$

公式 (2) 可以重排, 转换为线性方程形式:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

对图 1 的实验结果进行线性化数据处理, 利用 t/q 与 t 作图, 结果见图 2 所示。根据图 2 的拟合结果, 求出假二级动力学吸附模型的参数 k_2 和 q_e , 结果见表 1。根据表 1 提供的假二级动力学模型参数 k_2 和 q_e 值, 计算得到不同时刻 t 的 q 值, 并绘制动力学曲线, 结果见图 1。由图 1、图 2 和表 1 可以看出, 实验所采用的 3 种沸石对氨氮的吸附动力学过程可以采用假二级动力学吸附模型加以描述, 说明化学反应可能是沸石吸附氨氮速率的一个限制步骤。根据表 1 提供的假二级动力学吸附模型参数 k_2 和 q_e 值, 求出天然沸石、30℃ NaCl 改性沸石和 90℃ NaCl 改性沸石的氨氮吸附速率 dq/dt 结果见图 3。由图 3 可见, 吸附反应初期 90℃ NaCl 改性沸石对氨氮的吸附速率大于 30℃ NaCl 改性沸石, 而 30℃ NaCl 改性沸石对氨氮的吸附速率又大于天然沸石。

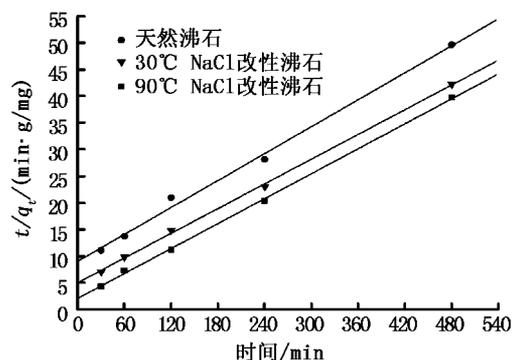


图 2 假二级动力学吸附模型拟合结果

Fig 2 Application of pseudo-second-order model to experimental data for zeolites

假二级动力学吸附模型不能识别沸石吸附氨氮过程中的扩散机制, 而颗粒内扩散模型可以帮助我们确定颗粒内扩散过程是否是整个吸附过程速率的控制步骤。颗粒内扩散模型可以表述为^[15]

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4)$$

式中: k_p 为颗粒内扩散过程的速率常数 [$mg/(g \cdot$

$\text{min}^{1/2}$); C 为截距 (mg/g); q_t 为 t 时刻沸石的氨氮单位吸附量 (mg/g)。

表 1 动力学模型常数和拟合相关系数

Tab 1 Constants and correlations coefficients of kinetic models used in this study

吸附剂	假二级动力学吸附模型			颗粒内扩散模型		
	q_e (mg/g)	k_2 [$\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$]	R^2	k_p [$\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$]	C (mg/g)	R^2
天然沸石	11.9	0.00078	0.995	0.429	0.908	0.949
30℃ NaCl改性沸石	12.9	0.00118	0.999	0.433	2.69	0.919
90℃ NaCl改性沸石	12.8	0.00286	0.999	0.314	5.98	0.818

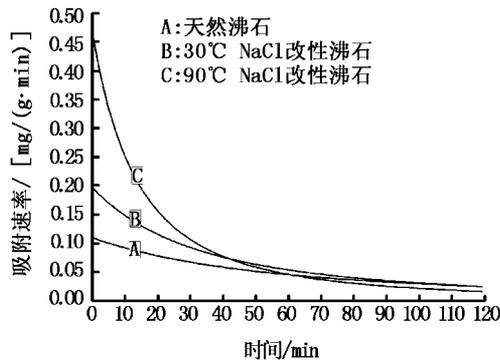


图 3 沸石对氨氮的吸附速率
Fig 3 Ammonium adsorption rate for zeolites

对图 1 的实验结果进行线性化数据处理,利用 q_t 与 $t^{1/2}$ 作图,结果见图 4 所示。根据图 4 的数据进行线性拟合,求出颗粒内扩散模型的参数 k_p 和 C 。结果见表 1。由图 4 和表 1 可见,颗粒内扩散模型仅适合于描述吸附反应初期沸石对氨氮的吸附过程,而不适合描述全部时间段沸石对氨氮的吸附过程,说明吸附反应初期阶段颗粒内扩散过程是吸附过程速率的限制步骤。这与以往 Booker 等人对澳大利亚沸石和 Lei 等人对中国江苏宜兴沸石吸附氨氮动力学研究的结果是一致的^[16]。由图 4 和表 1 还可见,颗粒内扩散拟合方程均不通过原点,表明颗粒内扩散并非吸附反应初期阶段唯一的速率控制步骤。

2.2 天然沸石和 NaCl 改性沸石对氨氮的等温吸附线

实验所用 3 种沸石的氨氮等温吸附平衡实验结果见图 5。由图 5 可见,实验所用 3 种沸石对氨氮的单位吸附量随平衡浓度的增加而增加。由图 5 还可以看出,90℃ NaCl 改性沸石平衡时刻的氨氮单位吸附量大于 30℃ NaCl 改性沸石,30℃ NaCl 改性沸石平衡时刻的氨氮单位吸附量大于天然沸石。Langmuir 等温吸附模型和 Freundlich 等温吸附模型经常被用于描述沸石对氨氮的等温吸附行为。Langmuir 等温吸附模型

可以表述为:

$$q = \frac{bKC}{1-KC} \quad (5)$$

式中: q 为平衡时刻沸石的氨氮单位吸附量 (mg/g); C 为溶液中的氨氮平衡浓度 (mg/L); K 为吸附平衡常数 (L/mg); b 为沸石对氨氮的饱和吸附容量 (mg/g)。

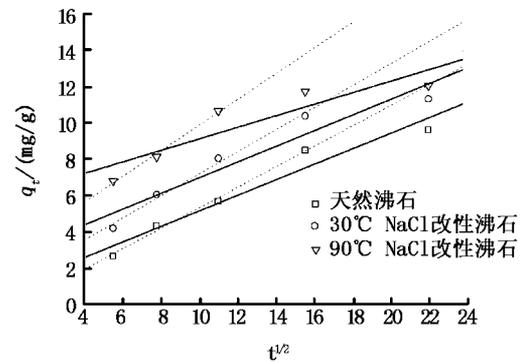


图 4 沸石吸附氨氮的 $q_t-t^{1/2}$ 曲线
Fig 4 Application of intra-particle diffusion model to experimental data for zeolites

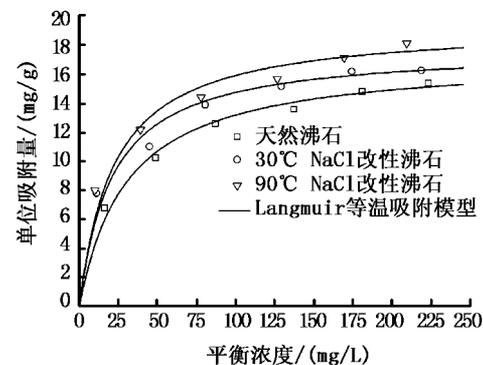


图 5 沸石对氨氮的等温吸附线
Fig 5 Ammonium adsorption isotherms for zeolites
点为实验数据,曲线为模型拟合值。

公式 (5) 可以重排,转换为线性方程形式:

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{b} + \frac{1}{bK} \quad (6)$$

Freundlich 等温吸附模型可以表述为:

$$q = KC^{1/n} \quad (7)$$

式中: q 和 C 同上; K 和 n 为常数。

公式(7)可以重排,转换为线性方程形式:

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (8)$$

对图5的实验数据进行线性化处理,利用 C/q 与 C 及 $\ln q$ 与 $\ln C$ 作图,结果见图6。根据图6的拟合结果计算得到 Langmuir和 Freundlich等温吸附模型的常数值,结果见表2。根据表2提供的 Langmuir等温吸附模型常数 b 和 K 计算得到

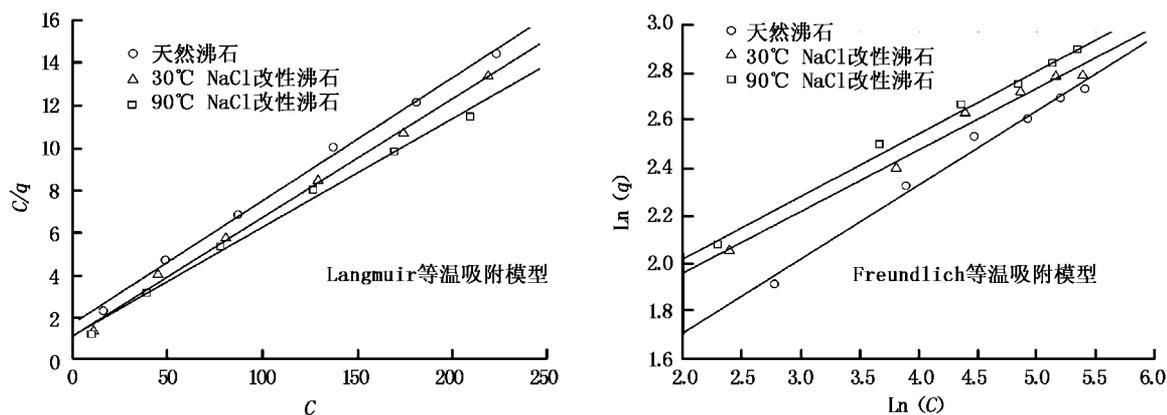


图6 Langmuir和 Freundlich等温吸附模型拟合结果

Fig 6 Application of adsorption isotherm model to experimental data for zeolites

表2 等温吸附模型常数和拟合相关系数

Tab. 2 Isotherm constants for ammonium adsorption on zeolites

吸附剂	Langmuir等温吸附模型			Freundlich等温吸附模型		
	b (mg/g)	K (L/mg)	R^2	K	$1/n$	R^2
天然沸石	17.2	0.033 1	0.997	2.99	0.310	0.986
30℃ NaCl改性沸石	17.9	0.048 0	0.996	4.27	0.257	0.985
90℃ NaCl改性沸石	19.5	0.045 5	0.993	4.51	0.262	0.994

2.3 天然沸石和 NaCl改性沸石对 NH_4^+ 的物化作用机理

沸石对溶液中 NH_4^+ 的物化作用包括物理吸附和离子交换。物理吸附作用主要由沸石表面的色散力、静电力和毛细力等所产生;离子交换是由沸石晶体内部阳离子与溶液中 NH_4^+ 交换的化学过程^[8]。为确定实验所用沸石对溶液中 NH_4^+ 的物化作用机理,本研究通过静态吸附实验分析沸石与 NH_4^+ 反应前后溶液中各种阳离子 (NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})浓度的变化。结果发现,实验所用天然沸石和 NaCl改性沸石吸附氨氮的过程中释放出来的阳离子主要是 Na^+ 和 Ca^{2+} ,沸石中的 K^+ 和 Mg^{2+} 基本不参与交换;

不同平衡浓度时的 q 值,并绘制等温吸附线,结果见图5。从图5、图6和表2可以看出,Langmuir和 Freundlich等温吸附模型可以较好地描述实验所用沸石对氨氮的等温吸附行为。Langmuir模型适合描述等温吸附实验数据说明天然沸石及 NaCl改性沸石对氨氮的吸附属于单分子层吸附。由表2还可见,NaCl改性提高了沸石的氨氮饱和吸附容量。

与天然沸石相比,NaCl改性沸石中与 NH_4^+ 交换的 Na^+ 量增加,与 NH_4^+ 交换的 Ca^{2+} 量则降低。进一步对比分析天然沸石及 NaCl改性沸石与 NH_4^+ 反应前后溶液中的总阳离子 (NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})当量浓度,结果发现反应前与反应后溶液中的各阳离子当量浓度之和基本相等,符合等当量交换原则,说明离子交换作用决定了溶液中氨氮向天然沸石及 NaCl改性沸石的全部转移量。沸石成分中硅铝比对沸石的吸附性能影响较大,硅铝比低,则铝替代硅多,铝氧 (AlO_4)四面体所形成的负电荷多,为平衡沸石骨架的负电荷而进入孔道的阳离子亦多,因而沸石与 NH_4^+ 的离子交换量亦大^[18]。沸石的孔容积和比表面积大,沸石内外表面的吸附点位增多,

有利于吸附更多的 NH_4^+ [18]。Liang等 [18] 研究指出, NaCl处理不仅会使沸石的硅铝比下降,而且还会增加沸石的孔容积和比表面积,这可能是NaCl改性沸石的氨氮吸附容量高于天然沸石的主要原因。Na⁺的离子半径小,且性质活泼,与Ca²⁺相比沸石内Na⁺更容易从孔中出来与溶液中NH₄⁺发生离子交换 [18, 19]。NaCl改性会增加沸石内Na⁺并降低Ca²⁺与溶液中NH₄⁺的离子交换量,这可能是NaCl改性沸石吸附氨氮速率高于天然沸石的主要原因。

3 结论

采用30℃和90℃的NaCl溶液改性浙江缙云产天然沸石,通过静态吸附实验考察天然沸石及改性沸石对溶液中氨氮的吸附能力及机制,结果表明:(1)天然沸石和NaCl改性沸石对溶液中氨氮的吸附过程满足Langmuir和Freundlich等温吸附模型。90℃NaCl改性沸石、30℃NaCl改性沸石及天然沸石的氨氮饱和吸附量分别为19.5 mg/g、17.8 mg/g和17.2 mg/g。(2)天然沸石及NaCl改性沸石对氨氮的吸附动力学过程符合“初期快速吸附,后期缓慢稳定”的特点。假二级动力学模型适合描述天然沸石及NaCl改性沸石对氨氮的吸附过程,颗粒内扩散模型仅适合于描述吸附反应初期天然及NaCl改性沸石对氨氮的吸附过程。90℃NaCl改性沸石对氨氮的吸附速率大于30℃NaCl改性沸石,30℃NaCl改性沸石吸附氨氮的速率大于天然沸石。(3)离子交换作用决定了溶液中氨氮向天然沸石及NaCl改性沸石的全部转移量。

参考文献:

- [1] 刘永,曹广斌,蒋树义,等.冷水性鱼类工厂化养殖中臭氧催化氧化降解氨氮[J].中国水产科学,2005,12(6):790-795.
- [2] Malone R F, Pfeiffer T J. Rating fixed film nitrifying biofilters used in recirculating aquaculture systems[J]. Aquacultural Engineering, 2006, 34: 389-402.
- [3] 吴嘉敏,孙大川.循环水养殖系统中浸没式生物滤器的水处理效果[J].上海水产大学学报,2007,16(6):542-548.
- [4] 罗国芝,孙大川,冯是良,等.闭合循环水产养殖系统生产过程中生物过滤器功能的形成[J].水产学报,2005,29(4):574-577.
- [5] Klas S, Mozes N, Lahav O. A conceptual stoichiometry-based model for single-sludge denitrification in recirculating aquaculture systems[J]. Aquaculture, 2006, 259: 328-341.
- [6] Lahav O, Massada I B, Yackoubov D, et al. Quantification of anammox activity in a denitrification reactor for a recirculating aquaculture system[J]. Aquaculture, 2009, 288: 76-82.
- [7] 罗国芝,谭洪新,朱学宝.闭合循环水产养殖车间水处理核心单元的处理效率[J].大连水产学院学报,2008,23(1):68-72.
- [8] 温东辉,唐孝炎.天然斜发沸石对溶液中NH₄⁺的物化作用机理[J].中国环境科学,2003,23(5):509-514.
- [9] Du Q, Liu S J, Cao Z H, et al. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 44(3): 229-234.
- [10] Myoslav S, Mariya L, Artur P T, et al. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 284(2): 408-415.
- [11] Englert A H, Rubio J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite[J]. Int J Miner Process, 2005, 75(1-2): 21-29.
- [12] Saltali K, Sari A, Aydin M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(1): 258-263.
- [13] Kamadag D, Koc Y, Turan M, et al. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1-2): 432-437.
- [14] 任刚,崔福义.改性天然沸石去除水中氨氮的研究[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(3):75-79.
- [15] Lei L C, Li X J, Zhang X W. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 58(3): 359-366.
- [16] 李日强,李松桢,王江迪.沸石的活化及其对水中氨氮的吸附[J].环境科学学报,2008,28(8):1618-1624.
- [17] 李忠,符瞰,夏启斌.改性天然沸石的制备及对氨氮的吸附[J].华南理工大学学报:自然科学版,2007,35(4):6-10.
- [18] Liang Z, Ni J R. Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 52-60.
- [19] 张瑛洁,陈雷,马军,等.微波强化NaCl改性沸石的除氨氮效果研究[J].中国给水排水,2009,25(1):72-74.
- [20] 姜霞,周小宁,丁明玉,等.天然沸石及改性沸石去除低浓度氨氮的研究[J].环境科学研究,2008,21(5):37-42.
- [21] 佟小微,朱义年.沸石改性及其去除水中氨氮的实验研究[J].环境工程学报,2009,3(4):635-638.