文章编号:1008-1542(2018)01-0056-09　　doi:10.7535/hbkd.2018yx01008

天然片沸石对废水中氨氮的吸附机理研究

靳薛凯[1],冯素敏[2],邵立荣[2],边永欢[2],宋振扬[1],秦晓玲[3]

(1.河北科技大学建筑工程学院,河北石家庄　050018;2.河北科技大学环境科学与工程学院,河北石家庄　050018;3.河北蓝清水处理科技有限公司,河北石家庄　050061)

摘　要:为了探索天然片沸石对高氨氮废水的吸附机理及最佳再生方法,选取河北省天然片沸石为研究对象,采用单因素试验法,通过吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学进行研究。结果表明,在温度 25 ℃下,粒径为 50～600 μm,氨氮质量浓度为 500 mg/L 时,准二级动力学方程更能准确地描述片沸石对氨氮的吸附过程,颗粒内扩散和液膜扩散在吸附过程中占主导地位;当温度为 45 ℃,片沸石的饱和吸附量为 7.81 mg/g,吸附等温试验较符合 Freundlich 模型。吉布斯自由能 $\Delta G<0$,吸附是自发的吸热反应,适当升高温度可提高片沸石的吸附量。对饱和片沸石的最佳再生溶剂为 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液,解吸率为 79%,且可多次洗脱再生。研究结果有助于进一步提高片沸石在氨氮废水处理中的经济效益和环境价值,使得沸石在工业废水处理中的应用前景更加广阔。

关键词:水污染防治工程;天然片沸石;高氨氮废水;吸附机理;再生方法

中图分类号:X703　　**文献标志码**:A

Study on adsorption mechanism of ammonia nitrogen in wastewater by natural heulandite

JIN Xuekai[1], FENG Sumin[2], SHAO Lirong[2], BIAN Yonghuan[2], SONG Zhenyang[1], QIN Xiaoling[3]

(1.School of Civil Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China;2.School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China;3.Hebei Lanqing Water Treatment Technology Company Limited, Shijiazhuang, Hebei 050061, China)

Abstract: In order to explore the adsorption mechanism and optimal regeneration method of natural heulandite to high ammonia nitrogen wastewater, the natural heulandite from Hebei Province is selected as the research object. The adsorption kinetics, adsorption isotherms and adsorption thermodynamics are studied by single factor test. The results show that the adsorption process of ammonia nitrogen on heulandite with particle size range of 50～600 μm complies with the quasi-second order kinetic equation with ammonia nitrogen concentration of 500 mg/L at temperature of 25 ℃. Particle diffusion and liquid film diffusion are the dominated process of the adsorption. The adsorption capacity of heulandite is 7.81 mg/g at temperature of 45 ℃. The adsorption isotherm of ammonia nitrogen on the experimental heulandite is fitted well with Freundlich model. Gibbs free energy ΔG is calculated to be less than zero, indicating that the adsorption of ammonia nitrogen on the experimental heulandite is a

收稿日期:2017-05-27;修回日期:2017-09-12;责任编辑:王海云

基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2015060);河北科技大学博士科研基金(1181206)

第一作者简介:靳薛凯(1991—),女,山西长治人,硕士研究生,主要从事废水处理技术方面的研究。

通信作者:冯素敏副教授。E-mail:fengsumin2003@sina.com

靳薛凯,冯素敏,邵立荣,等.天然片沸石对废水中氨氮的吸附机理研究[J].河北科技大学学报,2018,39(1):56-64.

JIN Xuekai, FENG Sumin, SHAO Lirong, et al.Study on adsorption mechanism of ammonia nitrogen in wastewater by natural heulandite [J].Journal of Hebei University of Science and Technology,2018,39(1):56-64.

spontaneous endothermic reaction. Additionally, the adsorption capacity of heulandite increases with appropriate increaseing in temperature. The optimal regeneration solvent of the saturated heulandite is 0.1 mol/L of NaCl, with which the desorption rate increases to 79%, and the times of elution and regeneration are more than 5. The results of this study can improve the economic benefits and environmental value of heulandite in the treatment of ammonia nitrogen wastewater. It can be seen that heulandite in the industrial wastewater treatment has broad prospects for application.

Keywords: water pollution control engineering; natural heulandite; high ammonia-nitrogen wastewater; adsorption mechanism; regeneration method

氨氮在工农业生产[1]及人们日常生活中存在广泛，据最新的中国污水排放状况数据统计，氨氮已超过COD等成为主要污染物[2]，尤其在石油、化工、肉类加工、养殖等行业排放的废水中，氨氮质量浓度最高时超过500 mg/L。因此，如何高效、环保、经济地治理氨氮废水已经逐步成为水处理领域的研究热点。传统的生物处理法因营养物质转化较慢，占用土地面积较大而造成高额成本投资，在实际推广中受阻，而沸石材料可替代传统生物法，高效降低废水中的氨氮浓度，在工业水处理应用中具有较强的竞争力。

天然沸石表面分布着许多空穴和孔道，沸石孔道直径为0.3～1.0 mm，存在较大静电力[3]。同时NH_4^+的直径为0.286 mm，溶液中的NH_4^+可进入孔道与沸石中的Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}等发生交换[4]，当沸石吸附饱和后，离子交换能力逐渐减弱，沸石的吸附及再生研究变得尤为重要。目前中国浙江和澳大利亚、智利[5-7]等地的沸石研究居多，所取得的吸附效果较好，但运输及使用成本偏高。现有研究多侧重于吸附研究，而将吸附与再生进行综合研究的鲜见报道[8-9]。

本文选取河北片沸石作为研究对象，通过吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学研究片沸石对高浓度氨氮废水的吸附机理，并探索饱和片沸石的再生方法。

1　试　验

1.1　试验材料

片沸石产自河北，呈浅绿色。将片沸石进行粉碎、研磨、筛分，分别取50～75，75～150，150～300，300～600 μm 4种不同粒径沸石颗粒，留取备用。

1.2　试验用水

取适量NH_4Cl(分析纯)在100～105 ℃干燥2 h，准确秤取1.92 g，溶于水中，移入1 000 mL容量瓶中，稀释至刻度标线。

1.3　试验方法

1.3.1　吸附动力学试验

分别取不同粒径的片沸石5 g与NH_4^+质量浓度为500 mg/L的溶液100 mL在250 mL具塞锥形瓶中混合，然后置于水浴恒温振荡器中，于25 ℃，250 r/min条件下反应一段时间后取出。4 000 r/min下离心20 min，用纳氏试剂法测定溶液中剩余氨氮含量。

根据反应前后氨氮的浓度变化差计算氨氮吸附量：

$$Q=\frac{(C_0-C_e)\times V}{M}, \tag{1}$$

式中：Q为矿物对氨氮的吸附量，mg/g；C_0为吸附前溶液中的氨氮质量浓度，mg/L；C_e为吸附平衡时溶液中的氨氮质量浓度，mg/L；V为所取水样体积，mL；M为沸石质量，g。

1.3.2　吸附等温试验

在一系列250 mL具塞锥形瓶中加入100 mL不同浓度的NH_4Cl溶液，分别添加5 g最优粒径片沸石。于15，25，35，45 ℃下恒温振荡3 h后取出，4 000 r/min下离心20 min，测定剩余氨氮含量。

1.3.3　再生试验

1)不同再生方法对解吸率的影响

将吸附已达饱和的片沸石用去离子水冲洗多次，干燥后称取适量，分别与100 mL浓度为0.1 mol/L的NaCl，KCl，HCl，$MgCl_2$溶液混合，然后置于水浴恒温振荡器中，振荡20 h，取出后烘干测其吸附量，计算其解吸率[10]：

$$\eta=\left(1-\frac{q_0}{q}\right)\times 100\%, \tag{2}$$

式中：q_0 为新鲜片沸石的吸附量，mg/g；q 为解吸后剩余片沸石的氨氮吸附量，mg/g。

2）NaCl浓度对饱和片沸石的再生影响

取等量饱和片沸石分别与100 mL不同浓度的NaCl溶液混合，然后置于水浴恒温振荡器中，控制反应温度为25 ℃，振荡20 h，计算其解吸率。

3）重复再生试验

准确秤取5 g饱和片沸石与100 mL质量浓度为500 mg/L的NH_4Cl溶液相混合，25 ℃下反应3 h，计算其去除率及吸附量。

将第一次吸附后的片沸石于105 ℃下烘干，用浓度为0.1 mol/L的NaCl溶液浸泡，于25 ℃水浴恒温振荡器中反应20 h，冲洗烘干，再次进行吸附试验。多次重复后，观察其去除率和吸附量的变化。

2 结果与讨论

2.1 片沸石表征

2.1.1 化学特性

经过X射线衍射方法和X射线荧光光谱分析法对沸石矿的矿物组成和化学成分进行测定分析。图1为该片沸石矿的XRD图谱。将其与标准卡片对比分析可知，图1中2θ分别为11.12°，17.54°，23.09°，27.36°，30.09°，32.91°等位置出现了较强的片沸石的衍射峰，而在22.36°，37.58°，50.23°等位置出现的衍射峰为石英的衍射峰，但含量较少。该片沸石主要化学成分见表1。其中SiO_2和Al_2O_3含量较高，平均质量分数分别为72.63%和15.69%。

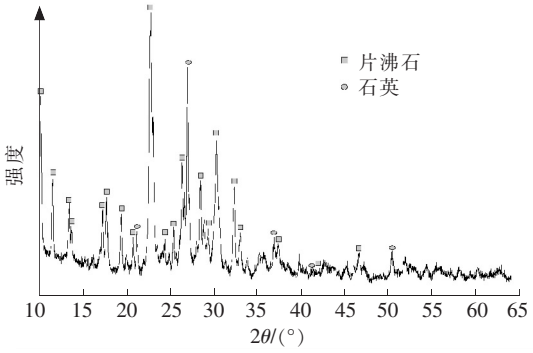


图1 天然片沸石XRD图

Fig.1 XRD pattern of nature heulandites

表1 片沸石主要化学成分

Tab.1 Main chemical components of heulandite

w(沸石)/%	w(化学成分)/%											
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	ZrO_2	P_2O_5	BaO	SrO
59.0	72.69	0.284	15.657	2.803	0.035	0.534	5.424	2.343	0.020	0.017	0.097	0.083
61.3	72.57	0.334	15.724	2.699	0.043	0.549	5.514	2.310	0.024	0.016	0.120	0.083

2.1.2 物理特性

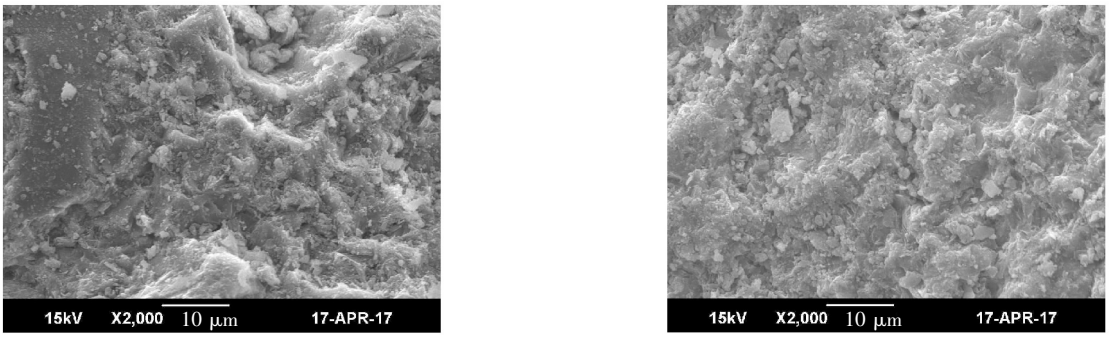
扫描电子显微镜(SEM，S-4800，日立公司提供)主要应用于物体表面超微结构组成和形貌的观察。将吸附前与吸附后的片沸石样品粘在铜台上，经表面喷金处理后，在加速电压为20 kV，真空度为10^{-5} Pa的条件下，经扫描电镜电子显微镜对矿物进行形貌及微孔结构分析，对天然及钠型片沸石进行对比分析。结果如图2所示。

从图2中可以看出，吸附前位点较为突出，杂质较少，对NH_4^+的吸附有较大的促进作用，吸附后，位点逐渐被遮蔽，杂质呈分散状，逐渐增多。

2.2 吸附动力学

不同粒径的天然片沸石吸附动力学曲线如图3所示。

由图3可见，30～150 min时，片沸石对氨氮的吸附量呈上升趋势，且粒径越小，吸附量越大，其结果与MEZENNER等[11]的研究结果一致。150～300 min时，吸附量的变化逐渐趋于平缓，且4种粒径下的饱和吸附量逐渐接近。因为在反应初始阶段，片沸石表面的阳离子与NH_4^+进行交换，反应较快，而到后期，NH_4^+开始逐步向片沸石孔隙内部扩散，与内部的阳离子进行交换，反应较缓慢，符合“快速吸附、缓慢平衡”的吸附特点。但粒径较大的片沸石在实际应用中不易流失，使用方便，且其吸附量与最小粒径的片沸石相接



a) 吸附前　　b) 吸附后

图 2　天然片沸石吸附前后 SEM 对比图

Fig.2　Electron microscopy analysis of SEM before and after adsorption of zeolite

近，故本试验选用 300～600 μm 粒径的片沸石为试验材料。

为进一步验证片沸石对 NH_4^+ 的吸附机制，用准一级动力学方程式(3)和准二级动力学方程式(4)对图 3 进行数据拟合。

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 t; \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}。 \tag{4}$$

式中：q_e 为吸附平衡时的吸附量，mg/g；q_t 为时间 t 时的吸附量，mg/g；K_1 为准一级动力学速率常数，min^{-1}；K_2 为准二级动力学速率常数，g/(mg·min)；t 为吸附时间，min。

按准一级动力学方程和准二级动力学方程对不同粒径下的片沸石氨氮吸附量进行数据拟合，如图 4 和图 5 所示。

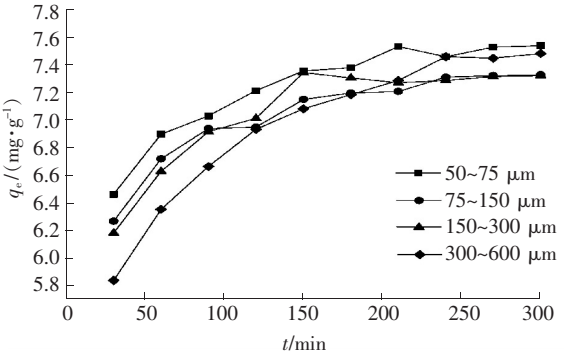


图 3　不同粒径下片沸石氨氮吸附量随时间的变化曲线

Fig.3　Effect of adsorption capacity of heulandite with different particle sizes on removal of NH_3-N

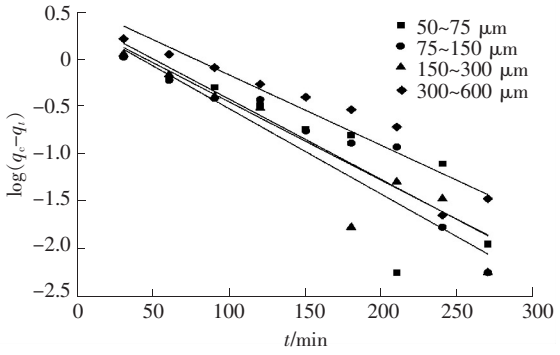


图 4　不同粒径下准一级动力学拟合曲线

Fig.4　Fitting curves of a quasi-first order kinetic equation with different particle sizes

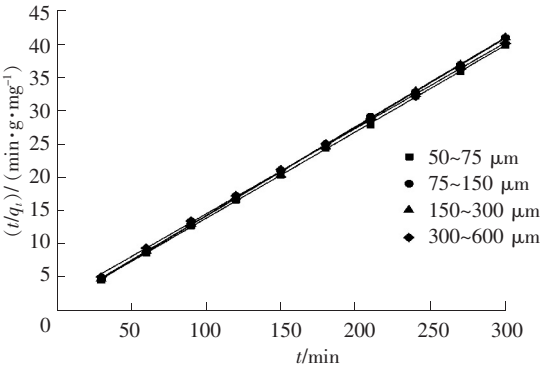


图 5　不同粒径下准二级动力学拟合曲线

Fig.5　Fitting curves of a quasi-second order kinetic equation with different particle sizes

根据线性拟合得出动力学参数如表 2 所示，$q_{e,exp}$ 表示反应平衡时，试验所测得的吸附量，$q_{e,cal}$ 表示方程拟合所得出的平衡吸附量。

表2 片沸石对氨氮的吸附动力学数据

Tab.2 Kinetic parameters of ammonia adsorption by heulandite

粒径/μm	$q_{e,exp}$/(mg·g^{-1})	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		K_1/(min^{-1})	$q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	R^2	K_2/(g·(mg·min)$^{-1}$)	$q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	R^2
50～75	7.54	0.018 8	2.355 0	0.717 3	0.017 6	7.72	0.999 8
75～150	7.33	0.019 3	2.646 0	0.871 5	0.018 3	7.50	0.999 9
150～300	7.32	0.020 7	3.042 9	0.879 2	0.019 6	7.50	0.999 7
300～600	7.48	0.017 0	3.741 9	0.873 7	0.009 3	7.80	0.999 6

将图4、图5与表2相结合可知，不同粒径下，准二级动力学模型相关系数R^2均大于0.999，且拟合的平衡吸附量与试验所测得的平衡吸附量较为接近，故与准一级动力学相比，准二级动力学曲线拟合较好，可更好地描述片沸石对氨氮的吸附过程，这与浙江和广西的天然沸石吸附研究结论一致[12-13]。

由于准一级和准二级动力学模型不能给出片沸石吸附氨氮的限制因素，因此，选用Weber-Morris模型[14]对不同粒径下的片沸石对氨氮吸附量数据进行拟合（见式(5)，拟合曲线如图6所示），以探究吸附速率降低过程中，颗粒内扩散是否为唯一限制因素。

$$q_t = K_3 t^{0.5} + C, \tag{5}$$

式中：K_3为颗粒内扩散率常数，mg/(g·min)；C为涉及到厚度、边界层的常数。由图6可看出，不同粒径的片沸石吸附趋势极为相似，q_t对$t^{0.5}$的拟合线性曲线大致分成3个区间段，即快速吸附、逐渐吸附和缓慢平衡，且在吸附阶段q_t对$t^{0.5}$的拟合曲线偏离了原点，可见颗粒内扩散和液膜扩散在整个吸附过程中均占主导地位[15]。

2.3 吸附等温线

吸附等温线是在一定温度下，相界面上的吸附达到平衡时，溶液平衡浓度与吸附量之间的关系曲线。假设单层表面吸附，所有吸附位均相同，被吸附粒子完全独立时，可用Langmuir等温线对其进行描述。若吸附剂表面不均匀，多层表面吸附时，Freundlich模型公式与实际吻合较好。为使片沸石对氨氮吸附达到饱和，选取质量浓度为100～1 500 mg/L的NH_4Cl溶液，测定不同温度下片沸石对氨氮的吸附量。结果如图7所示，初始质量浓度为100～700 mg/L时，片沸石对氨氮的吸附量呈明显的上升趋势；质量浓度700～1 500 mg/L时，温度越高，吸附量越大，但吸附量的增加逐渐趋于平缓，45 ℃时饱和吸附量为最大（15.22 mg/g）。可见当氨氮废水质量浓度大于700 mg/L时，适当地升高温度有利于增加片沸石对氨氮的吸附量，这与黄晓鸣等[16]的研究结论一致。

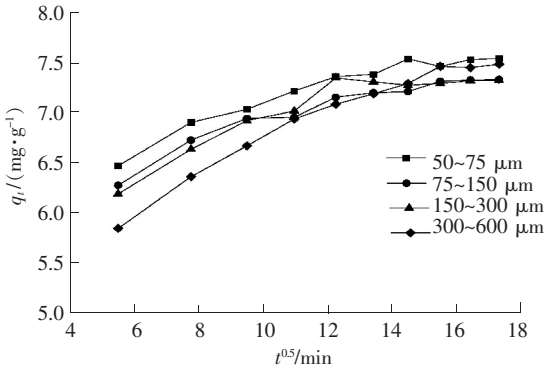


图6 片沸石吸附氨氮的q_t对$t^{0.5}$的曲线

Fig.6 Plots of q_t versus $t^{0.5}$ for ammonia adsorption onto heulandite

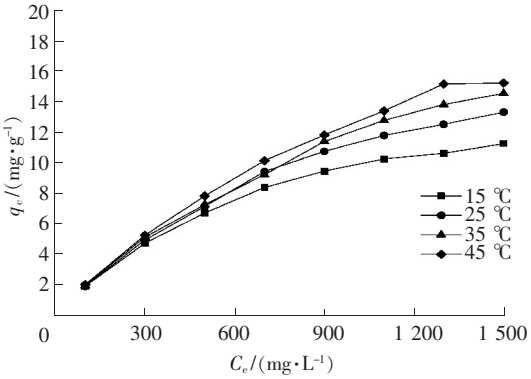


图7 不同温度条件下片沸石对氨氮吸附量的变化

Fig.7 Adsorption capacity of ammonia by heulandite at different temperatures

利用Langmuir线性模型方程式(6)和Freundlich线性模型方程式(7)对试验数据进行拟合，其曲线如图8和图9所示，且通过拟合数据得出Langmuir和Freundlich等温模型参数见表3。

$$\frac{C_e}{q_e}=\frac{1}{(q_m\times K_L)}+\frac{C_e}{q_m},\tag{6}$$

$$\ln q_e=\ln K_F+\frac{1}{n}\ln C_e,\tag{7}$$

式中：q_e 为平衡时的吸附量，mg/g；C_e 为吸附平衡时的溶液质量浓度，mg/L；q_m 为最大吸附量，mg/g；K_L，K_F，n 为吸附常数。

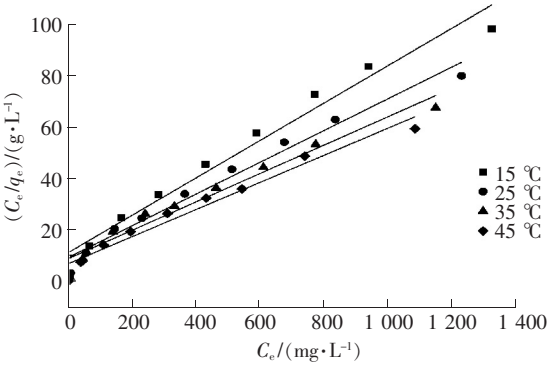


图 8　不同温度下片沸石吸附氨氮的 Langmuir 模型拟合

Fig.8　Langmuir model fitting of ammonia adsorption on heulandite at different temperatures

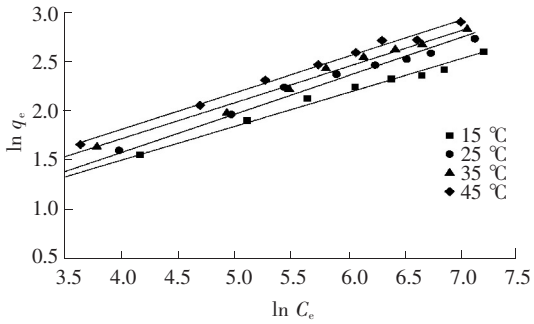


图 9　不同温度下片沸石吸附氨氮的 Freundlich 模型拟合

Fig.9　Freundlich model fitting of ammonia adsorption on heulandite at different temperatures

表 3　片沸石吸附氨氮的 Langmuir 和 Freundlich 模型参数

Tab.3　Langmuir and Freundlich models parameters for ammonia adsorption onto heulandite

温度/℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	K_L	q_m/(mg·g^{-1})	R^2	K_F	$1/n$	R^2
15	0.006 5	13.75	0.970 5	1.115 7	0.346 3	0.995 7
25	0.006 9	16.13	0.980 7	1.012 4	0.392 0	0.991 0
35	0.006 3	18.14	0.965 7	1.266 5	0.369 3	0.996 3
45	0.007 8	18.97	0.965 3	1.853 1	0.321 9	0.990 4

对图 8、图 9 与表 3 进行比较，可以发现：Freundlich 等温模型拟合曲线较为接近，且相关性较高（$R^2>0.99$），说明 Freundlich 等温模型能更好地描述片沸石对氨氮的吸附过程。$0.1<1/n<0.5$ 时[17]，易于吸附。当 $1/n>2$ 时，吸附难以进行。本试验中，$1/n$ 均小于 0.5，说明片沸石的吸附均属于专属吸附[18]。

2.4　吸附热力学

不同温度平衡状态下，吉布斯自由能变（ΔG）、焓变（ΔH）、熵变（ΔS）可通过式（8）和式（9）计算得出。

根据式（9）以及吸附平衡时的吸附量与浓度的比值可得出吉布斯自由能变（ΔG）参数值，见表 4。当温度分别为 15，25，35，45 ℃时，得到的 ΔG 均是负值，表明吸附反应是自发进行的。ΔG 绝对值越大，越容易推动反应的进行，再次证实升高温度利于吸附量的增加[19]。结合式（8）对 $\ln(q_e/C_e)$ 和 $1/T$ 进行线性拟合，相关系数为 0.994 9。反应的焓变 ΔH 为 12.83 kJ/mol。$\Delta S>0$，表明吸附过程中溶液中的氨氮分布杂乱无序。

$$\ln\frac{q_e}{C_e}=\frac{\Delta S}{R}-\frac{\Delta H}{RT},\tag{8}$$

$$\Delta G=-RT\ln\frac{q_e}{C_e},\tag{9}$$

式中：T 是热力学温度，K；R 为 8.314 J/(mol·K)。

表4 片沸石吸附氨氮的热力学参数

Tab.4 Thermodynamic parameters of ammonia adsorption by heulandite

ΔG/(kJ·mol^{-1})				ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔS/(J·(mol·K)$^{-1}$)	R^2
15 ℃	25 ℃	35 ℃	45 ℃			
−5.56	−6.26	−6.91	−7.47	12.83	63.96	0.994 9

2.5 氨氮饱和片沸石的再生试验结果

2.5.1 不同再生方法对饱和片沸石解吸率的影响

沸石对氨氮的吸附过程中选择性离子交换占主导地位，离子交换顺序(交换能力由强到弱)为[20] $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$。当片沸石对氨氮的吸附容量达到饱和后，若采用高浓度洗脱液可将已达到饱和的片沸石中的 NH_4^+ 置换出来，实现饱和片沸石的再生功能。NaCl，KCl，HCl，$MgCl_2$ 溶液对饱和片沸石的解吸率如图10所示。多次试验后取平均值，NaCl溶液对饱和片沸石的解吸率为79%，而KCl，HCl，$MgCl_2$ 溶液对饱和片沸石的解吸率分别为63%，59%，53%。可见 Na^+ 对 NH_4^+ 的再生能力较强。

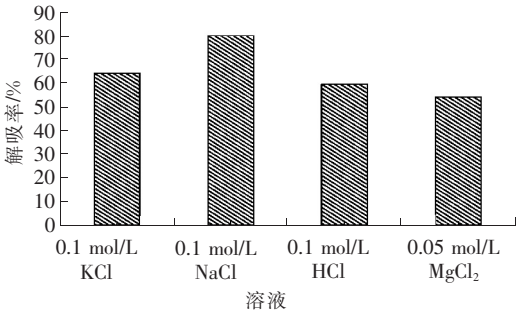


图10 不同溶液对氨氮的解吸率

Fig.10 Effects of different solution on the desorption rate

2.5.2 NaCl浓度对饱和片沸石的再生影响

拟用不同浓度的NaCl溶液，对吸附已达到饱和的片沸石进行洗脱，结果如图11所示，随着NaCl浓度的增加，对饱和片沸石的解吸率逐渐增加，在NaCl浓度为0～0.1 mol/L的范围内解吸率增长较快，NaCl浓度为0.1 mol/L时达到79%；随着NaCl浓度的继续增加，解吸率增长幅度趋缓，最终稳定在89%左右。但浓度越大处理成本越高，故本试验选用0.1 mol/L的NaCl溶液对已饱和的片沸石进行再生处理。

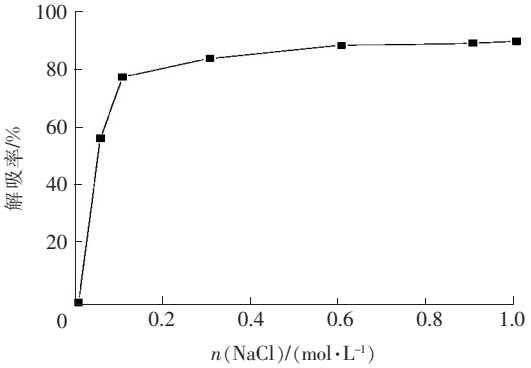


图11 NaCl浓度对解吸率的影响

Fig.11 Influence of NaCl on the desorption rate

2.5.3 重复再生

目前关于硅酸盐类吸附剂去除氨氮、磷、重金属[21-22]等方面的研究较多，工程应用中由于沸石类的投加量较大、占地空间大、难回收利用等缺点致使对沸石的实际应用较少。若可以实现沸石的再回收利用，将对实际工程应用意义重大。本研究对饱和片沸石进行了5次重复再生试验，其吸附量和去除率如表5所示。

表5 重复再生效果比较

Tab.5 Comparison of repeated regeneration effect

再生次数	去除率/%	吸附量/(mg·g^{-1})
0	75.65	7.56
1	73.67	7.36
2	72.38	7.23
3	71.35	7.13
4	70.23	7.02
5	69.20	6.92

由表 5 可见，NaCl 溶液对饱和的片沸石显示了较好的再生性能。新鲜的片沸石对氨氮的去除率和吸附量分别为 75.65%和 7.56 mg/g，经 5 次再生后，片沸石对氨氮的去除率和吸附量分别为 69.20%和 6.92 mg/g，分别降低了 6.45%和 0.64 mg/g。盐溶液中的 Na^+ 将片沸石中过量的 NH_4^+ 置换出来，即使多次再生使用，依然可恢复片沸石的原有活性。再生过程中置换出来的含氨溶液可用于田地农作物施肥，也可集中回收转换为氮气等[23]。

3　结　论

本研究通过单因素试验法研究了片沸石对中高浓度氨氮废水的吸附机理。天然片沸石对 NH_4^+ 的吸附较符合准二级动力学方程，相关系数 $R^2>0.999$，吸附过程中依据 Weber-Morris 模型得出颗粒内扩散和液膜扩散占主导地位。而吸附等温模型中 Freundlich 吸附等温线相较于 Langmuir 模型更能准确地描述片沸石对中高浓度氨氮的吸附过程，$1/n$ 均小于 0.5，属于专属吸附。由吸附热力学计算得出 $\Delta G<0$，$\Delta H>0$，表明片沸石对氨氮的吸附是自发的吸热反应，当氨氮质量浓度大于 700 mg/L 时，升高温度可提高片沸石的吸附量。

河北地区片沸石矿含量丰富，片沸石作为吸附剂具有来源广泛、成本低廉等特点。但因片沸石再生研究较少，单次投入使用所需片沸石的量较大，目前污水处理厂应用较少。本研究选择 KCl，NaCl，HCl，$MgCl_2$ 4 种溶液对饱和片沸石进行再生试验，可知 NaCl 溶液对饱和片沸石的解吸效果较好。当 NaCl 浓度为 0.1 mol/L时，解吸率为 79%。用 NaCl 溶液冲洗 5 次再生后，片沸石的吸附率仍可保持在 69%以上。研究结果进一步提高了片沸石在氨氮废水处理中的经济效益和环境价值，拓宽了片沸石应用于工业废水处理的应用前景，具有实际意义。

参考文献/References：

[1] 施畅，张静，刘春，等.基于生物-生态耦合工艺的农村生活污水处理研究[J].河北科技大学学报，2016，37(1)：102-108.
SHI Chang，ZHANG Jing，LIU Chun，et al. Research on rural sewage treatment using biological-ecological coupling process[J].Journal of Hebei University of Science and Technology，2016，37(1)：102-108.

[2] 张丽，何锡武. 微波辐照处理高浓度氨氮废水的研究进展[J].工业水处理，2014，34(12)：8-11.
ZHANG Li，HE Xiwu. Research progress in the microwave radiation for treating highly concentrated ammonia nitrogen wastewater [J]. Industrial Water Treatment，2014，34(12)：8-11.

[3] 边永欢，靳薛凯，冯素敏，等.天然沸石对氮肥工业废水的处理性能研究[J].河北工业科技，2017，34(1)：51-56.
BIAN Yonghuan，JIN Xuekai，FENG Sumin，et al. Study on the characteristics of natural zeolites in treating nitrogenous fertilizer industry wastewater[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology，2017，34(1)：51-56.

[4] GUAYA D，VALDERRAMA C，FARRAN A，et al. Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite[J]. Chemical Engineering Journal，2015，271：204-213.

[5] 王萌，房春生，颜昌宙，等. 沸石的改性及其对氨氮吸附特征[J].环境科学研究，2012，25(9)：1024-1029.
WANG Meng，FANG Chunsheng，YAN Changzhou，et al. Modification of natural zeolites and their ammonia adsorption characteristics [J]. Research of Environmental Sciences，2012，25(9)：1024-1029.

[6] WIDIASTUTI N，WU H，ANG H M，et al. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite[J]. Desalination，2011，277(1)：15-23.

[7] ENGLERT A H，RUBIO J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite[J]. International Journal of Mineral Processing，2005，75(1/2)：21-29.

[8] ROŽIĆ M，CERJAN-STEFANOVIĆ Š，KURAJICA S，et al. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites[J]. Water Research，2000，34(14)：3675-3681.

[9] 张新颖，余杨波，王美银，等.天然斜发沸石的氨氮改性吸附与化学再生[J].环境化学，2016，35(5)：1058-1066.
ZHANG Xinying，YU Yangbo，WANG Meiyin，et al. Modification and chemical regeneration of natural clinoptilolite for ammonium nitrogen adsorption[J].Environmental Chemistry，2016，35(5)：1058-1066.

[10] 张曦，吴为中，温东辉，等.氨氮在天然沸石上的吸附及解吸[J].环境化学，2003，22(2)：166-171.
ZHANG Xi，WU Weizhong，WEN Donghui，et al. Adsorption and desorption of ammonia-nitrogen onto natural zeolite[J]. Environmental Chemistry，2003，22(2)：166-171.

[11] MEZENNER N Y，BENSMAILI A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste [J]. Chemical Engineering Journal，2009，147(2/3)：87-96.

[12] 胡细全,胡志操,王春秀,等.天然沸石吸附氨氮和磷的研究[J].环境科学与管理,2009,34(4):72-77.
HU Xiquan, HU Zhicao, WANG Chunxiu, et al. Research on adsorption of phosphorus and ammonia nitrogen by natural zeolite[J]. Environmental Science and Management, 2009,34(4):72-77.

[13] 游少鸿,佟小薇,朱义年.天然沸石对氨氮的吸附作用及其影响因素[J].水资源保护,2010,26(1):70-74.
YOU Shaohong, TONG Xiaowei , ZHU Yinian. Experimental study on ammonium adsorption onto natural stellerite and its factors[J]. Water Resources Protection, 2010,26(1):70-74.

[14] 林建伟,詹艳慧,陆 霞.锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附特性[J].中国环境科学,2012,32(11):2023-2031.
LIN Jianwei, ZHAN Yanhui, LU Xia. Adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solution on zirconium modified zeolite[J]. China Environmental Science, 2012, 32(11):2023-2031.

[15] KANNAN N, SUNDARAM M M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbonsa comparative study[J]. Dyes & Pigments, 2001, 51(1):25-40.

[16] 黄晓鸣,潘敏,陈天虎,等.天然斜发沸石吸附去除水中氨氮机理研究[J].矿物学报,2016,36(3):371-376.
HUANG Xiaoming, PAN Min, CHEN Tianhu,et al. Mechanism of ammonium removal from aqueous solution by natural clinoptilolite [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016, 36(3):371-376.

[17] TADDEO R, PRAJAPATI S, LEPISTÖ R. Optimizing ammonium adsorption on natural zeolite for wastewaters with high loads of ammonium and solids[J]. Journal of Porous Materials, 2017,24(6):1-10.

[18] 李琨琪,晏雅婧,潘远凤,等.用于染料吸附的改性沸石吸附剂:机理及功能表征[J].离子交换与吸附,2015,31(5):417-429.
LI Kunqi, YAN Yajing, PAN Yuanfeng, et al. Ctab-modified zeolites as adsorbents for removal of methyl orange in wastewater: Mechanism and characterization[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2015,31(5):417-429.

[19] 陈天虎,汪嘉源,束松林,等.改性凹凸棒石黏土对低浓度磷的吸附热力学[J].硅酸盐学报,2010, 38(9):1816-1819.
CHEN Tianhu, WANG Jiayuan, SHU Songlin, et al. The remodynamic of adsorbing low concentration phosphate from water on modified palygorskites[J].Journal of the Chinese Ceramic Society,2010, 38(9):1816-1819.

[20] KIM J S, KEANE M A. Ion exchange of divalent cobalt and iron with Na-Y zeolite: Binary and ternary exchange equilibria[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2000, 232(1):126-132.

[21] OSPANOV K, MYRZAKHMETOV M, ANDRAKA D, et al. Application of natural zeolite for intensification of municipal wastewater treatment[J]. 2017, 17(5):57-63.

[22] VISA M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment[J]. Powder Technology, 2016, 294:338-347.

[23] HEDSTRÖM A, AMOFAH L R. Adsorption and desorption of ammonia by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems[J]. Journal of Environmental Engineering & Science, 2008, 7(1):53-61.