

壳聚糖改性沸石分子筛再生方法选择及优化

郜玉楠,包顺宇,王 静,周历涛

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘 要 目的 研究硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛的再生方法及再生剂优化,从而达到壳聚糖改性沸石分子筛复合吸附颗粒最佳的再生效果.方法 制备壳聚糖改性沸石分子筛,分别使用热再生、水再生及浓度为 1 mol/L 的 HCl、NaOH、NaCl、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 CaCl_2 溶液进行再生.然后对再生剂浓度、再生时间、再生 pH 值、再生温度进行优化,得到硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛的最佳再生条件.结果 最佳再生剂阳离子浓度为 0.8 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液,再生时间为 24 h,再生 pH 值为 7,再生温度为 30 °C 为最佳再生条件.结论 壳聚糖改性沸石分子筛用于去除地下水中的硝酸盐氮,直至吸附饱和后脱附再生,使其恢复再次利用能力,从而可以重复多次利用,可减少二次污染和运行成本,适用于净水厂的提标改造.

关键词 壳聚糖;沸石分子筛;硝酸盐氮;吸附;再生

中图分类号 X523

文献标志码 A

Selection and Optimization of Regeneration Method for Chitosan-Modified Zeolite Molecular Sieve

GAO Yu'nan, BAO Shunyu, WANG Jing, ZHOU Litao

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The regeneration method of the best nitrate-saturated chitosan-modified zeolite molecular sieve and its regenerant optimization were studied to achieve the optimal regeneration effect of chitosan-modified zeolite molecular sieve composite adsorption particles. Zeolite molecular sieves were regenerated using thermal regeneration, water regeneration and HCl, NaOH, NaCl, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , CaCl_2 solutions at a concentration of 1 mol/L. The regenerant concentration, regeneration time, regeneration pH, and regeneration temperature were then optimized. The optimal regeneration conditions of nitrate-saturated chitosan-modified zeolite molecular sieves were obtained. The best regenerant was Na_2CO_3 solution with a cation concentration of 0.8 mol/L. The regeneration time was 24 h, the regeneration pH was 7, and the regeneration temperature was 30 °C is the best regeneration condition. Chitosan modified zeolite molecular sieve is used to remove nitrate nitrogen

收稿日期:2018-12-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51508342);辽宁省自然科学基金项目(201602607);沈阳建筑大学科研创新培育计划项目(CXPY2017008)

作者简介:郜玉楠(1981—),女,副教授,博士,主要从事饮用水安全与保障技术方面研究.

in groundwater. After adsorption saturation, it can be reused again through its desorbed and regenerated. Because it can be reused many times, secondary pollution and operating costs can be reduced. So it is suitable for the upgrading of water purification plants.

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

硝酸盐氮在我国地下水是一种普遍存在的污染物,氮肥的过量使用、废水的灌溉等原因造成地下水中硝酸盐氮超标。由于氮肥过量使用,导致土壤中未被植物吸收硝酸盐氮在降雨或灌溉时渗到地下水中。目前在我国北方许多地区,地下水依旧是重要的饮用水的水源^[1-4]。当水中硝酸盐氮超标时,严重影响居民的饮用水安全,威胁人体健康,硝酸盐氮过量会导致婴儿患上高铁血红蛋白症,硝酸盐氮和亚硝酸盐氮会转化为致癌物质^[5-14]。由于我国水厂目前对硝酸盐氮的处理多采用“混凝-沉淀-过滤-消毒”常规处理工艺,处理效果较不理想^[15-16]。

沸石是一种天然高分子物质,具有骨架状结构的硅铝酸盐晶体^[17]。沸石晶格内孔道的阳离子可被其他金属离子置换,因此对 NH_4^+ 等阳离子有较好地去除效果,但沸石不具备去除硝酸盐氮的性能;此外,离子交换对沸石的结构影响很小,但能使其性质发生改变,所以在污水处理和环境保护中应用广泛^[18-22]。壳聚糖因其分子结构中 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 等官能团,具有性质活泼,吸附性好的特点,但也存在着容易流失、机械强度较低的缺点,将其溶解于醋酸溶液中,可通过氢键和静电引力的作用去除水中的 NO_3^- ,将壳聚糖负载到沸石基体上。一方面可以提高壳聚糖的机械性能,另一方面可利用沸石的多孔道及较大的比表面积,形成一种多功能的复合材料^[23-24]。利用壳聚糖与沸石利用自身的特性和结构来去除水中污染物,当污染物的去除饱和后,需要对饱和的壳聚糖与沸石进行脱附再生,使其能够恢复两者的再次利用能力,从而重复多次利用^[25-27]。笔者制备硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛,分析在

不同再生方法及不同浓度、时间、pH值、温度的情况下的吸附效果和再生效果,可应用于饮用水和地下水中,为脱硝酸盐氮提供理论依据,可减少脱氮成本,适用于净水厂的提标改造。

1 试验

1.1 试验仪器与材料

试剂:沸石分子筛,颗粒粒径3~5 mm,颗粒颜色为淡黄偏白色,用去离子水冲洗干净后烘干备用;壳聚糖,脱乙酰度大于90%;氯化铵、碘化钾、碘化汞、酒石酸钾钠、氢氧化钠、硝酸钾、盐酸、乙酸、氨基磺酸、氯化钠、碳酸氢钠、无水碳酸钠、无水氯化钙、壳聚糖(脱乙酰度>90%)。以上化学试剂均为分析纯。

仪器:LVO-6210型真空干燥箱;S20便携式pH计;THZ-A(A)气浴恒温振荡器;85-2数显控温磁力搅拌器;752型紫外可见分光光度计;FA2104电子分析天平;100~1000 μL 移液枪。

1.2 硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛的制备

称取沸石分子筛,用去离子水洗涤干净后放入105℃烘箱中干燥2 h。将7 g/L的壳聚糖溶于体积分数为4%的乙酸溶液中,配置成壳聚糖乙酸溶胶,称取干燥后的沸石分子筛放入壳聚糖乙酸溶胶中,置于130 r/min的恒温振荡器中,振荡温度30℃,振荡10 h,完成壳聚糖乙酸溶胶与沸石分子筛的结合。振荡完成后取出,用去离子水冲洗至中性,置于60℃烘箱中干燥12 h,可得壳聚糖改性沸石分子筛复合吸附颗粒(简称复合吸附颗粒)。取10 g/L放置于原水中,室温下转速130 r/min,振荡吸附6~7 h,多次重复吸附直至饱和。

1.3 试验方法

1.3.1 硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛再生方法的选择

物理再生:①水再生.将硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛 1.0 g 置于 100 mL 蒸馏水中,在室温条件下转速为 130 r/min,振荡再生时间为 24 h,然后取出置于 60 ℃ 烘箱中干燥 5 h.②热再生.将硝酸盐氮饱和的壳聚糖改性沸石分子筛置于 200 ℃ 烘箱中干燥 24 h.

化学再生:将 1.0 g 硝酸盐氮饱和的壳聚糖改性沸石分子筛置于 100 mL,浓度 1 mol/L 的 HCl、NaOH、NaCl、Na₂CO₃、NaHCO₃、CaCl₂ 溶液中,在室温下,转速 130 r/min,振荡再生 24 h,将复合吸附颗粒用去离子水冲洗干净,在温度为 60 ℃ 烘箱中干燥 5 h.

分别测定物理再生和不同化学再生剂再生后的复合吸附颗粒对硝酸盐氮的去除率、吸附量和再生率^[28].

1.3.2 硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛再生剂优化试验

再生剂浓度的影响:将硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛 1.0 g 置于 100 mL 阳离子浓度分别为 0.2 mol/L、0.4 mol/L、0.6 mol/L、0.8 mol/L、1.0 mol/L、1.2 mol/L、1.4 mol/L、1.6 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液中,在室温条件下,转速 130 r/min,振荡再生 24 h,取出置于 60 ℃ 烘箱中干燥 5 h,即制得不同浓度再生后的复合吸附颗粒.分别称取 2.0 g 复合吸附颗粒,置于 100 mL 硝酸盐氮质量浓度为 33.30 mg/L 的原水中,在室温下进行转速为 150 r/min 振荡吸附试验,吸附时间为 12 h,直至吸附平衡后,取水样滤过 0.45 μm 的微孔滤膜.

再生时间的影响:将硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛 1.0 g 置于 100 mL 阳离子浓度为 0.8 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液中,在室温条件下,转速 130 r/min,振荡再生时间分别为 3 h、6 h、12 h、18 h、24 h、30 h,用去离

子水冲洗干净,取出置于 60 ℃ 烘箱中干燥 5 h.即可制得不同再生时间再生后的复合吸附颗粒.分别称取 2.0 g 复合吸附颗粒,置于 100 mL 硝酸盐氮质量浓度为 27.03 mg/L 的原水中,在室温下,转速为 150 r/min 进行振荡吸附试验,吸附时间为 12 h,直至吸附平衡后,取水样滤过 0.45 μm 的微孔滤膜.

再生 pH 值的影响:将硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛 1.0 g 置于 100 mL 阳离子浓度为 0.8 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液中,在室温条件下,转速为 130 r/min,振荡再生时间为 24 h,使用盐酸和氢氧化钠溶液调节再生液的 pH 值分别为 5、6、7、8、9、10,用去离子水冲洗干净,取出置于 60 ℃ 烘箱中干燥 5 h.即可制得不同再生 pH 值条件下再生后的复合吸附颗粒.分别称取 2.0 g 再生后的复合吸附颗粒,置于 100 mL 硝酸盐氮质量浓度为 27.03 mg/L 的原水中,在室温下,转速为 150 r/min 条件下进行振荡吸附试验,吸附时间为 12 h,直至吸附平衡后,取水样滤过 0.45 μm 的微孔滤膜.

再生温度的影响:将硝酸盐氮饱和的壳聚糖改性沸石分子筛 1.0 g 置于 100 mL 阳离子浓度为 0.8 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液中,转速为 130 r/min,振荡再生时间 24 h,再生 pH 值为 7,控制再生温度分别为 15 ℃、20 ℃、25 ℃、30 ℃、35 ℃、45 ℃,用去离子水冲洗干净,取出置于 60 ℃ 烘箱中干燥 5 h,即可制得不同再生温度条件下再生后的复合吸附颗粒.分别称取 2.0 g 不同再生温度条件下再生后的复合吸附颗粒,置于 100 mL 硝酸盐氮质量浓度为 30.16 mg/L 的原水中,在室温下,转速为 150 r/min 条件下进行振荡吸附试验,吸附时间为 12 h,直至吸附平衡后,取水样滤过 0.45 μm 的微孔滤膜.

2 结果与分析

2.1 不同再生方法的对比

物理和化学再生方法对比,原水硝酸盐

氮质量浓度为 33.30 mg/L,化学再生液的浓度为 1 mol/L,再生时间为 24 h,再生温度为室温,进行多次试验后取平均值,硝酸盐氮的去除率、吸附量及沸石分子筛的再生率如表 1 所示.

表 1 不同再生方法下吸附效果和再生效果
Table 1 Adsorption and regeneration effect under different regeneration methods

再生方法	吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	去除率/%	再生率/%
水再生	0.340	20.45	24.93
热再生	0.438	26.29	32.06
NaHCO_3 再生	0.303	18.17	22.17
Na_2CO_3 再生	0.584	35.05	42.75
HCl 再生	0.383	23.04	28.10
NaCl 再生	0.173	10.39	12.67
CaCl_2 再生	0.086	5.19	6.33
NaOH 再生	0.032	1.95	2.37

从表 1 可以看出,当再生液为 1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液时,再生效果明显高于物理再生方法和其他化学再生方法.由于使用水再生和热再生方法时所需要耗费时间较长,长时间的烘干导致成本增加,并且物理再生方法效果不稳定.化学再生方法具有再生效率高、成本低等优点,往往采用酸、碱、盐等化学试剂对吸附剂进行再生.故选择 Na_2CO_3 溶液作为再生剂.

2.2 不同 Na_2CO_3 浓度的影响

不同浓度再生剂 Na_2CO_3 对硝酸盐氮的去除率、吸附量及沸石分子筛的再生率如表 2 所示.从表 2 可以看出,在再生液浓度较低时,吸附效果和再生效果均不明显.当再生液浓度提升至 0.6 mol/L 时去除率和再生率呈现显著提升,并在 0.8 mol/L 时达到峰值.当浓度继续增加,去除率和再生率呈现逐渐下降的趋势,但下降幅度较小.当浓度继续增加到 1.6 mol/L 时,去除率和再生率趋于稳定,几乎保持不变.随着再生液 Na_2CO_3 浓度的增加,再生后复合吸附颗粒对硝酸盐氮的去

除效果和再生效果都呈现了先增加,然后下降,最后趋于平稳的趋势,可见其再生率、去除率、吸附量存在相关性.当再生剂浓度增大时,高浓度的再生剂能够在硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛表面形成较高的浓度梯度,再生剂不仅能够解吸硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛表面吸附的硝酸盐氮,同时还可以依靠浓度梯度的推动作用,继续解吸硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛孔道和孔隙中吸附的硝酸盐氮,因此随着再生剂浓度的增加,再生率逐渐增加.从中得出硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛的最佳再生剂浓度为 0.8 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液.

表 2 不同再生浓度下吸附效果和再生效果
Table 2 Adsorption and regeneration effect under different regeneration concentrations

再生剂 Na_2CO_3 浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸附量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	去除率/%	再生率/%
0.2	0.211	12.67	15.45
0.4	0.308	18.50	22.56
0.6	0.487	29.22	35.63
0.8	0.627	37.66	45.92
1.0	0.580	34.85	42.50
1.2	0.462	27.75	33.84
1.4	0.441	26.46	32.26
1.6	0.439	26.37	32.15

2.3 不同再生时间的影响

再生时间对硝酸盐氮的去除率、吸附量及沸石分子筛的再生率如表 3 所示.从表 3 可以看出,随着再生时间的增加,再生后的复合吸附颗粒对硝酸盐氮的去除率、吸附量和再生率均呈现先逐渐增加,最后趋于平稳不变的趋势.随着再生时间由 3 h 增加到 24 h 时,再生后的复合吸附颗粒对硝酸盐氮的去除率和吸附量逐渐增大,再生率由 16.47% 增加到 44.02%.当再生时间继续增加到 30 h 时,再生后的硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛对硝酸盐氮的去除率、吸附量、再生率

趋于平稳. 因此, 可以得出硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛的最佳再生时间为 24 h.

表 3 不同再生时间下吸附效果和再生效果

Table 3 Adsorption and regeneration effects under different regeneration time

再生时间/h	吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	去除率/%	再生率/%
3	0.182	13.50	16.47
6	0.274	20.25	24.70
12	0.366	27.13	33.08
18	0.409	30.24	36.88
24	0.488	36.10	44.02
30	0.495	36.62	44.66

2.4 不同再生 pH 值的影响

再生 pH 值对硝酸盐氮的去除率、吸附量及沸石分子筛的再生率如表 4 所示.

表 4 不同再生 PH 值下吸附效果和再生效果

Table 4 Adsorption and regeneration effects under different regenerated pH values

再生 pH 值	吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	去除率/%	再生率/%
5	0.521	38.52	45.85
6	0.515	38.10	45.36
7	0.513	37.98	45.21
8	0.497	36.77	43.77
9	0.492	36.41	43.34
10	0.489	36.16	43.05

从表 4 可以看出, 当再生 pH 值为 5 ~ 10 时, 再生后的硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛对硝酸盐氮的去除效果整体并无较大影响. 当再生液 pH 值由 5 增加到 7 时, 再生后的复合吸附颗粒对硝酸盐氮的去除率和吸附量几乎保持不变, 去除率维持在 38% 左右, 吸附量维持在 0.513 mg/g 左右. 当再生液 pH 值增加到 8 时, 再生后的复合吸附颗粒对硝酸盐氮的去除效果稍微有所下降, 但下降幅度极小. 当再生液的 pH 值继续增加到 10 时, 再生后复合吸附颗粒对硝酸盐氮的去除效果相对于再生液 pH 值为 8 时, 趋于

平稳, 相对保持不变. 总体来说, 再生液的 pH 值对硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛的再生效果影响很小, 综合考虑经济成本, 选择再生液 pH 值为 7 时, 再生后的复合吸附颗粒对硝酸盐氮的去除效果较好.

2.5 不同再生温度的影响

再生温度对硝酸盐氮的去除率、吸附量及沸石分子筛的再生率如表 5 所示.

表 5 不同再生温度下吸附效果和再生效果

Table 5 Adsorption and regeneration effects at different regeneration temperatures

再生温度/ $^{\circ}\text{C}$	吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	去除率/%	再生率/%
15	0.408	27.05	32.20
20	0.455	30.18	35.93
25	0.559	37.07	44.13
30	0.584	38.75	46.13
35	0.586	38.87	46.28
45	0.588	38.96	46.38

从表 5 可以看出, 随着再生时间的增加, 再生后的复合吸附颗粒对硝酸盐氮的去除效果呈先逐渐增加, 然后趋于平稳的过程. 当再生温度由 15 $^{\circ}\text{C}$ 增加到 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, 再生后的复合吸附颗粒对硝酸盐氮的去除效果逐渐增大, 对硝酸盐氮去除率由 27.05% 增加到 38.75%, 对硝酸盐氮的吸附量由 0.408 mg/g 增加到 0.584 mg/g. 当再生温度继续增加到 45 $^{\circ}\text{C}$ 时, 再生后的复合吸附颗粒对硝酸盐氮的去除率和吸附量相对于 30 $^{\circ}\text{C}$ 时几乎保持不变, 整体趋于平稳的趋势, 综合考虑最终确定硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛最佳的再生温度为 30 $^{\circ}\text{C}$. 当再生温度增高时, 使得再生液中离子的运动的动能增加, 这样离子就会比较容易地进入到硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛的孔径和孔隙中, 继而进行解吸过程. 当再生温度继续增大时, 再生率相对保持不变, 整体趋于稳定. 故硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛的最佳再生温度为 30 $^{\circ}\text{C}$.

3 结 论

(1)硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛的最佳再生条件为取 1.0 g 复合吸附颗粒置于 100 mL 阳离子浓度为 0.8 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液中,在 30 ℃ 的再生温度下,再生 pH 值为 7,转速为 130 r/min,振荡再生时间为 24 h,即为硝酸盐氮饱和壳聚糖改性沸石分子筛的最佳再生条件。

(2)壳聚糖改性沸石分子筛具有脱除水中硝酸盐氮的能力,试验中经吸附饱和后脱附再生,使其恢复脱附硝酸盐氮的能力,可减少脱氮成本,适用于净水厂的提标改造。

参考文献

- [1] 高阳阳,刘国,陈春梅,等.改性纳米铁/炭填充 PRB 去除地下水硝态氮研究[J].中国环境科学,2016,36(10):3019-3025.
(GAO Yangyang, LIU Guo, CHEN Chunmei, et al. SM-nano iron/carbon filling in PRB for nitrate nitrogen removal in groundwater[J]. China environmental science, 2016, 36(10): 3019-3025.)
- [2] 严烈,徐斌,夏圣骥,等.硫酸铝强化纳米铁还原硝酸盐氮的研究[J].中国给水排水,2010,26(3):69-71.
(YAN Lie, XU Bin, XIA Shengji, et al. Nitrate nitrogen reduction by nanoscale zero-valent iron with addition of aluminium sulphate[J]. China water&wastewater, 2010, 26(3): 69-71.)
- [3] STAMATIS G, PARPODIS K, FILINTAS A, et al. Groundwater quality, nitrate pollution and irrigation environmental management in the neogene sediments of an agricultural region in central thessaly (Greece) [J]. Environmental earth sciences, 2011, 64(4): 1081-1105.
- [4] 张会玲,张雯,张庆泉,等.复合缓释功能材料原位修复硝酸盐污染地下水的研究和应用[J].南京大学学报(自然科学),2016,52(1):115-124.
(ZHANG Huiling, ZHANG Wen, ZHANG Qingquan, et al. Research and application of composite slow-release functional materials for in situ remediation of nitrate-contaminated groundwater[J]. Journal of Nanjing university (natural sciences), 2016, 52(1): 115-124.)
- [5] 张菊英,吴敏.生活饮用水中硝酸盐氮含量分析[J].临床医学,2008,21(9):1673-1674.
(ZHANG Juying, WU Min. Analysis of nitrate nitrogen content in drinking water[J]. Clinical medicine, 2008, 21(9): 1673-1674.)
- [6] 延利军.水中硝酸盐氮污染现状、危害及脱除技术[J].能源环境保护,2013(3):70-72.
(YAN Lijun. Present situation, harm and removal technology of nitrate pollution in water[J]. Energy environmental protection, 2013(3): 70-72.)
- [7] 赵龙爱,徐厚坤,厉华明,等.饮用水中亚硝酸盐限量要求及测定方法的探讨[J].职业与健康,2010,26(20):2315-2317.
(ZHAO Longai, XU Houkun, LI Huaming, et al. Discussion on limitation requirement and determination method of nitrite in drinking Water) [J]. Occupation and health, 2010, 26(20): 2315-2317.)
- [8] 杨海莹,郭风军,范维江,等.饮食中亚硝酸盐的来源及其对人体的影响[J].食品研究与开发,2016,37(3):209-213.
(YANG Haiying, GUO Fengjun, FAN Weijiang, et al. Sources of nitrite in the diet and its effects to human health[J]. Food research and development, 2016, 37(3): 209-213.)
- [9] 朱建文,张珍,沃静静,等.预臭氧氧化+混凝沉淀+炭砂滤池组合工艺处理饮用水的研究[J].浙江大学学报(理学版),2008(6):57-62.
(ZHU Jianwen, ZHANG Zhen, WO Jingjing, et al. Investigation of treating source drinking water by preozonation + coagulation - sedimentation + active carbon and quartz sand filter techniques [J]. Journal of Zhejiang university (science edition), 2008(6): 57-62.)
- [10] 甄豪波,胡勇有,程建华.壳聚糖交联沸石小球对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cd^{2+} 的吸附特性[J].环境科学学报,2011,31(7):1369-1376.
(ZHEN Haobo, HU Yongyou, CHENG Jianhua. Adsorption of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} by chitosan cross-linked zeolite beads [J]. Acta scientiae circumstantiae, 2011, 31(7): 1369-1376.)
- [11] YIGE G, YING Z, YUJIE G, et al. Removal of ammonia-nitrogen in wastewater by chitosan-coated micro-mesoporous zeolite [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2015, 9(5):2067-2072.
- [12] 张兵,崔福义,张学洪.污水脱氮过程中斜发沸石吸附再生性能的试验研究[J].中国给水排水,2006,22(增刊1):321-326.
(ZHANG Bing, CUI Fuyi, ZHANG Xuehong. Experimental study on the adsorption and regeneration capacity on removing ammonia-nitrogen from domestic wastewater by clinoptilolite [J]. China water & wastewater, 2006, 22(S1): 321-326.)
- [13] 王亚,王海.利用具有离子选择性的纳米通道实现浓度梯度差发电[J].首都师范大学学报(自然科学版),2018,39(6):27-32.
(WANG Ya, WANG Hai. Power generation from concentration gradient using ion-selective nanochannels [J]. Journal of capital normal university (natural science edition), 2018, 39(6): 27-32.)
- [14] 胡娟,李冰璟,刘诺,等.高效生物活性炭吸附工艺去除水体中甲基叔丁基醚的初步研究

- [J]. 环境污染与防治, 2012(4):26-31.
(HU Juan, LI Bingjing, LIU Nuo, et al. An efficient BAC treatment process for removing MTBE from groundwater[J]. Environmental pollution & control, 2012(4):26-31.)
- [15] 田红霞. 微絮凝工艺处理大庆市低温低浊水的实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.
(TIAN Hongxia. Experimental study on micro-flocculation process for treatment of low temperature and low turbidity water in Daqing city [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2005.)
- [16] HE Junguo, LIU Fei, LI Ouyang, et al. Optimum operating conditions confirmation and effectiveness analysis based on research of the coagulation and precipitation integrated process[J]. Procedia environmental sciences, 2011, 10:541-548.
- [17] PORCHER F, SOUHASSOU M, DUSAUSOY Y, et al. Crystal structure of dehydrated fully exchanged LiA zeolite[J]. Comptes rendus de l'académie des sciences-series iic-chemistry, 1998, 1(11):701-708.
- [18] 郭培英. 分子筛的特性及应用探究[J]. 内蒙古石油化工, 2012(14):48-49.
(GUO Peiying. Characteristics of molecular sieves and their applications[J]. Inner Mongolia petrochemical industry, 2012(14):48-49.)
- [19] 胡佩雷, 徐华龙, 沈伟. 改性 Zr-Na/Zeolite 双功能沸石脱除水溶液中氨氮和磷性能[J]. 精细化工, 2018, 35(9):1601-1608.
(HU Peilei, XU Hualong, SHEN Wei. Removal of ammonium and phosphorus from aqueous solution by dual-functional Zr-Na modified zeolite [J]. Fine chemicals, 2018, 35(9):1601-1608.)
- [20] 郜玉楠, 周历涛, 王信之, 等. 改性 4A 沸石分子筛去除低温水中氨氮机理研究[J]. 中国给水排水, 2018, 34(7):1-5.
(GAO Yunan, ZHOU Litao, WANG Xinzhi, et al. Study on mechanism of ammonia nitrogen removal from water at low temperature by modified 4A zeolite molecular sieve[J]. China water & wastewater, 2018, 34(7):1-5.)
- [21] ZAIKOVSKII V I, VOSMERIKOVA L N, VOSMERIKOV A V. Nature of the active centers of In-, Zr-, and Zn-aluminosilicates of the ZSM-5 zeolite structural type[J]. Russian journal of physical chemistry A, 2018, 92(4):689-695.
- [22] ARORA M, EDDY N K, MUMFORD K A, et al. Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions[J]. Cold regions science & technology, 2010, 62(2/3):92-97.
- [23] TEIMOURI A, NASAB S G, VAHDATPOOR N, 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.
- [24] NGUYEN V C, PHO Q H. Preparation of chitosan coated magnetic hydroxyapatite nanoparticles and application for adsorption of reactive blue 19 and Ni²⁺ ions [J]. The scientific world journal, 2014(11):273082.
- [25] 郜玉楠, 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 Yunan, ZHOU Litao, WANG Jing, et al. Treatment of ammonia nitrogen in micro-polluted water by chitosan coated zeolite molecular sieve [J]. Environmental engineering, 2018, 36(12):108-112.)
- [26] 郜玉楠, 孙美乔, 周历涛, 等. 响应曲面优化改性壳聚糖强化混凝处理硝酸盐氮研究[J]. 环境工程, 2018, 36(3):33-37.
(GAO Yunan, SUN Meiqiao, ZHOU Litao, et al. Study on optimization of modified chitosan for removal of nitrate by response surface methodology [J]. Environmental engineering, 2018, 36(3):33-37.)
- [27] 郜玉楠, 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 Yunan, 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.)
- [28] 刘静. 循环流人工湿地处理养猪废水及沸石再生的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009.
(LIU Jing. Research on the efficiency of circle-flow constructed wetland process for swine wastewater treatment and zeolite regeneration [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009.)
- (责任编辑: 徐玉梅 英文审校: 唐玉兰)