

斜发沸石吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的活化与再生方法研究

陈辉霞, 刘翔*

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 采用实验方法研究了斜发沸石在静态和动态条件下对中低浓度含 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 废水的吸附性能, 包括沸石的几种活化方法比较、沸石对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附效果和沸石的再生效率。静态吸附实验结果表明, 沸石对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的快速吸附等温过程符合 Langmuir 方程, 其表达式为 $q=0.0764 C_e/(1+0.0328 C_e)$ 。几种活化方法比较的结果表明, 加热蒸汽活化效果明显, 其饱和吸附量较天然沸石提高 26.24%。汽提的再生方法可以让饱和沸石得以部分再生, 一次再生的效率为 80.98%, 二次再生的效率为 65.37%。动态吸附试验在停留时间 30 min, 水力负荷 $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 进水浓度为 $3.5 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的工况下, 水土比为 25, 处理出水满足地表水 IV 类标准 ($\text{NH}_3\text{-N} \leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 继续运行到水土比为 96 时吸附能力被穿透。同时比较了水力负荷为 1.2 、 $1.8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和不同滤床填料深度条件下的处理效果。一系列实验证明, 利用斜发沸石净化低浓度含 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 废水具有良好的应用前景。

关键词: 斜发沸石; $\text{NH}_4^+\text{-N}$; 离子交换吸附; 穿透曲线; 再生

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2011)04-0733-06

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ Adsorption and Regeneration of Activated Clinoptilolite

CHEN Hui-xia, LIU Xiang*

(Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A type of suitable clinoptilolite media was used in constructed rapid infiltration system to remove ammonia-N. The mechanisms for ammonia-N adsorption by clinoptilolite, activation of clinoptilolite and regeneration of clinoptilolite were systematically studied. The adsorption isotherm curve of ammonia-N on clinoptilolite was well described by the Langmuir equation $q=0.0764 C_e/(1+0.0328 C_e)$. The ammonia-N removal rate of different activation methods on activated clinoptilolite was in the following order: thermalization clinoptilolite > Na-type clinoptilolite > P-type clinoptilolite > H-type clinoptilolite > natural clinoptilolite. Compared to other activation methods, thermalization activation resulted in the best adsorption capacity enhancement which was 26.24% higher than non-activated one. Saturated clinoptilolite could be regenerated by stripping without noticeable loss of capacity. The efficiency of desorption of ammonia-N reached 80.98% and 65.37% respectively after twice regeneration, but the efficiency of desorption of ammonia-N sharply decreased after multi-regeneration. Under ratio of water to solid of 25, hydraulic loading of $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, HRT = 0.5 h and the influent concentration of $3.5 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the effluent concentration was better than the class IV of national surface water environmental quality standards ($\text{ammonia-N} \leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). When water-soil ratio was 96, the adsorption of ammonia-N was saturated. Effect of different hydraulic loading and different column heights were also systematically studied. The experimental results showed that the clinoptilolite was suitable for the removal of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in wastewater and with good prospects for application.

Keywords: clinoptilolite; $\text{NH}_4^+\text{-N}$; ion exchange; breakthrough curve; regeneration

由于农业化肥的使用和工业污染物的排放增加以及城市地表径流、生活污水排放等原因, 大量氨氮浓度较高的工业废水、地表径流水和生活污水进入了河流、湖泊等水体, 促使水体富营养化, 造成溶解氧锐减、鱼类大量死亡等生态环境的破坏^[1-2]。

沸石是一簇架状结构的含水硅酸盐矿物, 构成其

骨架的最基本结构是硅氧 (SiO_2) 四面体和铝氧 (AlO_2) 四面体, 沸石构架中有发达的孔穴、孔道并具有色散力和静电力 2 种作用力, 故具有较强的吸附性。同时天然沸石因骨架中含有可交换的阳离子而具有离子交换树脂特性。沸石孔穴的直径为 $0.6 \sim 1.5 \text{ nm}$, 孔道直径为 $0.3 \sim 1 \text{ nm}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的直径为 0.286 nm , 所以沸石可以通过分子氨的吸附和离子氨的交换除去水中的氨氮^[3-4]。

但是天然沸石的孔道易被其他杂质阻塞, 相互连通程度差, 造成其吸附能力较差。处于交换位上的交换离子不统一, 其结合性有强有弱, 导致其交换能力

收稿日期 2010-10-11

基金项目 国家水体污染控制与治理科技重大专项“老城区水环境污染控制及质量改善技术研究与示范”(2008ZX07313-001)

作者简介 陈辉霞 (1984—), 女, 硕士, 研究方向为城市面源污染控制技术。E-mail: chenhuixia259@163.com

* 通讯作者 刘翔 E-mail: x.liu@tsinghua.edu.cn

较差。因此有必要对其进行改性处理以提高其处理性能,同时结合活化的方法与原理,对其进行再生、循环利用,实现资源的最大化利用。

近年来,张曦等^[5]对沸石吸附暴雨中氮磷的效果进行了研究,单保庆等^[6]还研究了沸石等 9 种常见的基质对暴雨中磷的去除效果,马超等^[7]研究了不同深度沸石滤层中生物量、有机质、CEC 对氨氮去除效果的影响,王禄等^[8]利用室内人工土柱法研究了渗滤系统中氨氮、硝氮的分布和转化,探讨了人工快速渗滤系统(CRI)中氨氮的去除机理。但是利用沸石处理含 NH_4^+-N 废水还缺乏系统的吸附、活化、再生等的系统试验研究。

本实验以斜发沸石为填料,进行了斜发沸石在静态和动态条件下对中低浓度含 NH_4^+-N 废水的吸附性能研究,同时比较了几种不同的活化方法对吸附效果的影响,以及沸石的再生效率,旨在寻求天然沸石吸附氨氮的最佳活化方法和再生效率,进而为沸石吸附中低浓度氨氮提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

沸石:10~20 目的沸石颗粒(沈阳法库县)。

氨氮废水:准确称取 3.819 g 干燥过的无水氯化铵溶于水,配置成含氨氮 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液,摇匀,稳定 10 h。

1.2 实验方法

1.2.1 静态吸附实验

在 250 mL 锥形瓶中加入一定体积、一定浓度的含 NH_4^+-N 废水,向其中加入一定量 10~20 目的斜发沸石样品,在空气浴恒温振荡器中一定温度下进行恒温振荡吸附,一定时间后离心分离,静置 20 min 后,取上层清液,采用钠氏试剂分光光度法测定 NH_4^+-N 浓度。

1.2.2 活化实验

取一定量的天然沸石经过 NaCl 溶液、 H_2SO_4 溶液、 NaOH 溶液活化、水浴加热活化和蒸汽活化(0.15 MPa、120 °C 蒸汽)得到 Na 型沸石、H 型沸石、P 型沸石、热化沸石。按照静态吸附实验方法比较几种不同活化方法效果。

1.2.3 动态吸附实验

取一定量斜发沸石装入内径 15 cm、柱高 100 cm 吸附柱中,将一定浓度含 NH_4^+-N 废水向上流经床层,通过控制泵的转速调节流速。随柱不同高度出水取样,采用钠氏试剂分光光度法测定 NH_4^+-N 浓度。

1.2.4 再生实验

在实验条件下吸附完成后,将沸石放在 0.15 MPa 以上、120 °C 以上蒸汽处理 1~2 h 进行再生活化。

1.2.5 静态吸附实验数据的拟合

静态吸附试验所得数据运用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式进行拟合^[10]。

Langmuir 吸附等温式的线性形式为:

$$\frac{c_e}{q} = \left(\frac{1}{q_0 b} + \frac{1}{q_0} \right) c_e$$

式中: q 为吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_0 为饱和吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 为吸附常数; c_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Freundlich 吸附等温式的线性形式为:

$$\lg q = \lg k_f + \frac{1}{n} \lg c_e$$

式中: k_f 和 n 为吸附特征常数。

2 结果与分析

2.1 静态吸附实验结果

图 1 为沸石对 NH_4^+-N 的吸附平衡时间关系图。结果表明:沸石对 NH_4^+-N 的吸附平衡时间较短,30 min 左右即可达到平衡,具有快速吸附的特点。

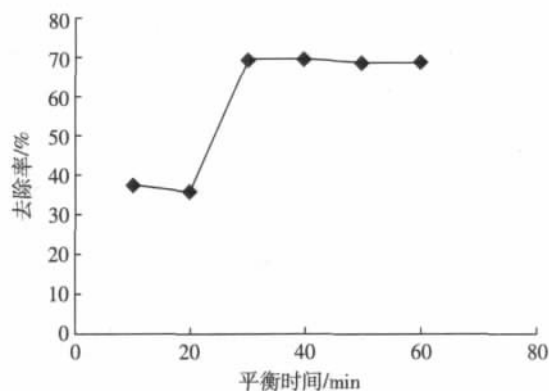


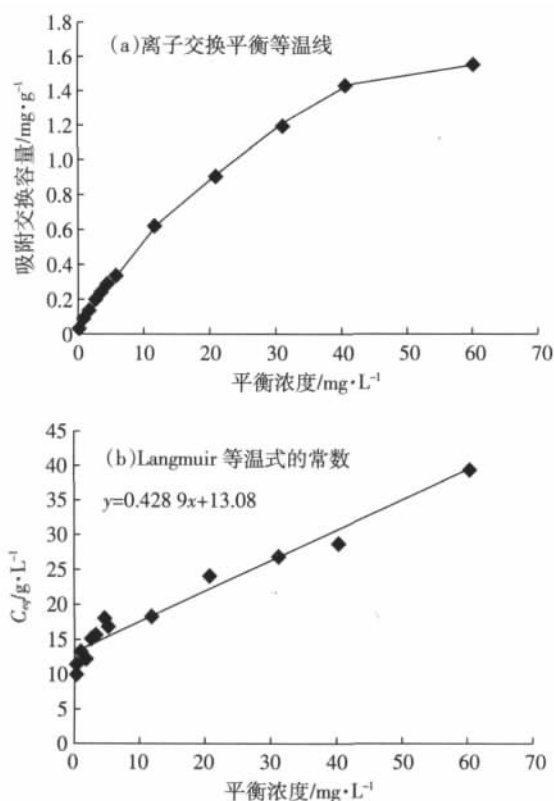
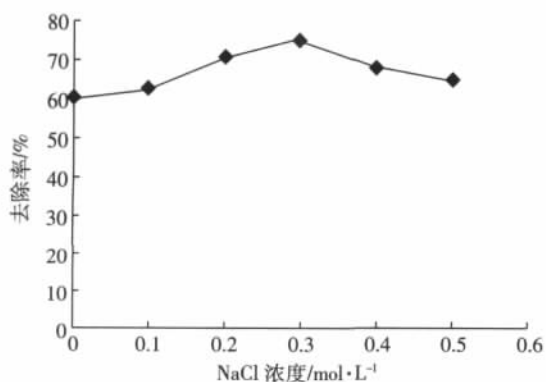
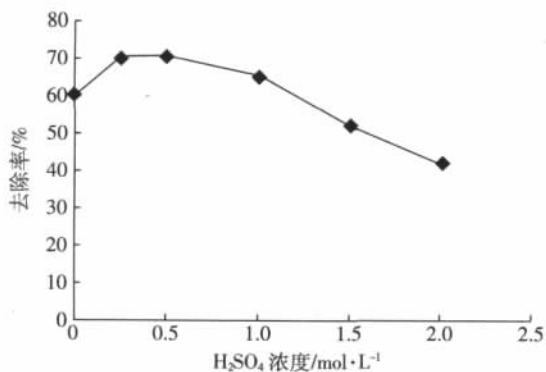
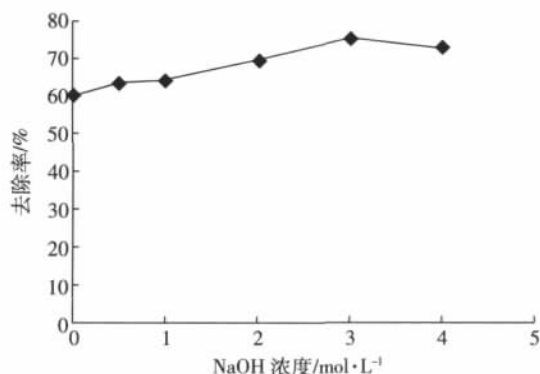
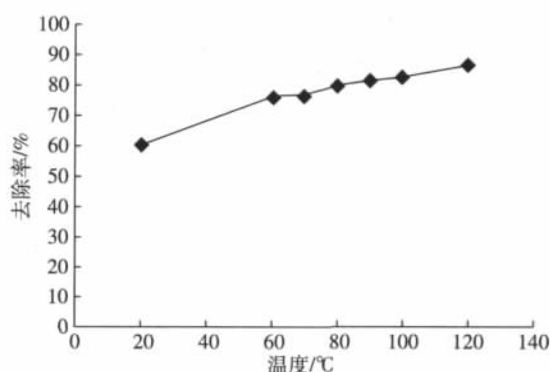
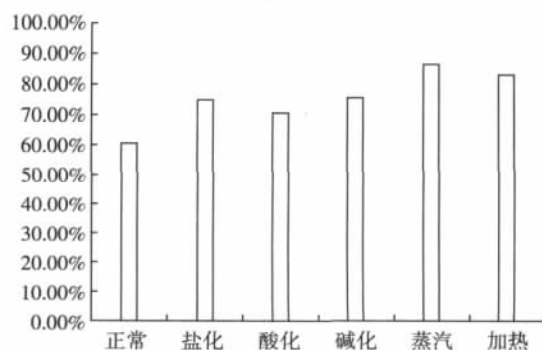
图 1 沸石对 NH_4^+-N 的吸附平衡时间关系

Figure 1 Adsorption efficiency of NH_4^+-N versus adsorption time

图 2a 为 25 °C 下沸石对 NH_4^+-N 的吸附等温曲线。由图 2 可知,随着 NH_4^+-N 浓度的增加,沸石吸附量上升,此吸附规律用 Langmuir 吸附模式进行拟合,结果如图 2b 所示。将曲线进行拟合,沸石吸附氨氮交换平衡等温线为: $q = 0.0764 C / (1 + 0.0328 C)$ 。

2.2 活化实验结果

图 3 至图 7 分别为不同方法对沸石进行活化的影响关系图。结果表明:天然沸石经过 NaCl 溶液、 H_2SO_4 溶液、 NaOH 溶液活化后,饱和吸附量分别提高了 14.71%、10.35%、14.99%。加热活化以及蒸汽活化的沸石饱和和吸附量有较大的提高,蒸汽活化的饱和吸

图2 沸石对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等温吸附曲线Figure 2 The isotherm adsorption curve of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on clinoptilolite图3 NaCl 溶液活化沸石吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的效果Figure 3 Effect of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption by Na-type clinoptilolite图4 H_2SO_4 溶液活化沸石吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的效果Figure 4 Effect of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption by H-type clinoptilolite图5 NaOH 溶液活化沸石吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的效果Figure 5 Effect of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption by P-type clinoptilolite图6 加热活化沸石吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的效果图Figure 6 Effect of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption by thermalization clinoptilolite图7 不同活化方法对沸石吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的影响Figure 7 Effects of different activation methods on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption by activated clinoptilolite

附量较天然沸石提高 26.24%，活化效果明显。各种活化方法对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附能力的影响效果顺序为：热化沸石>Na 型沸石>P 型沸石>H 型沸石>天然沸石。

2.3 动态吸附实验结果

2.3.1 穿透曲线

动态实验结果(图 8)表明,停留时间 30 min,水力负荷 $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,进水浓度为 $3.5 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的工况下,水土比为 25 时,处理出水满足地表水 IV 类标准($\text{NH}_3\text{-N} \leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),继续运行到水土比为 96 时

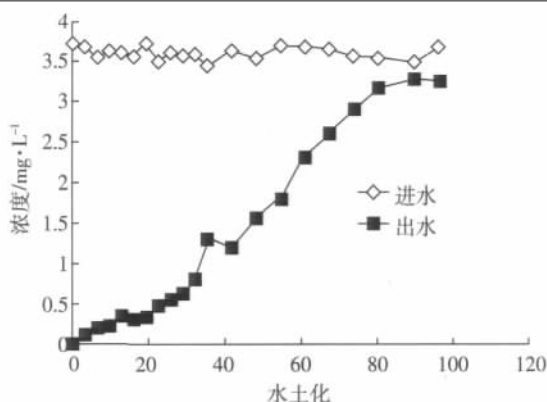


图 8 沸石渗滤床穿透曲线图

Figure 8 The breakthrough curves of clinoptilolite infiltration

吸附能力被穿透。

2.3.2 水力停留时间的影响

动态实验结果(图 9)表明,在出水 45 cm (HRT=0.35 h) 和 65 cm (HRT=0.5 h) 处出水的水质差别不大,水力负荷增大的工况下沿程处理的效果差异比较大,较高浓度的工况下沿程处理效果差异不大,但总体出水水质不是很好。因此,本工艺适合在低浓度下的氨氮快速处理要求,在大水量的波动下,应适当提高水力负荷缩短停留时间以满足处理要求。

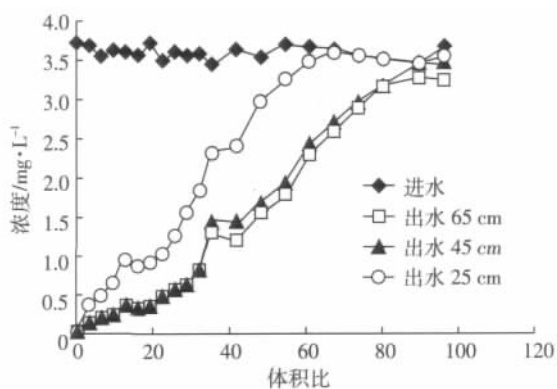


图 9 沸石渗滤床处理效果沿程变化图

Figure 9 Effect of bed height on breakthrough curves

2.3.3 水力负荷的影响

在水力负荷为 $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $1.8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 下(图 10),在出水 65 cm 处(相当于水力负荷 $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 时 HRT 为 0.5 h,水力负荷 $1.8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 时 HRT 为 0.35 h)的出水水质没有很大的差异,但是随着沿程的缩短,水力负荷大的工况下出水水质明显比水力负荷小的工况下差。因此,在填料层高度较高的条件下,可适当提高处理水力负荷来满足瞬时大水量处理的要求。

2.4 再生实验结果

沸石是一种对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 具有特殊离子交换和吸附

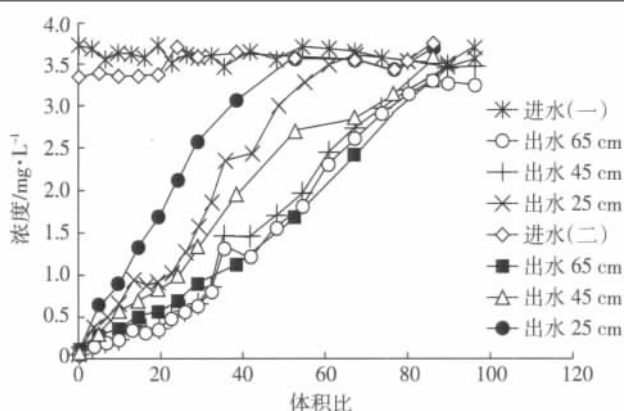


图 10 不同水力负荷下的穿透曲线图

Figure 10 Effect of hydraulic loading on breakthrough curves

性能的矿物,利用沸石的这一特性可以去除污水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。当沸石吸附水体中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 达到平衡(或达到一定水平)后,就必须考虑沸石的再生,再生的方法有化学法、生物法、物理法^[9]。研究要求具有快速、灵活操作的优点,采用灼烧方法虽然再生的效率高、效果很好,但是在工程上不易实施,化学法再生易于实施,但是再生液的处理也同时是一个需要考虑的问题,易于造成二次污染;生物法虽然效果好也不会造成二次污染,但是对操作的要求很高,再生时需要培养微生物,相对本研究课题的特点有一定的困难。因此,选择快速易操作的蒸汽汽提物理法适合本课题的研究要求,将汽提后的高浓度氨氮废水统一收集到污水处理厂处理。

取天然沸石 7 份,每份 5 g,分别投入 50 mL 一定浓度的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 溶液中,振荡吸附 30 min,计算 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附量,之后再将沸石进行蒸汽汽提再生处理 2 h,将经过再生处理的沸石再次进行 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附并计算解析率。同样的方法将沸石连续再生几次,计算再生效率。试验结果如图 11 至图 13。

从实验结果可以看出,通过汽提的方式可以让饱

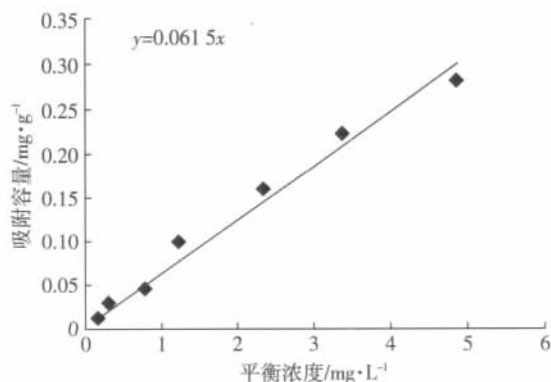


图 11 活性沸石的吸附等温线

Figure 11 The isotherm adsorption curve of activated clinoptilolite

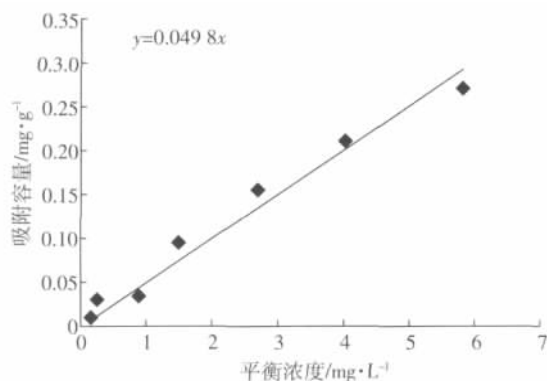


图12 一次再生沸石吸附等温线

Figure 12 The isotherm adsorption curve of regenerated clinoptilolite

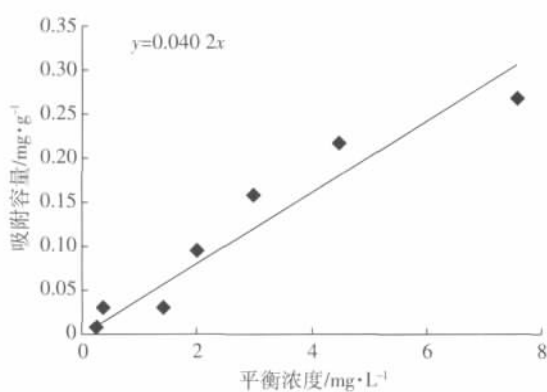


图13 两次再生沸石吸附等温线

Figure 13 The isotherm adsorption curve of twice regenerated clinoptilolite

和沸石得以部分再生。一次再生的效率为 80.98%，两次再生的效率为 65.37%。多次再生后的效率会急剧下降。在实际应用中，再生的次数不宜超过 3 次，需要及时更换填料，以免影响出水效果。

3 讨论

3.1 沸石吸附氨氮的机理

硅氧四面体是沸石结构的基本单位，它是由 1 个硅离子和周围的 4 个氧离子按四面体的形状排列而成的。硅氧四面体中的硅离子可被铝离子置换，从而形成铝氧四面体。正三价的铝氧四面体中，有一个氧离子的负一价得不到中和，而出现负电荷。为了平衡负电荷而进入沸石晶体的金属阳离子可被其他离子置换，因为沸石具有离子交换性^[1]，且沸石晶格孔穴中分布阳离子，部分格架氧同时具有负电荷，在离子周围形成强大的电场，具有很强的静电力。沸石相互沟通的孔道和孔穴，其孔径仅几个埃，最大孔穴的直径也只有十几埃，它们刚好装下分子，这样处于脱水沸石孔道或孔穴中的分子，受到各方面孔壁表面吸附

力(即色散力)的作用，便产生孔壁场叠加，形成超孔效应，具有很强的吸附作用。

沸石由于其独特结构，有色散力和静电力的共同作用，且具有离子交换能力，对极性、不饱和极化分子具有优先的选择吸附作用。

3.2 不同活化方法对沸石吸附氨氮的影响

经过改性(焙烧、酸碱盐浸取等)的沸石可能发生变化。首先对能容纳被交换和吸附的物质的孔径改变了，其次是改变了沸石的极性和电负性^[11]。

NaCl 溶液和 NaOH 溶液活化的沸石，Na⁺置换了沸石孔道中原有的 Ca²⁺、Mg²⁺等半径较大的阳离子，使得沸石孔融增大、空间位阻变小，吸附和离子交换性能从而得到提高^[4]。H₂SO₄ 溶液活化的沸石，能除去沸石孔道中的有机物杂质，增加沸石比表面积和吸附性，但随着浓度的增大，沸石的晶格结构可能受到破坏。文献报道用 3.6 mol·L⁻¹HCl 溶液在 100 °C 下处理 4 h，其晶体结构即受到部分破坏^[11]。

在沸石晶体内部有很多大小均一的孔穴和通道，体积占晶体总体积的 50% 以上，里面存在很多水分，本文采用 0.15 MPa、120 °C 蒸汽加热除去水分子，失水后形成一个内表面很大的孔穴，内部结构好像疏松多孔的海绵体。沸石的表面具有强大的色散力，孔穴中分布的阳离子和部分格架氧具有负电荷相互平衡，在离子周围形成强大的电场，因而沸石具有很强的吸附性。

3.3 再生方法的选择

吸附饱和的沸石以 NH₃ 占据其孔穴，以及 NH₄⁺ 占据其可交换的阳离子位置。本研究利用与活化一样的方法条件在高温高压蒸汽下用 H₂O 将易挥发的 NH₃ 汽提出来，恢复吸附作用。但因多次在高温下再生易破坏沸石的晶格结构，使吸附效率降低，故不宜多次进行再生处理。

本研究选用活化与再生相同的快速易操作方法，利于在实际工程的施工与实施，进行推广应用。

4 结论

(1) 静态吸附实验中，沸石吸附 NH₄⁺-N 具有快速吸附的特点，30 min 即可达到平衡，离子吸附交换等温线符合 Langmuir 方程，其表达式为： $q=0.0764 C_e/(1+0.0328 C_e)$ 。

(2) 活化实验中，天然沸石经过 NaCl 溶液、H₂SO₄ 溶液、NaOH 溶液活化后，饱和吸附量分别提高了 14.71%、10.35%、14.99%。加热活化以及蒸汽活化的

沸石饱和吸附量有较大的提高,蒸汽活化的饱和吸附量较天然沸石提高 26.24%,活化效果明显。对氨氮的饱和吸附量大小依次为:热化沸石>Na 型沸石>P 型沸石>H 型沸石>天然沸石

(3) 动态实验中,在停留时间 30 min、水力负荷 $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、进水浓度为 $3.5 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的工况下,处理水量为 25 倍填料体积,处理出水满足地表水 IV 类标准 ($\text{NH}_3\text{-N} \leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),继续运行到处理量为 96 倍时吸附能力被穿透。在停留时间 20 min、水力负荷 $1.8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、进水浓度为 $3.5 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的工况下,处理效果远远低于工况一条件下的效果,处理水量为 15 倍填料体积,处理出水满足地表水 IV 类标准 ($\text{NH}_3\text{-N} \leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),继续运行到处理量为 86 倍时吸附能力被穿透;在停留时间 30 min、水力负荷 $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、进水浓度为 $12 \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的工况下,处理水量为 92 倍时吸附能力被穿透。水力负荷 $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $1.8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 下,在出水 65 cm 处(相当于工况一 HRT 为 0.5 h,工况二 HRT 为 0.35 h)的出水水质没有很大的差异,但是随着沿程的缩短,水力负荷大的工况下出水水质明显比水力负荷小的情况下差。因此,在填料层高度较高的条件下,可适当提高处理水力负荷来满足瞬时大水量处理的要求。

(4) 再生实验中,采用汽提的再生方法可以让饱和沸石得以部分再生,一次再生的效率为 80.98%,两次再生的效率为 65.37%,多次再生后的效率会急剧下降。沸石在使用和再生时,常常要遭受到酸性介质和高温的作用,晶体结构破坏,因此在实际应用中,再生处理的次数不宜超过 3 次,需要及时更换填料,以免影响出水效果。

参考文献:

- [1] 丁磊,王萍.天然沸石活化方法研究[J].西安工程科技学院学报,2005,19(4):463-466.
DING Lei, WANG Ping. Study on the activated methods of natural clinoptilolites[J]. *Journal of Xi'an University Engineering Science and Technology*, 2005, 19(4):463-466.
- [2] 曹建勋.沸石活化及其在水处理中的应用研究[J].重庆环境科学,2003,25(12):169-176.
CAO Jian-jing. Clinoptilolite activation and application in wastewater treatment[J]. *Chongqing Environmental Science*, 2003, 25(12):169-176.
- [3] 李德生,张金萍.天然沸石的活化与再生技术研究[J].中国给水排水,2005,21(4):47-49.
LI De-sheng, ZHANG Jin-ping. Study on activation and regeneration of natural clinoptilolite[J]. *China Water & Wastewater*, 2005, 21(4):47-49.
- [4] 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.
LI Ri-qiang, LI Song-hui, WANG Jiang-di. Clinoptilolite activation and ammonia-nitrogen removal from wastewater by adsorption on activated clinoptilolite[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2008, 28(8):1618-1624.
- [5] 张曦,陆轶峰.天然沸石吸附技术防治暴雨径流氮磷污染[J].云南环境科学,2003,22(1):48-51.
ZHANG Xi, LU Yi-feng. The technology of natural zeolite absorbing prevents nitrogen and phosphorus pollution in storm runoff[J]. *Yunnan Environmental Science*, 2003, 22(1):48-51.
- [6] 单保庆,陈庆锋,尹澄清,胡承孝.常见基质对暴雨径流中磷素去除效果的比较研究[J].环境科学,2007,28(10):2280-2286.
SHAN Bao-qing, CHEN Qing-feng, YIN Cheng-qing, HU Cheng-xiao. Simulation Research on Removal Efficiency of P-pollutants by Several Substrates in Stormwater[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(10):2280-2286.
- [7] 马超,李正昱.人工快速渗滤系统渗滤介质性质及其对氨氮去除能力的影响[J].湖南有色金属,2007,23(3):47-49.
MA Chao, LI Zheng-yu. The Property of filtration medium of the artificial fast filtration system and its influences to the ability of removing ammonia nitrogen[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2007, 23(3):47-49.
- [8] 王禄,喻志平,赵智杰.人工快速渗滤系统氨氮去除机理[J].中国环境科学,2006,26(4):500-504.
WANG Lu, YU Zhi-ping, ZHAO Zhi-jie. The removal mechanism of ammonia nitrogen in constructed rapid infiltration system[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(4):500-504.
- [9] 韩丽杰,郑红,马鸿文.等.利用 13X 沸石分子筛净化含 NH_4^+-N 废水的实验研究[J].环境工程学报,2008,2(11):4740-4740.
HAN Li-jie, ZHENG Hong, MA Hong-wen, et al. Experimental study on adsorption of NH_4^+-N from aqueous solution by 13X clinoptilolite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008, 2(11):4740-4740.
- [10] 胡洪营,张旭,黄霞.等.环境工程原理[M].北京:高等教育出版社,2005.
HU Hong-ying, ZHANG Xu, HUANG Xia, et al. Principles of environmental engineering[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005.
- [11] 余振宝,宋乃忠.沸石加工与应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
YU Zhen-bao, SONG Nai-zhong. Clinoptilolite processing and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.