

# 硝酸钠改性5A分子筛对废水中 $\text{Cr}^{3+}$ 吸附效果的影响

孙剑平,张睿,王奥乾,裴欣

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

**摘要** 目的 研究硝酸钠改性沸石分子筛对废水中 $\text{Cr}^{3+}$ 的吸附效果影响因素,确定硝酸钠改性沸石分子筛去除 $\text{Cr}^{3+}$ 的最佳工艺参数。方法 以硝酸钠浸渍和煅烧制备了改性5A分子筛。通过SEM、XRD、FTIR、XPS及BET分析样品的结构和组成,研究吸附时间、溶液pH值、分子筛投加量对 $\text{Cr}^{3+}$ 去除率的影响。结果 经1 mol/L  $\text{NaNO}_3$ 浸渍、673 K下煅烧的5A分子筛改性效果最好,对 $\text{Cr}^{3+}$ 的最大理论吸附量较未改性5A分子筛提高了161%,吸附平衡时间缩短了73.3%。结论 分子筛对 $\text{Cr}^{3+}$ 的吸附等温线符合Langmuir吸附模型,吸附过程符合Lagergren准二级速率方程,改性分子筛吸附性能提高的主要原因是由于较高的介孔体积和更高的离子交换容量。

**关键词** 三价铬离子;5A分子筛;吸附;硝酸钠;煅烧

中图分类号 X703

文献标志码 A

## Preparation of Calcined 5A Zeolite Modified with Sodium Nitrate and Its Adsorption for $\text{Cr}^{3+}$

SUN Jianping, ZHANG Rui, WANG Aoqian, PEI Xin

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

**Abstract:** The factors affecting the adsorption efficiency on  $\text{Cr}^{3+}$  from aqueous solutions were studied to determine the optimal process parameters for the removal of  $\text{Cr}^{3+}$  by sodium nitrate modified 5A zeolite. The 5A zeolite was impregnated and calcined to prepare a sodium nitrate modified 5A zeolite. The structure and composition of the samples were characterized by SEM, XRD, FTIR, XPS and BET, and the effects of the adsorption time, pH, and dosage on the removal rate of  $\text{Cr}^{3+}$  were investigated. The results indicated that 5A zeolite modified with 1.00 mol/L  $\text{NaNO}_3$  and calcination at 673 K yielded the best  $\text{Cr}^{3+}$  removal efficiency, the theoretical maximum adsorption capacity of  $\text{Cr}^{3+}$  was increased by 161%, and the adsorption equilibrium time was shortened by 73.3%. The adsorption isotherm was well represented by the Langmuir isotherm

收稿日期:2022-04-28

基金项目:水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07601004-01);辽宁省教育厅基本科研项目(LJKZ0578);辽宁省沈阳材料科学国家研究中心联合研发基金项目(2019JH3/30100010)

作者简介:孙剑平(1977—),男,副教授,博士,主要从事水污染控制理论与技术等方面研究。

model, and the adsorption process could be described by the Lagergren quasi-second-rate equation. The improved performance of the modified zeolite was mainly attributed to its relatively elevated mesopore volumes and higher ion-exchange capacity.

**Key words:** trivalence chromium ion; 5A molecular sieve; adsorption; sodium nitrate; calcination

铬离子是典型的有毒污染物,在水环境中以  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{6+}$  形式存在,主要来源于电镀、冶金和采矿作业等工艺排放的废水<sup>[1]</sup>。 $\text{Cr}^{6+}$  具有细胞毒性和潜在致癌性<sup>[2]</sup>,虽然  $\text{Cr}^{3+}$  的毒性仅为  $\text{Cr}^{6+}$  的百分之一,但是排放到天然水体后,可在不同的环境条件影响下转化为毒性更强的  $\text{Cr}^{6+}$ <sup>[3]</sup>。因为重金属在环境中不可降解,对人类健康和生态系统可产生极大危害<sup>[4]</sup>,所以高效去除铬离子仍然是一项关键任务。

有效去除废水中铬离子的方法有化学沉淀法、膜过滤法、吸附法等,其中吸附法因操作方便、工艺简单等优点在废水处理中得到广泛应用<sup>[5]</sup>。与离子交换树脂等吸附剂相比,沸石分子筛具有比表面积大、孔道结构规则、成本低、可再生的优点,但其存在孔道单一,吸附速率、阳离子交换能力有待提高的问题,需要对其改性处理来提高吸附效果<sup>[6]</sup>。为了提高沸石分子筛的离子交换性能, M. Panayotova<sup>[7]</sup> 采用 NaCl 和  $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液对沸石进行改性,发现  $\text{Na}^+$  有更强的阳离子交换能力<sup>[8]</sup>,改性后的沸石对  $\text{Ni}^{2+}$  的去除率提高了 25% ~ 30%。除阳离子交换能力外,介孔体积<sup>[9]</sup>和比表面积<sup>[10]</sup>也是影响分子筛吸附性能的重要因素,介孔有利于吸附质在晶体内的扩散和减少在材料表面的传质阻力。分子筛可通过酸浸、碱处理、水热处理等来产生介孔、增加孔体积<sup>[11]</sup>。但目前的分子筛改性方法存在步骤繁琐,产生的酸碱废液易造成二次污染等问题。

笔者以廉价无毒的硝酸钠对 5A 分子筛先浸渍后煅烧进行改性处理,在增加阳离子交换容量基础上利用硝酸钠在高温下分解释放氧气进行扩孔,增加分子筛的介孔体积,改

性方法具有成本低、易操作、绿色环保的优势。通过比较分子筛改性前后对  $\text{Cr}^{3+}$  废水的处理效果发现,改性后的沸石分子筛,在更少的吸附剂投加量和更短的吸附平衡时间下,对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附量较未改性分子筛材料提高了 1.6 倍,因此去除效率高,吸附效果好。

## 1 实验

### 1.1 改性样品的制备

按照文献[12]的方法,将一定量的 5 A 沸石分子筛用去离子水洗涤,放入 105 ℃ 的烘箱中干燥 3 h,取干燥后 5A 分子筛 5.0 g 浸渍于 100 mL 的 1mol/L 硝酸钠溶液中,在室温(25℃)、110 r/min 的条件下,恒温振荡 24 h 后过滤,放入 105 ℃ 的烘箱中烘干,产物表示为 5A-1Na 分子筛。再取部分 5A-1Na 分子筛置于马弗炉内在 673 K 温度下煅烧 2 h,煅烧后的产物表示为 5A-1Na-673K 分子筛。

### 1.2 样品表征

采用 (JEOL) JSM - 7410F 型扫描电子显微镜观察样品表面形貌。采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪分析物相。采用麦克 3flex 全自动比表面及孔隙度分析仪进行比表面积和孔结构测试。采用 Scientific K - AlphaX 射线光电子能谱仪分析材料表面元素组成。采用 PE FT-IR Frontier 红外光谱仪分析样品官能团变化。

### 1.3 吸附实验

利用氯化铬和去离子水配制 30 mg/L 的  $\text{Cr}^{3+}$  溶液,投加一定量的分子筛,室温条件下以 400r/min 匀速搅拌,达到吸附平衡后,测定上清液中  $\text{Cr}^{3+}$  的质量浓度,计算  $\text{Cr}^{3+}$  的去除率和分子筛的吸附量。实验中用 0.01 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节初始

$\text{Cr}^{3+}$  溶液的 pH 值,根据《水质 - 总铬的测定》(GB/T 7466—1987)进行  $\text{Cr}^{3+}$  水质指标分析。

2 结果与分析

2.1 分子筛表征结果分析

2.1.1 SEM 分析

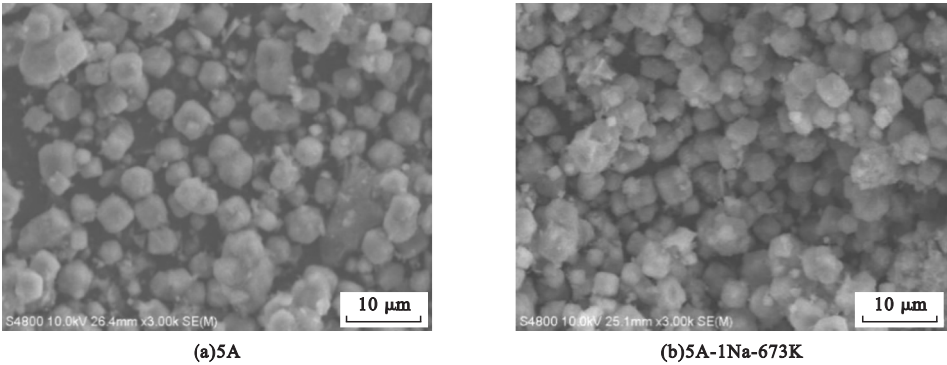


图 1 5A 和 5A-1Na-673K 分子筛的 SEM 图

Fig. 1 The SEM images of 5A(a) and 5A-1Na-673K(b)

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 5A、5A-1Na 和 5A-1Na-673K 分子筛的 XRD 谱图。从图中可以看出,5A-1Na 分子筛在  $2\theta$  为  $29.37^\circ$ 、 $38.93^\circ$ 、 $47.91^\circ$  处出现了硝酸钠的衍射峰,表明硝酸钠经浸渍进入了 5A 分子筛内部。而 5A-1Na-673K 分子筛的 XRD 谱图中没有出现代表硝酸钠的特征衍射峰,说明  $\text{NaNO}_3$  在 673 K 煅烧条件下成功分解。5A-1Na-673K 分子筛与未改性的 5A 分子筛的特征衍射峰相比,没有发生明显改变,说明改性没有破坏分子筛的晶体结构。

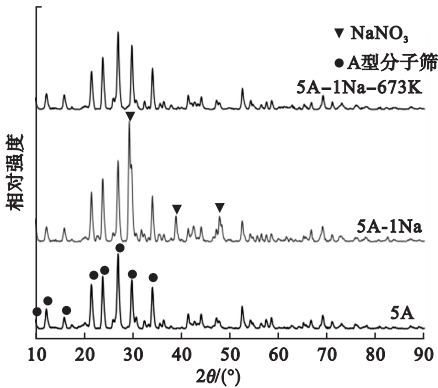


图 2 分子筛 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of 5A,5A-1Na and 5A-1Na-673K

图 1 为改性前后 5A 分子筛的 SEM 图。从图中可以看出,5A 分子筛晶体表面平坦光滑,有明显的晶体边缘,改性后的 5A-1Na-673K 分子筛表面更为粗糙,出现大量凸起的颗粒,说明浸渍  $\text{NaNO}_3$  煅烧后破坏了原来致密的表面结构,使改性后材料表面吸附点位增多,提高了对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附能力。

2.1.3 FT-IR 分析

图 3 为 5A、5A-1Na-673K 和吸附  $\text{Cr}^{3+}$  后 5A-1Na-673K 分子筛的 FT-IR 谱图。从图中可以看出,在  $1\,633\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于材料吸附水的羟基弯曲振动<sup>[14]</sup>,与 5A 分子筛相比,5A-1Na-673K 分子筛在该处峰强度降低,可能是因为煅烧发生了脱水。

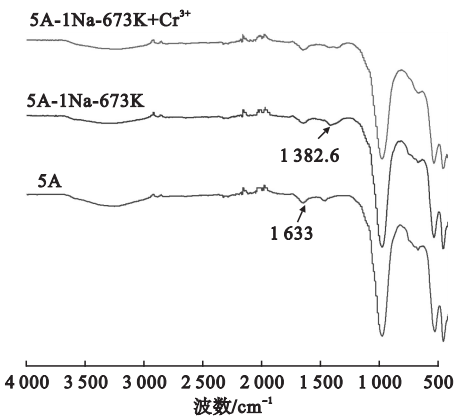


图 3 分子筛 FT - IR 谱图

Fig. 3 FT - IR spectra of 5A,5A-1Na-673K and

5A-1Na-673K after adsorption of  $\text{Cr}^{3+}$

5A-1Na-673K 分子筛的 FTIR 谱图中,在  $1\,382.6\text{ cm}^{-1}$  处观察到新的吸收峰,这可

能归属于分子筛中硝酸根的伸缩振动<sup>[15]</sup>。吸附  $\text{Cr}^{3+}$  后的 5A-1Na-673K 分子筛在  $1\,382.6\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失,这可能是由于吸附  $\text{Cr}^{3+}$  过程中伴随硝酸盐的释放。

2.1.4 XPS 分析

表 1 为 5A、5A-1Na、5A-1Na-673K 和吸附  $\text{Cr}^{3+}$  后 5A-1Na-673K 分子筛材料表面元素组成和  $n(\text{Al}):n(\text{Na})$ 。从表 1 可知,5A 分子筛中的 Na 的物质的量百分数为 0.83%,经 1 mol/L  $\text{NaNO}_3$  溶液浸渍并干燥

后得到的 5A-1Na 分子筛中 Na 的物质的量百分数增加到 2.98%,再通过 673 K 煅烧后得到的 5A-1Na-673K 分子筛 Na 的物质的量百分数降低到 2.35%,这可能是  $\text{NaNO}_3$  分解的结果。如表 1 所示,未改性 5A 分子筛表面  $n(\text{Al}):n(\text{Na})$  值为 10.7,而改性后的 5A-1Na-673K 分子筛的  $n(\text{Al}):n(\text{Na})$  值降低到 3.77。实验发现  $\text{Cr}^{3+}$  去除率也与  $n(\text{Al})/n(\text{Na})$  成反比,这表明  $\text{Na}^+$  交换可能对  $\text{Cr}^{3+}$  去除效率起了重要作用。

表 1 分子筛表面元素组成和  $n(\text{Al}):n(\text{Na})$

Table 1 Element contents and Al/Na ratios on surface of zeolites

样品	物质的量百分数/%								$n(\text{Al})/n(\text{Na})$
	C	N	O	Si	Al	Ca	Na	Cr	
5A	12.52	0.55	54	20.96	8.88	2.25	0.83	0	10.70
5A-1Na	11.53	0.56	53.75	20.50	8.52	2.15	2.98	0	2.86
5A-1Na-673K	13.17	0.58	52.14	20.79	8.86	2.12	2.35	0	3.77
5A-1Na-673K + $\text{Cr}^{3+}$	13.41	0.65	51.79	18.42	9.52	1.68	0.56	3.96	17.00

图 4 为 5A-1Na-673K 和吸附  $\text{Cr}^{3+}$  后 5A-1Na-673K 分子筛的 XPS 谱图。从图中可以看出,Na 元素在结合能 1074eV 出现信号,通过比较发现吸附  $\text{Cr}^{3+}$  后 5A-1Na-673K 的 Na1S 的峰面积较吸附  $\text{Cr}^{3+}$  前显著减小,进一步说明  $\text{Na}^+$  交换在改性分子筛去除  $\text{Cr}^{3+}$  过程中起到了重要作用。吸附  $\text{Cr}^{3+}$  后 5A-1Na-673K 谱图中在 577 eV 出现了 Cr2P 的特征峰,说明改性分子筛有效的从废水中去除了  $\text{Cr}^{3+}$ 。

2.1.5 孔结构分析

图 5 为 5A 和 5A-1Na-673K 分子筛的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线。从图中可以看出,5A 分子筛的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线属于典型的 I 型吸脱附等温线,吸附剂的吸附量在  $P/P_0$  非常低时就急剧上升,是极低相对压力下因吸附剂-吸附质相互作用增强而导致的微孔填充,说明 5A 为微孔材料。5A-1Na-673K 分子筛的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线出现明显的毛细凝聚以及吸附/脱附滞后环,属于 IV 型吸脱附等温线。回滞环为 H4 型,在高压端吸附量较大,表明改性后的分子筛既有微孔也有介孔,孔结构不规整。

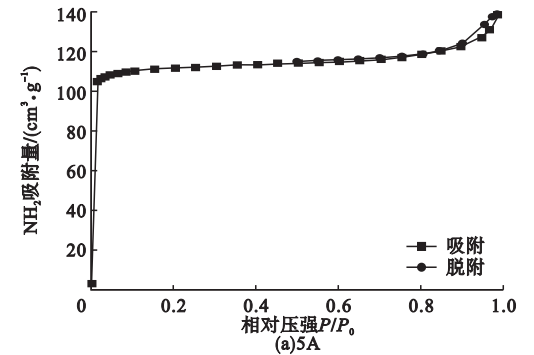
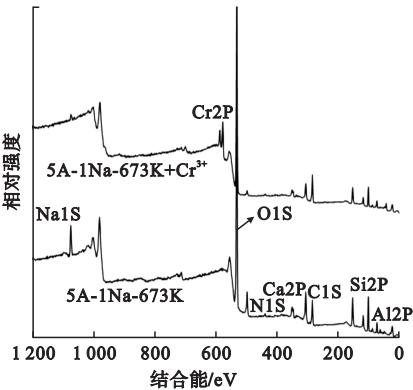


图 4 5A-1Na-673K 和吸附  $\text{Cr}^{3+}$  后 5A-1Na-673K 分子筛的 XPS 谱图

Fig. 4 The XPS spectra of 5A-1Na-673K and 5A-1Na-673K after adsorption of  $\text{Cr}^{3+}$

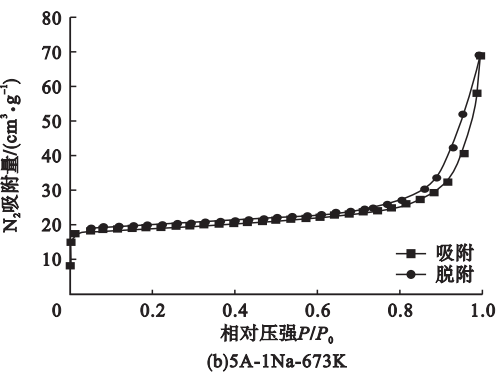


图5 5A 和 5A-1Na-673K 分子筛的  $\text{N}_2$  吸附 - 脱附曲线

Fig. 5 Nitrogen adsorption – desorption isotherm of 5A (a) and 5A-1Na-673K (b)

所有样品的结构参数见表 2。由表 2 可知,未改性的 5A 分子筛的平均孔径为 0.49 nm,有着最大的比表面积  $272.34\text{ m}^2/\text{g}$ ,经 1 mol/L 的  $\text{NaNO}_3$  浸渍并干燥后得到的 5A-1Na 分子

筛的平均孔径减小到 0.44 nm,这可能是由于 5A 分子筛中的  $\text{Ca}^{2+}$  与溶液中  $\text{Na}^+$  之间进行了离子交换。当沸石晶胞中的  $\text{Ca}^{2+}$  被  $\text{Na}^+$  交换下来后,主晶孔八元环被钠离子部分挡住,使沸石有效孔径减小。

先用 1 mol/L 的  $\text{NaNO}_3$  浸渍,再经 673K 煅烧改性后得到的 5A-1Na-673K 分子筛的平均孔径增加到了 23.25 nm,表明改性后得到的 5A-1Na-673K 分子筛具有了较大的介孔。而微孔体积较 5A 分子筛减少了 93.09%,可能是因为  $\text{NaNO}_3$  在相对较高的温度下分解,释放的气体破坏了部分微孔,使比表面积下降,但增加了介孔体积并改善了分子筛的扩散动力学,较大介孔的存在有利于金属离子在分子筛内的传输<sup>[16]</sup>,促进  $\text{Cr}^{3+}$  的去除。

表 2 样品的结构参数

Table 2 Structural parameters of the samples

样品	BET 比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	t-Plot 微孔面积/ %	总孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	t-Plot 微孔孔容/ %	平均孔径/ nm
5A	272.34	84.35	0.1834	66.59	0.49
5A-1Na	269.01	82.17	0.1609	66.07	0.44
5A-1Na-673K	120.37	51.29	0.1307	4.60	23.25

2.2 5A 和 5A-1Na-673K 分子筛吸附效果比较

2.2.1 吸附时间的影响

在  $\text{Cr}^{3+}$  的初始质量浓度为 30 mg/L、5A 分子筛和 5A-1Na-673K 分子筛的投加量为 2.5 g/L、废水 pH 为 6.5、吸附时间 120 min 的条件下进行吸附,吸附时间对  $\text{Cr}^{3+}$  去除率的影响结果见图 6。从图中可以看出,5A 和 5A-1Na-673K 分子筛对水中  $\text{Cr}^{3+}$  的去除率,都随着吸附时间增加而增加,直至达到吸附平衡。5A 分子筛在 75 min 时吸附平衡,去除率为 97.43%;5A-1Na-673K 分子筛仅需要 20 min 即可达到吸附平衡,对  $\text{Cr}^{3+}$  的去除率为 97.14%。

改性后分子筛吸附速率更快,结合动力学模型符合准二级速率方程的计算结果,因

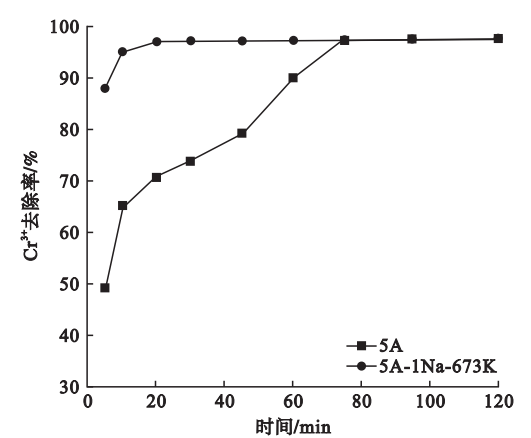


图6 吸附时间对  $\text{Cr}^{3+}$  去除率的影响

Fig. 6 Effect of adsorption time on  $\text{Cr}^{3+}$  removal rate by 5A and 5A-1Na-673K

为吸附过程主要受扩散控制,所以改性后分子筛吸附速率提高的原因可能是内部出现介孔,降低了扩散阻力,减少了吸附平衡时间。

2.2.2 pH的影响

在 $\text{Cr}^{3+}$ 的初始质量浓度为 $30\text{ mg/L}$ 、5A与5A-1Na-673K分子筛投加量为 $2.5\text{ g/L}$ 、吸附时间分别为 $75\text{ min}$ 和 $20\text{ min}$ 条件下进行吸附,pH值对溶液中 $\text{Cr}^{3+}$ 去除率的影响见图7。

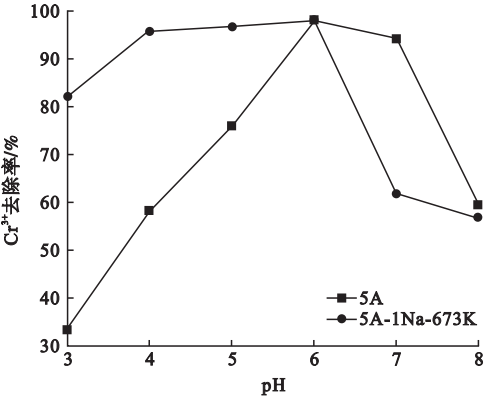


图7 pH对 $\text{Cr}^{3+}$ 去除率的影响

Fig. 7 Effect of pH on  $\text{Cr}^{3+}$  removal rate by 5A and 5A-1Na-673K

从图7可以看出,当pH小于6时,随着pH的升高, $\text{Cr}^{3+}$ 的去除率也逐渐升高,分析原因可能是较低pH时 $\text{H}^+$ 与 $\text{Cr}^{3+}$ 存在竞争吸附。当溶液的pH值为6时,5A和5A-1Na-673K分子筛对 $\text{Cr}^{3+}$ 的去除效果最佳,去除率分别为 $98.12\%$ 和 $98.23\%$ 。而当pH值大于6时,两种分子筛对 $\text{Cr}^{3+}$ 的去除率均下降,分析原因是当溶液的pH值继续升高时, $\text{Cr}^{3+}$ 与 $\text{OH}^-$ 易生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀及 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ,堵塞了分子筛内的部分孔道<sup>[17]</sup>,导致分子筛对 $\text{Cr}^{3+}$ 去除率的下降。

2.2.3 分子筛投加量的影响

在 $\text{Cr}^{3+}$ 的初始质量浓度为 $30\text{ mg/L}$ 、废水pH为6,投加不同量的5A和5A-1Na-673K分子筛,吸附时间分别为 $75\text{ min}$ 和 $20\text{ min}$ 条件下进行吸附,分子筛不同投加量对 $\text{Cr}^{3+}$ 去除率的影响见图8。从图中可以看出,较少投加量时相同质量的5A-1Na-673K分子筛对 $\text{Cr}^{3+}$ 的去除率显著高于5A分子筛,可能是因为5A-1Na-673K分子筛内部有更多的 $\text{Na}^+$ 可与 $\text{Cr}^{3+}$ 进行交换反应,有效去除了废水中的 $\text{Cr}^{3+}$ 。

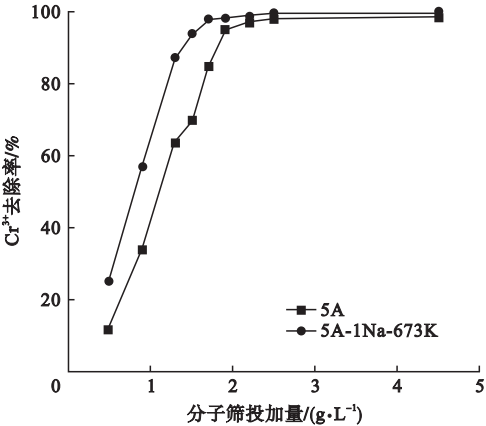


图8 分子筛投加量对 $\text{Cr}^{3+}$ 去除率的影响

Fig. 8 Effect of 5A and 5A-1Na-673K dosage on  $\text{Cr}^{3+}$  removal rate

5A和5A-1Na-673K分子筛投加量分别为 $2.5\text{ g/L}$ 和 $1.7\text{ g/L}$ 时, $\text{Cr}^{3+}$ 的去除率分别为 $98.02\%$ 和 $98.25\%$ ,继续增加吸附剂用量去除率趋于平缓。因此与5A分子筛相比,5A-1Na-673K分子筛可在更少的投加量下实现高效去除废水中的 $\text{Cr}^{3+}$ ,更少的投加量有利于降低吸附处理的成本。

2.2.4 等温吸附模型分析

利用Langmuir和Freundlich等温吸附方程对吸附过程进行拟合,结果见图9。从图9和相关性系数 $R^2$ 结果可知,实验数据与Langmuir模型拟合较好,说明两种分子筛都符合Langmuir等温吸附方程,在温度不变的条件下,单分子层吸附为吸附过程中的主要形式,分子筛吸附 $\text{Cr}^{3+}$ 后, $\text{Cr}^{3+}$ 之间的相互作用力可以忽略不计。按照Langmuir等温模型计算得到5A和5A-1Na-673K分子筛对 $\text{Cr}^{3+}$ 的最大理论吸附量是 $17.18\text{ mg/g}$ 和 $27.74\text{ mg/g}$ ,改性后分子筛最大理论吸附量提高了 $161.46\%$ 。

2.2.5 吸附动力学分析

利用Lagergren准一级和准二级速率方程对吸附过程进行拟合,拟合结果见图10。由图10可知,通过回归系数对比,5A和5A-1Na-673K分子筛准二级速率方程的 $R^2$ 值均大于准一级速率方程的 $R^2$ 值,表明吸附过程

更符合 Lagergren 准二级速率方程。因此吸附过程主要受扩散控制而不取决于金属离子

和材料表面的结合<sup>[20]</sup>。

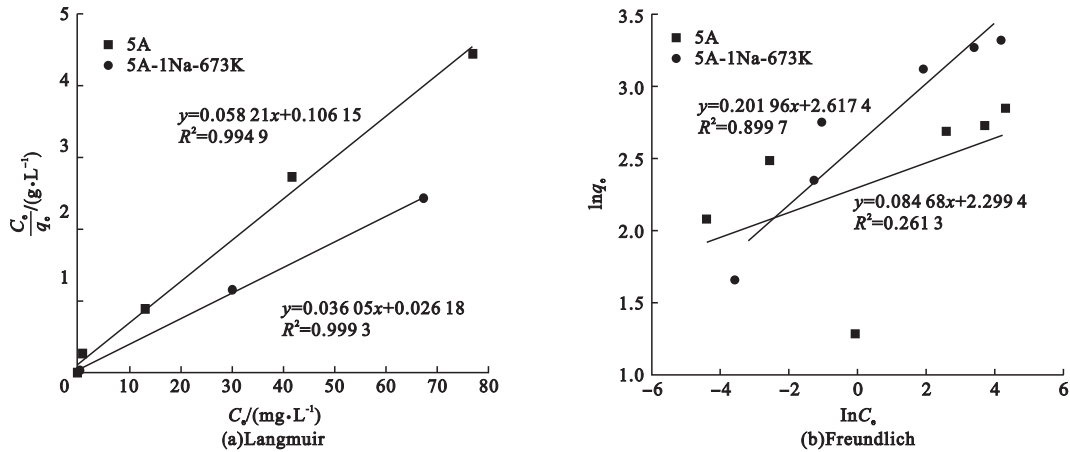


图9 5A 和 5A-1Na-673K 分子筛吸附  $\text{Cr}^{3+}$  的等温吸附模型

Fig. 9 Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherms for  $\text{Cr}^{3+}$  adsorption onto 5A and 5A-1Na-673K

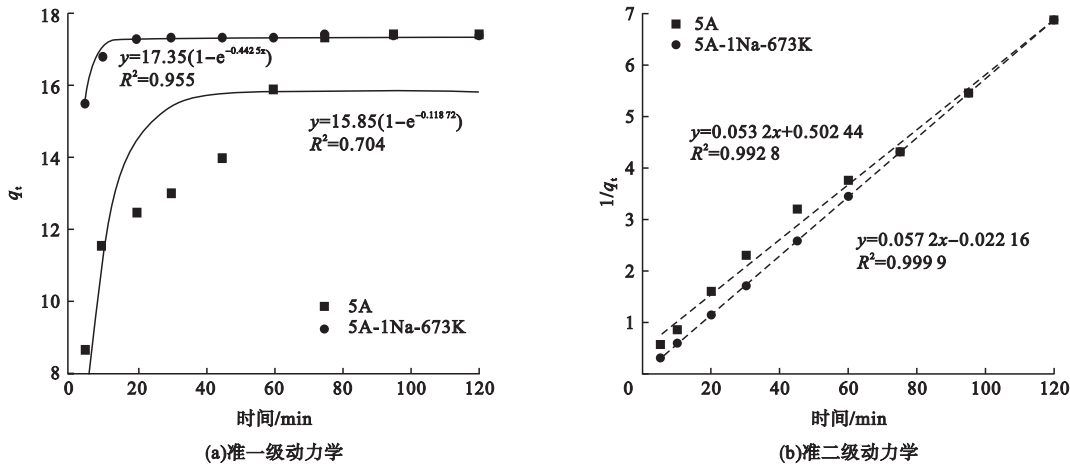


图10 5A 和 5A-1Na-673K 分子筛吸附  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附动力学方程模拟

Fig. 10 The  $\text{Cr}^{3+}$  adsorption kinetics fitting of 5A (a) and 5A-1Na-673K (b)

3 结 论

(1)5A-1Na-673K 分子筛对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附容量较未改性的 5A 分子筛提升了 161.46%, 主要原因是改性后得到的 5A-1Na-673K 分子筛可供交换的  $\text{Na}^{+}$  离子增多和介孔体积增加, 促进了金属离子在分子筛孔道内的扩散和传输。

(2)在  $\text{Cr}^{3+}$  初始质量浓度为 30 mg/L、废水 pH 为 6、5A 和 5A-1Na-673K 分子筛投加量分别为 2.5 g/L 和 1.7 g/L 时,  $\text{Cr}^{3+}$  的

去除率分别为 98.02% 和 98.25%。因此在更少的分子筛投加量下, 5A-1Na-673K 分子筛较 5A 分子筛吸附平衡时间缩短了 73.3%, 主要原因是在煅烧改性过程中因硝酸盐分解使分子筛内部产生较多的介孔, 降低了扩散阻力, 减少了吸附平衡时间。

(3)5A 和 5A-1Na-673K 分子筛对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附均符合 Langmuir 吸附等温模型和 Lagergren 准二级速率方程, 两种分子筛对  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附以单分子层吸附为主, 吸附过程主要受扩散控制。

## 参考文献

- [1] MAHMOUD M E. Water treatment of hexavalent chromium by gelatin-impregnated-yeast (Gel-Yst) biosorbent [J]. Journal of environmental management, 2015, 147(1): 264–270.
- [2] COYTE R M, MCKINLEY K L, JIANG S, et al. Occurrence and distribution of hexavalent chromium in groundwater from North Carolina, USA [J]. Science of the total environment, 2020, 711: 135135.
- [3] MILETTO M, WANG X, PLANAVSKY N J, et al. Marine microbial Mn (II) oxidation mediates Cr (III) oxidation and isotope fractionation [J]. Geochimica et cosmochimica acta, 2021, 297: 101–119.
- [4] PIRSALAMI S, BAGHERPOUR S, BAHROLOLOOM M E, et al. Adsorption efficiency of glycyrrhiza glabra root toward heavy metal ions: Experimental and molecular dynamics simulation study on removing copper ions from wastewater [J]. Separation and purification technology, 2021, 275(3): 119215.
- [5] GOSSUIN Y, HANTSON A L, VUONG Q L. Low resolution benchtop nuclear magnetic resonance for the follow-up of the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  from water by amberlite IR120 ion exchange resin [J]. Journal of water process engineering, 2020, 33: 101024.
- [6] IRANNAJAD M, HAGHIGHI H K. Removal of heavy metals from polluted solutions by zeolitic adsorbents; a review [J]. Environmental processes, 2021, 8(1): 1–29.
- [7] PANAYOTOVA M. Kinetics and thermodynamics of removal of nickel ions from wastewater by use of natural and modified zeolite [J]. Fresenius environmental bulletin, 2001, 10(3): 267–272.
- [8] ZHANG H, LI A, ZHANG W, et al. Combination of Na-modified zeolite and anion exchange resin for advanced treatment of a high ammonia-nitrogen content municipal effluent [J]. Journal of colloid and interface science, 2016, 468: 128–135.
- [9] CHANG Z, DAI J, XIE A, et al. From lignin to three-dimensional interconnected hierarchically porous carbon with high surface area for fast and superhigh-efficiency adsorption of sulfamethazine [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2017, 56(33): 9367–9375.
- [10] 徐丽, 范莉婷. 组合改性石灰石对农村分散性生活污水除磷性能研究 [J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2021, 37(4): 753–759.  
(XU Li, FAN Liting. Study on phosphorus removal performance of dispersed domestic sewage in rural by combined modified limestone [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2021, 37(4): 753–759.)
- [11] AMINI N, PAPINEAU I, STORCK V, et al. Long-term performance of biological ion exchange for the removal of natural organic matter and ammonia from surface waters [J]. Water research, 2018, 146(1): 1–9.
- [12] FU H, LI Y, YU Z, et al. Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate [J]. Journal of hazardous materials, 2020, 393(2): 122481.
- [13] LALITHA P, VALLINAYAGAM S, PAL K, et al. Growth dynamics of sodium nitrate incorporated acetamide crystal's biomedical profile: Anticancer, antidiabetic, antioxidant activities [J]. Journal of molecular structure, 2022, 1250(3): 131907.
- [14] HE Y, LIN H, DONG Y, et al. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite [J]. Chemosphere, 2016, 164: 387–395.
- [15] FAN C, ZHANG Y. Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics of nitrate and phosphate in binary systems on a novel adsorbent derived from corn stalks [J]. Journal of geochemical exploration, 2018, 188: 95–100.
- [16] AN D Y, PU W R, WANG Y, et al. Improving sorption performance of a molecularly imprinted monolithic column by doping mesoporous molecular sieve SBA-15 [J]. Microchimica acta, 2022, 189(3): 1–11.
- [17] TAO E, MA D, YANG S, et al. Zirconium dioxide loaded montmorillonite composites as high-efficient adsorbents for the removal of  $\text{Cr}^{3+}$  ions from tanning wastewater [J]. Journal of solid state chemistry, 2019, 277: 502–509.
- [18] ULUOZLU O D, SARI A, TUZEN M, et al. Biosorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution by lichen (Parmelina tiliaceae) biomass [J]. Bioresource technology, 2008, 99(8): 2972–2980.
- [19] TEUTLISEQUEIRA A, SOLACHERÍOS M, MARTÍNEZMIRANDA V, et al. Comparison of aluminum modified natural materials in the removal of fluoride ions [J]. Journal of colloid & interface science, 2014, 418: 254–260.
- [20] 由昆, 范维利, 傅金祥, 等. 载锰活性氧化铝对地下水除氟机理研究 [J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2021, 37(3): 563–569.  
(YOU Kun, FAN Weili, FU Jinxiang, et al. Removal mechanism of fluoride in groundwater by manganese-supported activated alumina [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2021, 37(3): 563–569.)  
(责任编辑: 杨永生 英文审校: 刘永军)