

壳聚糖改性沸石分子筛去除硝酸盐氮机理研究

张黎¹,金小琳¹,刘新泽²,郜玉楠³

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168;2. 丹东市水利勘测设计研究院有限公司,辽宁 丹东 118000;3. 佛山科学技术学院环境与化学工程学院,广东 佛山 528000)

摘要 目的 研究壳聚糖改性沸石分子筛过滤硝酸盐氮的最佳动态过滤参数,确定各影响因素对去除效果的影响,并探究吸附剂吸附硝酸盐氮的机理。**方法** 通过控制模拟滤池的滤层高度及滤速研究最佳动态过滤参数,针对温度、pH、原水质量浓度确定单因素对吸附效果的影响,分析 SEM、EDS、FTIR 表征探究吸附剂的组成、吸附性能及吸附机理。**结果** 动态过滤参数为滤层高度 700 mm、滤速 4 m/h,且在 30 ℃,pH 为 4.5 ~ 5.0,原水质量浓度 40 mg/L 时,过滤去除效果最好,去除率最高可达 45.65%;吸附过程遵循 Thomas 模型,饱和吸附量为 0.103 mg/g,吸附剂对硝酸盐氮的吸附主要是-NH₂和-OH质子化产生-NH³⁺和-OH₂⁺进行静电吸附的结果,吸附前后吸附剂始终保持硅铝氧骨架结构。**结论** 使用吸附剂壳聚糖改性沸石分子筛能够有效降低硝酸盐氮浓度,改善饮用水过滤过程,可以作为一种硝酸盐氮污染饮用水吸附处理方法。

关键词 壳聚糖;沸石分子筛;硝酸盐氮;吸附

中图分类号 TU992.3;X523

文献标志码 A

Mechanism of Nitrate Nitrogen Removal by Chitosan Modified Zeolite Molecular Sieve

ZHANG Li¹, JIN Xiaolin¹, LIU Xinze², GAO Yu'nan³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168;
2. Dandong Survey and Design Institute of Water Conservancy Company Limited, Dandong, China, 118000;
3. School of Environmental and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan, China, 528000)

Abstract: The optimal dynamic filter parameters for nitrate nitrogen adsorption, the effect of various interfering factor on the removal effect and the adsorption mechanism of nitrate nitrogen removal by chitosan modified zeolite molecular sieve was explored. The optimal dynamic filtering parameters were investigated by controlling filter height and filtration rate. The influences of single factors such as temperature, pH and nitrate nitrogen concentration of raw water on adsorption were made sure. Furthermore, the adsorption composition, performance and adsorption mechanism of the

收稿日期:2021-03-08

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD1100500);佛山市自筹经费类科技创新项目(2220001005768);广东省基础与应用基础研究项目(2022A1515140184)

作者简介:张黎(1983—),女,博士,主要从事水污染治理技术等方面研究。

adsorbent could be proved by SEM,EDS and FTIR. The results showed that the optimal dynamic filtration parameters were as follows:the height of the filter layer was 700 mm,the filtration rate was 4 m/h,the temperature was 30 ℃,the pH was 4.5~5.0 and when the mass concentration of raw water was 40 mg/L,and the maximum removal rate was 45.65%. The adsorption process followed Thomas model with the saturated adsorption capacity of 0.103 mg/g. The adsorption of nitrate nitrogen by adsorbent is mainly the result of electrostatic adsorption of $-\text{NH}_3^+$ and $-\text{OH}_2^+$ produced by protonation of $-\text{NH}_2$ and $-\text{OH}$, and the adsorbent always maintains the Si-Al-O skeleton structure before and after adsorption. The results showed that using chitosan to modify zeolite molecular sieve could reduce the concentration of nitrate nitrogen and improve the filtration process of drinking water effectively. However,it could be used as an adsorption treatment method for nitrate nitrogen pollution in drinking water.

Key words:chitosan;zeolite molecular sieve;nitrate nitrogen;adsorption

由于氮素化肥的不当使用、生活污水排放及工业废水的滥放和雨水的渗漏等缘故,地下水硝酸盐氮污染严重^[1-2]。硝酸盐氮进入人体内,可以被体内存在的还原菌转化为能与血红蛋白反应的 NO_2^- -N,影响血液中 O_2 的运输效率^[3];硝酸盐氮还会在人体消化细菌的作用下,产生破坏人体内 DNA 的亚硝酸盐等致癌致畸致突变有毒物质^[4],对人体健康安全产生严重危害。目前,去除地下水中硝酸盐氮通常采用物理吸附法、化学还原法和生物反硝化法^[5],但它们并不能彻底地去除硝酸盐氮,使水质能达到安全饮用标准。沸石分子筛是一种水合硅酸盐,干燥后维持原有的骨架结构,并产生一些由微孔相连的空腔,且空腔内表面积充足,所以沸石分子筛可以吸附一定数量直径较小颗粒,并且具有选择透过性,可作为吸附剂使用^[6]。壳聚糖是一种具有安全无毒、易于生物降解等突出优点的天然高分子材料,但其中性碱性水溶液中溶解性较差,不能充分发挥对污染物的去除能力。但壳聚糖分子结构中含有大量氨基和羟基,可以利用其活性基团的性质对壳聚糖进行改性,从而有效地提高吸附剂理化性质^[7-8]。基于此,笔者采用沸石分子筛提高壳聚糖的机械强度,利用壳聚糖对硝酸盐氮的配位作用以及选择吸附能力,将壳聚糖负载于沸石分子筛作为吸附剂,提高对水中硝酸盐氮的吸附效果^[9]。通过试

验确定其过滤 NO_3^- -N 的最佳动态过滤参数,采用控制变量法探索各影响因素对去除效果的影响,并进行动力学模型研究,通过过滤前后滤料的微观结构变化对吸附机理进行了探索,为去除水溶液中硝酸盐氮提供了理论依据及方法。

1 试 验

1.1 原水配制

采用 KNO_3 配置含硝酸盐氮质量浓度为 28~30 mg/L 的试验原水,并用 0.1 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节试验原水的 pH 值为 6.9~7.2。

1.2 试验材料与仪器

试验中所用沸石分子筛、壳聚糖、乙酸、硝酸钾、盐酸、氢氧化钠等材料均为分析纯,过滤介质材料为鹅卵石。主要仪器见表 1。

表 1 试验主要仪器

Table 1 Experimental instruments

仪器名称	型号	生产厂家
磁力搅拌器	85—2A	上海坦泽仪器设备有限公司
台式恒温振荡器	ZD—85A	常州中诚仪器制造有限公司
恒温干燥箱	202—00A	红杉实验设备厂
扫描电子显微镜	TM—1000 HITA—CHI	德国卡尔蔡司公司
X 射线光电子能谱	Thermo— alpha	美国 Thermo fisher 供应商
紫外可见分光光度计	T52	上海元析仪器有限公司
傅里叶红外光谱	Tensor 27	布鲁克 BRUKER 供应商

1.3 试验装置

图1为模拟工业滤池运行的试验装置图。使用高度为1 000 mm,内径为25 mm的有机玻璃柱模拟除硝酸盐氮滤池。玻璃柱顶端设溢流口,底端设出水口,装置底部填入高度为50 mm的承托层,承托层采用粒径为5.0~6.0 mm的鹅卵石,滤层采用制备的壳聚糖改性沸石分子筛,同时在滤层上方设置高为150 mm浸入水位。

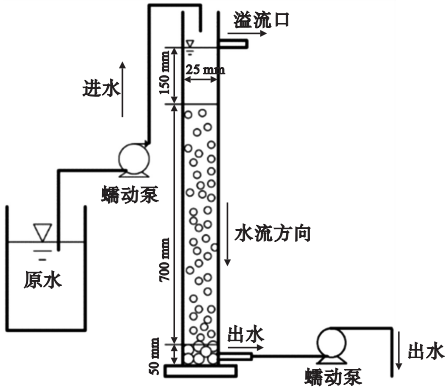


图1 试验装置图

Fig.1 Test device diagram

1.4 壳聚糖改性沸石分子筛的制备

将沸石分子筛用去离子水清洗干净后,置于真空干燥箱中,在温度105 ℃下干燥2 h后取出。分别配置体积分数为4%的乙酸溶液与7 g/L的壳聚糖溶液,将两者按相应比例溶解后获得壳聚糖乙酸溶液。在制得溶液中加入20 g沸石分子筛,放入振荡器中以30 ℃恒温、130 r/min振荡10 h,使其充分融合后取出,用去离子水不断冲洗直至中性,然后置于60 ℃的真空干燥箱中12 h,即得到壳聚糖改性沸石分子筛^[10]。

2 结果与分析

2.1 最佳动态过滤参数

在一定条件下,设置不同滤层高度和滤速,进行动态过滤试验,每间隔30 min测定出水滤液NO₃⁻-N质量浓度值,以确定过滤的最佳工艺参数。

2.1.1 滤层高度

图2为室温条件下,pH值为7,滤速为4 m/h,原水硝酸盐氮质量浓度为30 mg/L时,控制滤层高度分别为300 mm,500 mm和700 mm时硝酸盐氮的去除率。

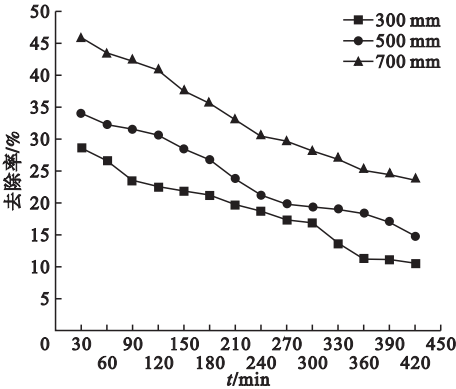


图2 滤层高度对硝酸盐氮去除效果的影响

Fig.2 Effect of filter height on NO₃⁻-N removal

滤层高度增加,硝酸盐氮去除率随之增大,在滤层高度为700 mm时过滤硝酸盐氮效果最好,去除率最高达45.71%,在滤层高度为300 mm时过滤效果最差,去除率最低值为10.44%,说明动态吸附中滤层高度是影响NO₃⁻-N去除效果的重要因素。在相同条件下,滤层增高,吸附剂随之增加,即比表面积扩大,从而增加吸附容量。但是,水中污染物受到阻截驻留在滤料层内,会造成孔隙率下降而引起水头损失升高,因此随着吸附时间的延长,反而会使NO₃⁻-N去除率逐渐降低^[11-12]。故最佳滤层高度为700 mm。

2.1.2 滤速

图3为室温下,pH为中性,滤层高度为700 mm,原水硝酸盐氮质量浓度为30 mg/L的条件下,通过蠕动泵调节滤速分别为4、6和8 m/h时硝酸盐氮的去除率。相同时间对比下,滤速为4 m/h时对NO₃⁻-N去除效果最好,最高达45.21%,壳聚糖改性沸石分子筛对硝酸盐氮的去除率随滤速的增大而降低。过滤时间为420 min时,4 m/h滤速下对NO₃⁻-N去除率为23.63%,滤速为6 m/h下去除率为17.28%,8 m/h的滤速下去除率

为 10.32%。由于滤速加大时,水中 NO_3^- -N 未能及时与吸附剂表面进行充分接触吸附,便随水流流下,使硝酸盐氮去除率降低。故最佳流速为 4 m/h。

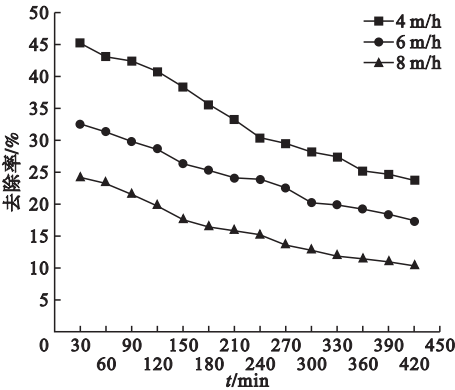


图3 滤速对硝酸盐氮去除效果的影响

Fig. 3 Effect of filtration rate on NO_3^- -N removal

2.2 各影响因素对去除效果的影响

2.2.1 温度

图 4 表示在 pH 值为 7, 滤层高度为 700 mm, 滤速为 4 m/h, 原水硝酸盐氮质量浓度为 30 mg/L 时, 不同温度下硝酸盐氮的去除率。相同时间对比下, 温度为 30 ℃ 时的硝酸盐氮去除率始终最大, 20 ℃ 时次之, 10 ℃ 时最小。这表明温度升高对吸附反应有促进作用, 因为壳聚糖改性沸石分子筛吸附硝酸盐氮是吸热反应, 其吸附硝酸盐氮的能力随着温度的升高而增强。因此, 确定最佳温度为 30 ℃。

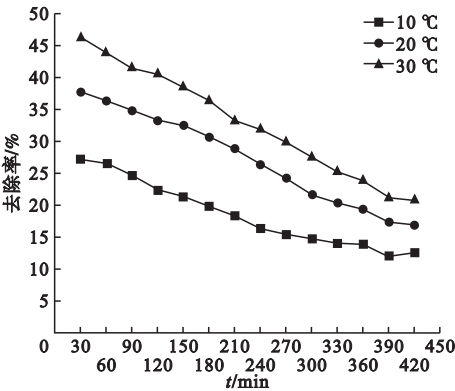


图4 温度对硝酸盐氮去除效果的影响

Fig. 4 Effect of temperature on NO_3^- -N removal

2.2.2 pH 值

图 5 为在室温、原水质量浓度为 30 mg/L、滤层高度及滤速最优条件下, 不同原水 pH 值下吸附硝酸盐氮效果。由图可知, 随着原水 pH 值减小, 壳聚糖改性沸石分子筛对硝酸盐氮的去除率逐渐提高, 过滤效果更好。因为水中氢离子浓度提高, 可以使吸附剂带有更多的正电荷, 从而易于发生氨基质子化, 同时溶液中硝酸根离子通过静电引力被吸附, 增加了过滤能力。pH 逐渐增大后, 溶液中 -OH 不断增多, 导致吸附剂表面携带一部分负电荷, 引发电荷间互斥作用, 进而减小去除率。因此, 最佳 pH 为 4.5 ~ 5.0。

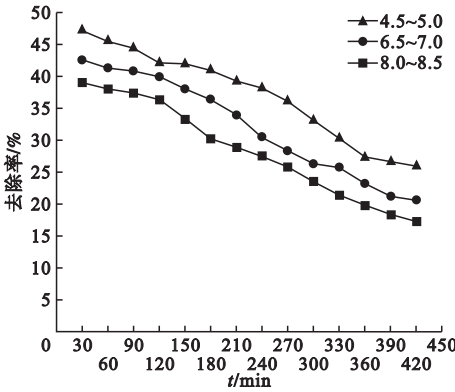


图5 pH 值对硝酸盐氮去除效果的影响

Fig. 5 Effect of pH value on NO_3^- -N removal

2.3 Thomas 模型验证

采用 Thomas 动力学模型进行数据拟合, Thomas 吸附动力学模型一般用于装置动态吸附曲线的绘制, 且可以得出吸附剂吸附的饱和容量及速率常数^[13-16]。

指数表达式:

C_t / C_0 = 1 / (1 + exp((K_Th q_0 m / Q) - K_Th C_0 t)) (1)

线性表达式:

ln((C_0 / C_t) - 1) = (K_Th q_0 m / Q) - K_Th C_0 t (2)

式中: C_0 为进水 NO_3^- -N 质量浓度, mg/L; C_t 为时间 t 时出水 NO_3^- -N 质量浓度, mg/L; K_{Th} 为 Thomas 速率常数, L/(min·mg); q_0 为

平衡吸附量,mg/g; m 为吸附剂用量,g; Q 为流速,mL/min; t 为运行时间,min。

在试验确定的最佳条件下,对壳聚糖改性沸石分子筛去除 NO_3^- -N 进行 Thomas 动力学研究,Thomas 动力学模型线性拟合如图 6 所示。

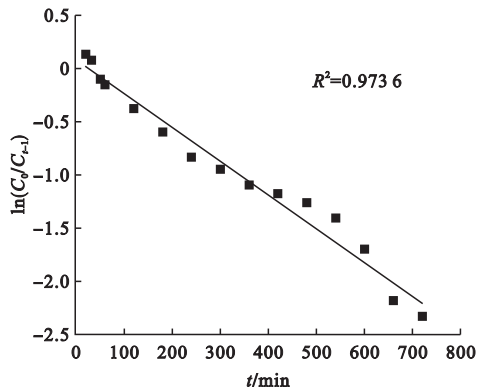


图 6 Thomas 模型线性拟合

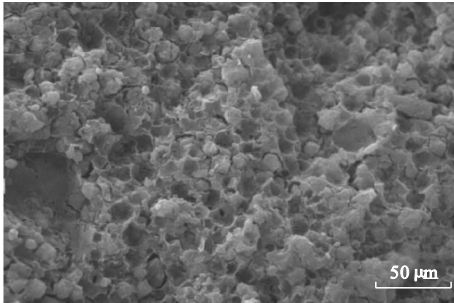
Fig. 6 Thomas model linear fitting

由拟合系数 $R^2 = 0.9736$ 可知,壳聚糖改性沸石分子筛吸附硝酸盐氮的过程与 Thomas 吸附动力学模型有较好的拟合^[17],因此壳聚糖改性沸石分子筛对硝酸盐氮的吸附过程遵循 Thomas 动力学模型。经计算得到吸附剂对硝酸盐氮的饱和吸附量 $q_0 = 0.103 \text{ mg/g}$ 。

2.4 过滤机理

2.4.1 SEM 表征

图 7 为硝酸盐氮过滤前后壳聚糖改性沸石分子筛的形貌特征。吸附剂表面由规则的立方晶体组成,符合 NaA 型沸石的形貌^[8]。根据 BET 检测结果,吸附剂的比表面积、平均孔径和孔体积分别为 $20.782 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 3.56 nm 、 $0.097 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。硝酸盐氮过滤后的吸附剂,原



(b)过滤后

图 7 壳聚糖改性沸石分子筛的 SEM 表征图

Fig. 7 SEM characterization diagram of chitosan modified zeolite molecular sieve

有孔洞被充分占据,表面原有的凹凸结构大量减少。

2.4.2 EDS 分析

表 2 为壳聚糖改性沸石分子筛过滤前后各元素质量分数及原子质量分数。

表 2 过滤前后元素组成对比

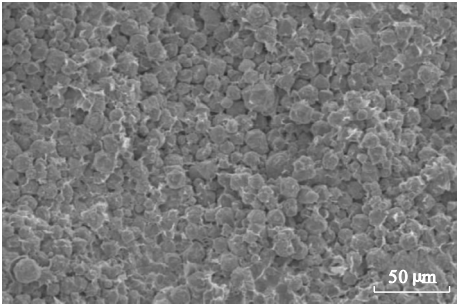
Table 2 Comparison of element composition before and after filtration %

元素	质量分数		原子质量分数	
	过滤前	过滤后	过滤前	过滤后
C	10.33	1.91	14.99	2.81
N	5.16	9.83	6.55	13.41
O	46.77	53.12	52.40	58.66
Na	4.68	3.16	3.51	2.43
Al	10.48	10.34	6.69	7.77
Si	22.35	21.37	13.35	14.81
Ca	0.23	0.24	0.10	0.11

由表 2 可知,壳聚糖改性沸石分子筛中含量最多的元素主要是 O、Si 和 Al,标志其骨架为硅铝氧结构,且含有一定量 C 元素,由于 C 为壳聚糖的主要元素,表明壳聚糖已成功负载于沸石分子筛中^[9]。过滤硝酸盐氮后的吸附剂中含量最多的元素仍是 O、Si、Al 元素,说明吸附剂结构依旧为硅铝氧骨架,并且 N 元素含量增多,表面壳聚糖改性沸石分子筛已经成功吸附了 NO_3^- -N。

2.4.3 FTIR 分析

图 8 为壳聚糖改性沸石分子筛过滤前后的傅里叶红外光谱图。由图可知,硝酸盐氮过滤后的吸附剂中缺少了吸附前存在的-OH



(a)过滤前

振动带,表明-OH 在此过程中产生的作用不容忽视^[20]。过滤后,-NH₂ 吸收峰发生位移,且强度明显增大,表明-NH₂ 基团也与硝酸盐氮的吸附有关^[21]。经过图表对比,发现了壳聚糖改性沸石分子筛分别与-XO₄ (X 为 Si 或 Al) 伸缩振动带和 O-X-O (X 为 Si 或 Al) 变形振动带的位置存在高度一致^[22],表明过滤 NO₃⁻-N 后的吸附剂仍然保持硅铝氧的四面体结构未发生变化。

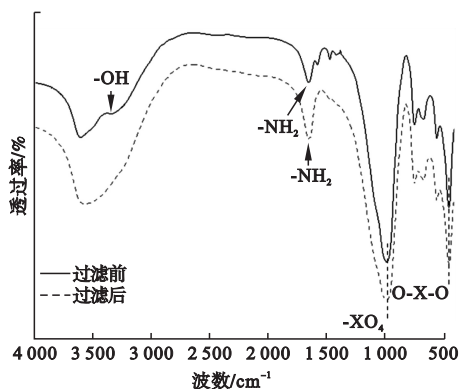


图8 红外光谱图

Fig. 8 Infrared spectrum

2.4.4 吸附机理分析

通过 EDS 看出,发生吸附反应后 N 元素与 O 元素的质量分别增加与减少,由红外光谱图看出-OH、-NH₂ 基团的峰强明显降低,证实 NO₃⁻-N 的吸附深受-OH、-NH₂ 影响,因为壳聚糖结构中-NH₂ 和-OH 发生质子化产生-NH₃⁺ 和-OH₂⁺ ^[23-24],阳离子-NH₃⁺ 和-OH₂⁺ 与阴离子 NO₃⁻ 之间通过静电吸附形成离子对,这样将 NO₃⁻ 去除^[25]。推断出壳聚糖改性沸石分子筛对硝酸盐氮的吸附机理如图 9 所示。

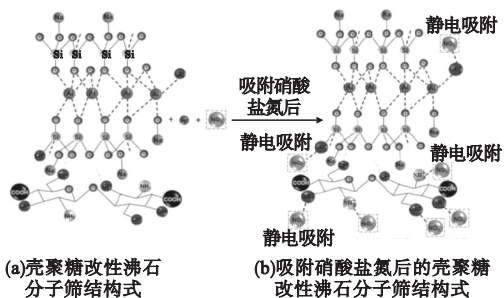


图9 吸附机理图

Fig. 9 Adsorption mechanism diagram

3 结 论

(1) 滤层高度为 700 mm, 滤速为 4 m/h, 温度为 30 ℃, pH 值为 4.5 ~ 5.0, 原水质量浓度为 40 mg/L 时, 壳聚糖改性沸石分子筛去除 NO₃⁻-N 效果最好, 去除率最高可达 45.65%。

(2) 壳聚糖改性沸石分子筛吸附硝酸盐氮过程遵循 Thomas 动力学模型, 饱和吸附量为 0.103 mg/g。

参考文献

- [1] MUNEOKA T, YAMAZAKI Y, WAKOU S, et al. Evaluation of nitrate pollution in river water at agricultural watershed. [J]. International journal of environmental & rural development, 2014, 5(2): 51-56.
- [2] MULDER A, VANDEGRAAF A, ROBERTSON B L, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor [J]. Fems microbiol ecology, 1995, 16(3): 177-183.
- [3] 刘哲. 咸水淡化工艺试验研究 [D]. 济南: 山东建筑大学, 2010.
(LIU Zhe. Research on salty water desalination [D]. Ji'nan: Shandong Jianzhu University, 2010.)
- [4] GU B, GE Y, CHANG S, et al. Nitrate in groundwater of China: sources and driving forces [J]. Global environmental change, 2013, 23(5): 1112-1121.
- [5] 刘桂梅, 郭兵毅, 曾玉彬. 磁性石墨烯负载纳米 Fe/Cu 去除水中硝酸盐氮 [J]. 水处理技术, 2017, 43(2): 58-62.
(LIU Guimei, GUO Bingyi, ZENG Yubin, et al. Removal of nitrate nitrogen from water by Nano-Fe/Cu loaded on magnetic graphene [J]. Technology of water treatment, 2017, 43(2): 58-62.)
- [6] 李妍. 沸石分子筛离子交换及其吸附性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2007.
(LI Yan. Ion exchange and adsorption performance of zeolite [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2007.)
- [7] 郑怀礼, 陈新, 黄文璇, 等. 改性壳聚糖絮凝剂及其应用研究进展 [J]. 水处理技术, 2019, 45(11): 1-6.
(ZHENG Huaili, CHEN Xin, HUANG Wenxuan, et al. Research progress of modified chitosan flocculant and its application [J]. Technology of water treatment, 2019, 45(11): 1-6.)
- [8] 邵玉楠, 周历涛, 王静, 等. 壳聚糖包覆沸石分子筛处理微污染水中的氨氮 [J]. 环境工程, 2018, 36(12): 108-112.
(GAO Yu'nan, ZHOU Litao, WANG Jing, et al. Treatment of ammonia nitrogen in micro-polluted water by chitosan coated zeolite

- molecular sieve [J]. Environment engineering, 2018, 36(12): 108–112.)
- [9] 邵玉楠, 包顺宇, 王静, 等. 壳聚糖改性沸石分子筛再生方法选择及优化[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2020, 36(2): 378–384. (GAO Yu'nan, BAO Shunyu, WANG Jing, et al. Selection and optimization of regeneration method for chitosan-modified zeolite molecular sieve [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2020, 36(2): 378–384.)
 - [10] 邵玉楠, 王静, 茹雅芳, 等. 响应面法优化壳聚糖/沸石分子筛吸附工艺[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2018, 34(6): 1136–1144. (GAO Yu'nan, WANG Jing, RU Yafang, et al. Optimization of chitosan/zeolite molecular sieve adsorption process by response surface methodology [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2018, 34(6): 1136–1144.)
 - [11] 潘畅. 氯化铁改性石英砂的制备及过滤试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014. (PAN Chang. The study on preparation and filtration properties of iron chloride coated sand [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.)
 - [12] 张宇. 均质滤料过滤技术研究: 滤料粒径和滤层厚度对过滤特性的影响关系研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2004. (ZHANG Yu. Study on filtration with uniform media: the influence of media's diameter and depth on filtration performance [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2004.)
 - [13] THOMAS H. Heterogeneous ion exchange in a flowing system [J]. Journal of the American chemical society, 1944, 66(10): 1664–1666.
 - [14] 王利平, 张继义, 武英香, 等. 麦草对水中苯胺的动态吸附研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(12): 2755–2760. (WANG Liping, ZHANG Jiyi, WU Yingxiang, et al. Study on dynamic adsorption of aniline onto wheat straw from aqueous solution [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2011, 5(12): 2755–2760.)
 - [15] MONIKA J, GARG V, KADIRVELU K. Cadmium (II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium-alginate beads [J]. Bioresource technology, 2013, 129: 242–248.
 - [16] SINGH A, KUMAR D, GAUR J. Continuous metal removal from solution and industrial effluents using spirogyra biomass-packed column reactor [J]. Water research, 2012, 46(3): 779–788.
 - [17] HAN R, YU W, ZHAO X, et al. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves [J]. Desalination, 2009, 245(1–3): 284–297.
 - [18] FAN Y, XI W, KE Q, et al. pH-responsive mesoporous ZSM-5 zeolites/chitosan core-shell nanodisks loaded with doxorubicin against osteosarcoma [J]. Materials science and engineering: C, 2018, 85: 142–153.
 - [19] 葛金龙, 秦英月, 邵燕芳, 等. 壳聚糖/蒙脱土复合材料的制备及缓释性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(8): 243–245. (GE Jinlong, QIN Yingyue, TAI Yanfang, et al. Study on the preparation and drug release of chitosan/montmorillonite nanocomposite [J]. New chemical materials, 2016, 44(8): 243–245.)
 - [20] 董炎明, 王勉, 吴玉松, 等. 壳聚糖衍生物的红外光谱分析[J]. 纤维素科学与技术, 2001, 9(2): 42–56. (DONG Yanming, WANG Mian, WU Yusong, et al. Infrared spectroscopic analysis of chitosan derivatives [J]. Cellulose science and technology, 2001, 9(2): 42–56.)
 - [21] ABBAS T, SHIMA G, NIAZ V, et al. Chitosan/Zeolite Y/Nano ZrO₂ nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution [J]. International journal of biological macromolecules, 2016, 93: 254–266.
 - [22] BANU H, MEENAKSHI S. One pot synthesis of chitosan grafted quaternized resin for the removal of nitrate and phosphate from aqueous solution [J]. International journal of biological macromolecules, 2017, 104: 338–343.
 - [23] 王静. 基于壳聚糖改性滤料的优选及除氮过滤效能研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2020. (WANG Jing. Study on optimization of chitosan modified filter media and filtering efficiency of nitrogen removal [D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2020.)
 - [24] HU Q, CHEN N, FENG C, et al. Nitrate removal from aqueous solution using granular chitosan-Fe(III)-Al(III) complex: kinetic, isotherm and regeneration studies [J]. Journal of the Taiwan institute of chemical engineers, 2016, 63: 216–225.
 - [25] 魏炜, 孙舶洋, 潘俊, 等. 响应曲面法对玉米秸秆稀酸水解还原糖条件的优化[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2019, 35(6): 1136–1142. (WEI Wei, SUN Boyang, PAN Jun, et al. Optimization of corn straw cellulose dilute acid hydrolytic into reducing sugar by response surface methodology [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2019, 35(6): 1136–1142.)

(责任编辑: 王国业 英文审校: 唐玉兰)