

余雅琳, 高菲, 杨德坤, 等. 植物多酚吸持硫酸铁沉淀法去除猪场粪污水中氨氮的研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(11): 2343-2348.

YU Ya-lin, GAO Fei, YANG De-kun, et al. Removal of ammonium nitrogen from piggery wastewater by complexation with natural plant polyphenols[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(11): 2343-2348.

植物多酚吸持硫酸铁沉淀法去除猪场粪污水中氨氮的研究

余雅琳, 高菲, 杨德坤, 李琦, 孙露露, 梁剑茹, 周立祥*

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要:以天然植物多酚(单宁)为吸持剂,以硫酸铁为沉淀剂,研究了废水 pH、初始氨氮浓度、温度、吸附剂投加量等因素对吸持沉淀法去除氨氮的影响。研究表明:供试材料的最大吸附量达到 $13.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是人造沸石吸附量的 2.4 倍;在研究设定的投加量范围内,随着投加量的增加,氨氮去除率持续上升,达到 16.3%;在试验条件下,供试材料对猪场废水的吸附量达到 $19.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 是人造沸石的 3.3 倍,略优于阳离子交换树脂。植物多酚(单宁)吸持硫酸铁沉淀法有望作为一种新方法用于含氨氮废水的快速处理。

关键词:植物多酚;单宁;猪场粪污水;氨氮;吸持;去除

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)11-2343-06 doi:10.11654/jaes.2017-0644

Removal of ammonium nitrogen from piggery wastewater by complexation with natural plant polyphenols

YU Ya-lin, GAO Fei, YANG De-kun, LI Qi, SUN Lu-lu, LIANG Jian-ru, ZHOU Li-xiang*

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Adsorption is a proven means of efficiently removing ammonia nitrogen (NH_4^+-N) from wastewater, and natural plant polyphenols are reported as excellent biosorbents for the removal of NH_4^+-N . In the present study, a soluble natural plant polyphenol, tannin, was added into NH_4^+-N -containing wastewater to form a complex compound of plant polyphenol-ammonia, and then this complex compound was precipitated by a precipitant ferric sulfate. Natural plant polyphenol exhibited high adsorption capacity for NH_4^+ in piggery wastewater. The effects of pH, initial concentration of NH_4^+-N , temperature, and adsorbent dosage on the adsorption of NH_4^+-N were investigated. Results showed that complexation capacity of NH_4^+-N onto the tested natural plant polyphenol were $13.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ in 3 hours, 2.4 times higher than that of zeolite. The efficiency of NH_4^+-N removal was increased to 16.3% with an increase in the concentration of natural plant polyphenols. Under the optimum conditions, the adsorption capacity of natural plant polyphenol for NH_4^+-N in piggery wastewater was $19.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ which was 3.3 times higher than that of zeolite and slightly better than that of cation exchange resin. Therefore, the natural plant polyphenols possess a high adsorption capacity for NH_4^+-N and can be easily precipitated by ferric sulfate, which is potentially a novel approach to remove NH_4^+-N from wastewater.

Keywords: plant polyphenol; tannin; piggery wastewater; ammonia; complexation; removal

随着农业产业结构的调整,我国规模化生猪饲养量迅猛增加,畜牧业的发展及其所造成的环境污染已经成为人们关注的重要课题^[1]。目前猪场粪污水一般采用生化方法或物化-生化联用法处理,但受过高

的 COD 和可溶性有机物影响,生化法通常耗时较长,且当水质 C/N 比很低时,处理难以达标^[2]。对难处理高氨氮猪场粪污水,若能在生化处理前通过吸附法先行快速去除或回收大部分氨氮,则无疑对后期深度生

收稿日期:2017-05-03 录用日期:2017-07-13

作者简介:余雅琳(1989—),女,广东湛江人,硕士研究生,从事养殖废水氨氮去除研究。E-mail:2013103049@njau.edu.cn

*通信作者:周立祥 E-mail:lxzhou@njau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(21477054)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(21477054)

化脱氮有重要促进作用。

天然植物多酚是来源于植物根、树皮和果实的^[3]带有大量酚羟基的一类物质^[4-5],多以混合物形式存在。其 pH_{PZC} 一般在 5~6 之间^[6],在中性以上 pH 环境下酚羟基会解离而带负电荷^[7],从而与铵离子具有多个结合位点。有别于传统固体吸附材料,植物多酚产品有相当部分溶于水^[8](可与氨氮络合),不溶的部分则以极细小的颗粒态存在(可吸附氨氮)。植物多酚溶于水后形成稳定的悬浮液(胶体),金属盐(如铁、铝等)能破坏这种稳定结构^[9],使之形成絮状共聚体从而沉淀。大量的酚羟基使植物多酚具有络合或吸附 NH_4^+-N 的能力(植物多酚对氨氮的络合和/或吸附,统称为吸持),同时由于在水中形成均匀胶体体系,植物多酚能充分与 NH_4^+-N 接触和结合,呈胶体体系的植物多酚- NH_4^+ 悬浮液在外源添加少量铁盐的作用下脱稳而沉淀,最后经过固液分离,废水中的氨氮得以去除。

目前水中氨氮通过这种吸持-沉淀法去除的研究还鲜有报道。本研究采用植物多酚对猪场粪污水进行处理,探索其处理效果和影响因素,并与常见氨氮吸附材料人造沸石和阳离子交换树脂处理作参照,旨在探索高效去除猪场粪污水中氨氮的新方法。

1 材料与方法

1.1 供试材料

本试验所用植物多酚为郑州双阳化工有限公司销售的商业成品,为由富含植物多酚的植物原料经水浸提和浓缩等步骤加工制得的缩合类多酚,外观呈棕黑色粉末状,大部分溶于水,水溶液呈弱碱性,属半胶态体系,25℃下最大溶解度为 41.5%,植物多酚含量 $\geq 73\%$,不溶物含量 $\leq 2.5\%$ 。图 1 为缩合类植物多酚的典型分子结构示意图。其基本理化性质为 pH 7.39, TN 5.47 $g \cdot kg^{-1}$, TP 1.12 $g \cdot kg^{-1}$ 。

人造沸石为上海精析化工科技有限公司生产,化学纯,40~60 目。阳离子交换树脂为国药集团化学试剂有限公司生产,732 钠型,根据 GB/T 5476—1996 进行预处理后烘干备用。硫酸铁(上海鑾矜化工有限公司),红棕色无定型粉状固体。

猪场粪污水取自江苏省江浦福昌猪场,经过 0.5 m^2 的实验用隔膜压滤机压滤除渣预处理,其中的悬浮物 SS 均被去除。预处理后猪场粪污水主要水质指标为:pH 8.54, NH_4^+-N 1136 $mg \cdot L^{-1}$, COD 10 555 $mg \cdot L^{-1}$, TP 2.5 $mg \cdot L^{-1}$ 。

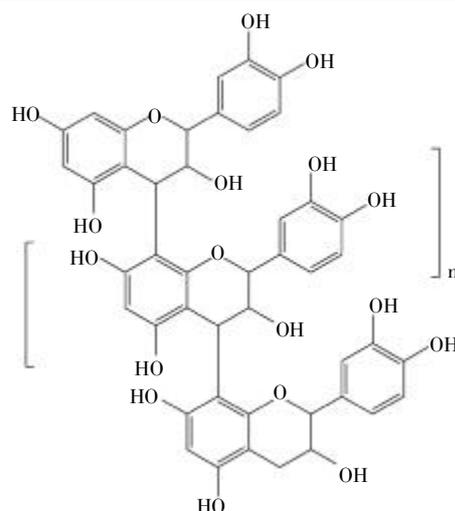


图 1 缩合类植物多酚分子结构示意图

Figure 1 Molecular structure of natural plant polyphenols

1.2 影响氨氮吸持-沉淀去除的因素试验

1.2.1 pH 的影响

向一系列 150 mL 三角瓶中分别独立加入 150 mg 三种吸附剂和 50.0 mL 猪场粪污水,使吸附剂的浓度达到 3000 $mg \cdot L^{-1}$,用 H_2SO_4 或 NaOH 调节猪场粪污水 pH 值为 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0,称重;在恒温振荡器内 180 $r \cdot min^{-1}$, 28℃振荡吸附 3 h,反应终止后仅在植物多酚的处理中加入 30 μL 浓度为 25 $g \cdot L^{-1}$ 的硫酸铁溶液;称重,并用蒸馏水补水至原重,搅拌混合均匀后静置絮凝,取上清液用 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤液氨氮浓度。各处理均设置 3 个重复,同时做原水空白和试验材料空白对照实验。

预试验发现,3 种吸附剂对氨氮的吸附在 3 h 均达到吸附平衡且具有最大吸附;亲水性滤膜对猪场粪污水中氨氮的吸持损失小于 0.2%;体系中硫酸铁浓度为 15 $mg \cdot L^{-1}$ 时,硫酸铁的加入对氨氮浓度的测定无显著影响(在 $\alpha=0.05$ 置信区间)。

1.2.2 废水初始氨氮浓度的影响

根据实验所需将猪场粪污水稀释,稀释后浓度分别为 544、729、900 $mg \cdot L^{-1}$,调节稀释后废水的 pH 值回原始值(pH=8.5)。向一系列 150 mL 三角瓶中分别独立加入 150 mg 三种吸附剂和 50.0 mL 稀释成各浓度的和未经稀释的猪场粪污水后,按照 1.2.1 的反应条件和余下步骤进行试验操作。

1.2.3 温度的影响

按 1.2.1 中方法加入吸附剂和猪场粪污水,分别于 15、25、35、45、55℃的恒温振荡器内振荡吸附,其余反应条件和余下步骤按 1.2.1 进行。

1.2.4 吸附剂投加量的影响

向一系列 150 mL 三角瓶中分别加入不同质量的三种吸附剂和 50.0 mL 猪场粪污废水,使体系中吸附剂的最终起始浓度为 1000、3000、6000、10 000、16 000、20 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,反应条件和余下步骤按 1.2.1 进行。

1.3 测定方法及结果计算

氨氮浓度测定方法为纳氏试剂分光光度法(《水和废水监测分析方法》第四版)^[10];pH 值采用雷磁 pH5-3C 精密 pH 计测定。

吸附剂对氨氮的吸持量 q_t 和去除率 η 分别按以下公式计算。

$$q_t(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})=(C_0-C_t)\times V\times 10^{-3}/W$$

$$\eta(\%)=(C_0-C_e)/C_0\times 100\%$$

式中: C_0 为吸持前溶液的氨氮浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时刻溶液中剩余氨氮浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_e 为吸持平衡时溶液里剩余氨氮浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为溶液的体积,mL; W 为吸附剂投加量,g。

2 结果与讨论

2.1 pH 的影响

pH 是影响吸附量的一个重要因素。由图 2 可以看出,试验条件下,植物多酚与阳离子交换树脂的吸附量随 pH 的升高而增加,沸石的最佳吸附 pH 为 8,但其吸附量随 pH 的改变变化较小。当废水 pH 较低时,废水中较多的 H^+ 会促使阳离子交换反应($\text{R-SO}_3\text{H}+\text{NH}_4^+\leftrightarrow\text{R-SO}_3\text{NH}_4^++\text{H}^+$)向左进行^[11-15],使离子交换过程受抑制,吸附量降低。 NH_4^+ 直径为 0.286 nm, H^+ 直径为 0.240 nm,王文超等^[16]认为废水中 H^+ 浓度高时,直径更小的 H^+ 进入沸石孔道与 NH_4^+ 竞争吸附位点,故 pH 低时沸石对氨氮的去除率降低;而在碱性较强条件下,体系中存在一定量 NaOH,与沸石组分溶出的 Al_2O_3 发生反应,减少了人造沸石的有效吸附位点,从而影响了其对氨氮的吸附效果^[17]。

因植物多酚是含有大量酚羟基的一类物质,中性以上 pH 环境下酚羟基会解离而带有负电荷,故 pH 的升高能促使更多酚羟基解离,使植物多酚具有更强的络合亲和力和更高的静电吸引力^[8],从而吸持更多 NH_4^+-N 。当 pH=8 时植物多酚的吸附量达 $13.40\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与阳离子交换树脂的 $13.60\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 无显著差异,是人造沸石的 2.3 倍。

2.2 初始氨氮浓度的影响

由图 3 可以看出,试验条件下,随着废水氨氮浓度的升高,植物多酚对氨氮的吸附逐步下降,废水氨

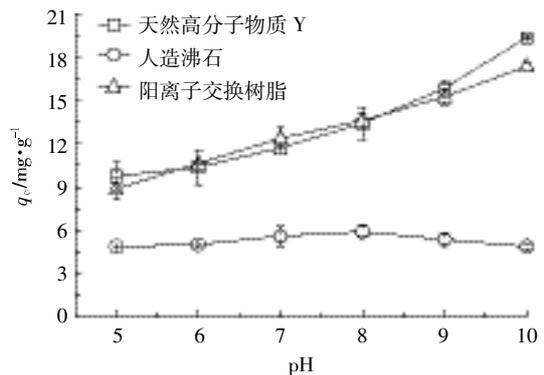


图 2 废水 pH 对三种吸附剂吸附量的影响(氨氮浓度为 $1136\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附剂添加量为 $3000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $28\text{ }^\circ\text{C}$, $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)

Figure 2 Effects of pH values on ammonia nitrogen adsorption (concentration of ammonia nitrogen and dosage is $1136\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $3000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, separately, $28\text{ }^\circ\text{C}$, $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)

氮浓度从 $544\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $1118\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量从 $15.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $12.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。猪场粪污废水成分复杂^[18-19],COD 可高达 $10\text{ }000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上,除了氨氮以外,废水中的一些其他共存阳离子也可能与氨氮形成竞争吸附^[20-22]。因实验采用稀释原废水的方法得到低浓度氨氮废水,在氨氮浓度被稀释的同时共存阳离子也被稀释,竞争作用减弱,故氨氮浓度较低时植物多酚对氨氮有较高的吸附量;而当氨氮浓度逐渐升高至接近原废水浓度时,废水中的共存阳离子浓度也越高,氨氮浓度升高所提供的传质动力不足以克服其他阳离子的竞争,且植物多酚对氨氮的吸附不具有单一选择性,所以吸附量下降。

与干扰因素对植物多酚的影响一致,高浓度猪场

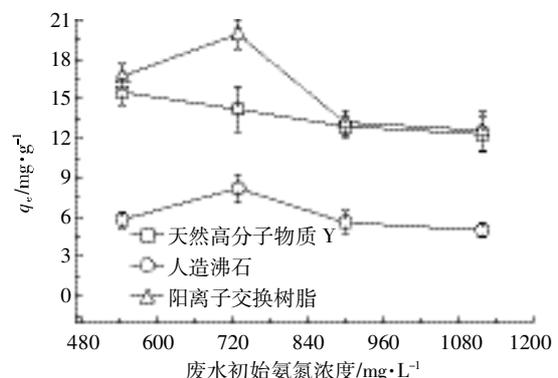


图 3 废水初始氨氮浓度对三种吸附剂吸附量的影响(吸附剂添加量为 $3000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=8.5$, $28\text{ }^\circ\text{C}$, $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)

Figure 3 Effects of initial ammonia concentration on ammonia nitrogen adsorption (concentration of dosage is $3000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=8.5$, $28\text{ }^\circ\text{C}$, $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)

粪污废水中共存离子均可与氨氮竞争阳离子交换树脂和人造沸石上的活性吸附位点^[21-22],故氨氮浓度低时,氨氮浓度升高所提供的传质动力克服了废水中共存离子的竞争,所以吸附量上升;而随着氨氮浓度的升高(稀释倍数的降低),共存离子浓度也越高,活性吸附位点被共存离子占据,氨氮浓度升高所提供的传质动力不足以克服共存离子的竞争,所以阳离子交换树脂和人造沸石对氨氮的吸附量降低。

植物多酚对氨氮的吸附量随着氨氮浓度的升高有所下降,但在成分复杂的猪场粪污废水中对氨氮的吸附仍可以达到 12.3~15.5 mg·g⁻¹。

2.3 温度的影响

与大多数的研究报道基本一致,阳离子交换树脂和沸石对氨氮的吸附属于吸热反应^[23-26],温度升高,二者表面的化学吸附能力增强,氨氮克服表面界膜阻力的能力增大,使吸附在沸石和阳离子交换树脂表面的氨氮沿着孔隙向内部迁移^[27],故两者的吸附量均随着温度的升高而增加。

与阳离子交换树脂和沸石不同,植物多酚对氨氮的吸附属于放热反应,温度越高吸附量越低。35℃时植物多酚与阳离子交换树脂的吸附量一致,低于35℃时植物多酚的吸附量明显高于阳离子交换树脂和人造沸石(图4)。由此可见,在低温的冬春季植物多酚对氨氮的吸附不仅不受温度的影响,其吸附性能还远远优于阳离子交换树脂和人造沸石,且这一点还克服了传统的生物脱氮技术在低温条件下受到的使用限制。对于温度较低的情况,植物多酚对去除废水中的氨氮尤为有利。

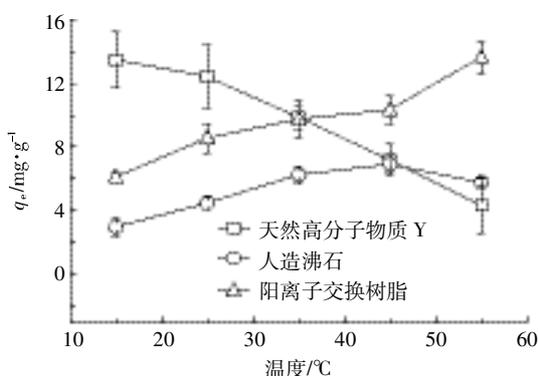


图4 温度对三种吸附剂吸附量的影响(氨氮浓度为 1136 mg·L⁻¹, 吸附剂添加量为 3000 mg·L⁻¹, pH=8.5, 180 r·min⁻¹)

Figure 4 Effects of temperature on ammonium adsorption (concentration of ammonia nitrogen and dosage was 1136 mg·L⁻¹ and 3000 mg·L⁻¹ separately, pH=8.5, 180 r·min⁻¹)

2.4 吸附剂投加量的影响

将吸附量和去除率两者关联起来^[28],可找到在一定去除率下吸附剂的最经济投加量。三种吸附剂对废水氨氮的去除率随投加量变化如图5。

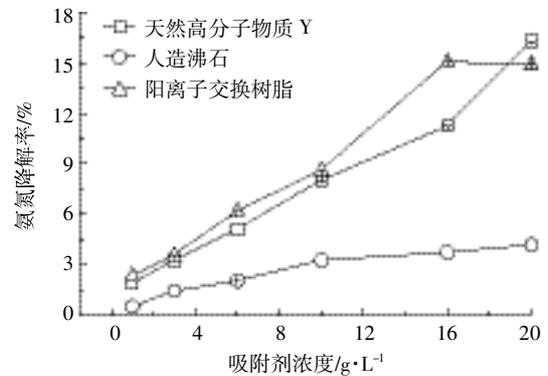


图5 投加量对三种吸附剂吸附量的影响(氨氮浓度为 1136 mg·L⁻¹, pH=8.5, 28℃, 180 r·min⁻¹)

Figure 5 Effects of dosage on ammonia nitrogen removal rate (concentration of ammonia nitrogen 1136 mg·L⁻¹, pH=8.5, 28℃, 180 r·min⁻¹)

由图5可看出,试验条件下,随着投加量的增加,植物多酚、阳离子交换树脂和人造沸石三者的氨氮去除率均增大,植物多酚和阳离子交换树脂的氨氮去除率随投加量的增加涨幅较大,人造沸石的涨幅较小、较平缓。当投加量从 16 g·L⁻¹ 增加到 20 g·L⁻¹ 时,阳离子交换树脂对氨氮的去除率不再增加。这与罗圣熙等^[29]的研究结果一致。吸附剂投加量的增加,增大了吸附的表面积和增加了吸附位点,利于更多的 NH₄⁺ 被吸附材料所捕获^[11,30],因此氨氮去除率在一定投加量范围内随投加量的增加而上升,而后随着吸附材料外表面吸附的饱和^[31],氨氮去除率增大趋势减缓,去除率几乎保持稳定。而植物多酚对氨氮的去除率在 1~20 g·L⁻¹ 的投加量范围内均呈增大趋势。这与植物多酚对氨氮的吸附原理有较大关系,植物多酚对氨氮吸附以物理吸附为主,植物多酚越多,吸附的表面积和吸附位点也越大,能捕获的 NH₄⁺ 也越多,故投加量增大植物多酚对氨氮的去除率没有遭遇“瓶颈”。

3 结论

植物多酚对氨氮的吸附属于放热反应,碱性环境有利于其吸附氨氮。试验表明,植物多酚对氨氮的去除率不遭遇投加量“瓶颈”,与硫酸铁联用处理成分复杂的猪场废水时,植物多酚在 28℃、pH=8.5(原水

pH)条件下对氨氮的吸附量可达 $19.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别是阳离子交换树脂和人造沸石在相同(同时亦是最佳)条件下的1.1、3.3倍。由此可见,无论是气温较高的夏季还是温度较低的冬、春季,植物多酚对氨氮一样具有较高吸附。植物多酚对氨氮通过液-液相的吸附继而采用硫酸铁沉淀是具有应用潜力的除氨氮的新的物化方法,值得进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 李文英, 彭智平, 于俊红, 等. 珠江三角洲典型集约化猪场废水污染特征及风险评价[J]. 环境科学, 2013, 34(10): 3963-3968.
LI Wen-ying, PENG Zhi-ping, YU Jun-hong, et al. Wastewater pollution characteristics from typical intensive pig farms in the Pearl River Delta and its ecological risk assessment[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(10): 3963-3968.
- [2] 代晋国, 宋乾武, 吴琪, 等. 垃圾渗滤液中氨氮去除技术评价及应用[J]. 中国环保产业, 2011(8): 21-25.
DAI Jin-guo, SONG Qian-wu, WU Qi, et al. Evaluation and application of ammonia nitrogen removal technology in landfill leachate[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2011(8): 21-25.
- [3] Khanbabaee K, Van R T. Tannins: Classification and definition[J]. *Natural Product Reports*, 2001, 18(6): 641-649.
- [4] Hermes P J, Hedges J I. Tannin signatures of barks, needles, leaves, cones, and wood at the molecular level I[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(6): 1293-1307.
- [5] Arbenz A, Averous L. ChemInform abstract: Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures[J]. *Cheminform*, 2015, 17(5): 2626-2646.
- [6] Rahman M M, Akter N, Karim M R, et al. Optimization, kinetic and thermodynamic studies for removal of Brilliant Red (X-3B) using tannin gel[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1): 76-83.
- [7] Yin C Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment[J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(9): 1437-1444.
- [8] Bacelo H A M, Santos S C R, Botelho C M S. Tannin-based biosorbents for environmental applications: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 575-587.
- [9] Oladoja N A, Alliu Y B, Ofomaja A E, et al. Synchronous attenuation of metal ions and colour in aqua stream using tannin-alum synergy[J]. *Desalination*, 2011, 271(1/2/3): 34-40.
- [10] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [11] 杨少霞, 章晶晶, 杨宏伟, 等. 离子交换树脂吸附氨氮的性能[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2015, 55(6): 660-665.
YANG Shao-xia, ZHANG Jing-jing, YANG Hong-wei, et al. Adsorption of ammonia-nitrogen on ion exchange resins[J]. *Journal of Tsinghua University: Science and Technology*, 2015, 55(6): 660-665.
- [12] 张继义, 韩雪, 武英香, 等. 炭化小麦秸秆对水中氨氮吸附性能的研究[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(1): 32-36.
ZHANG Ji-yi, HAN Xue, WU Ying-xiang, et al. Adsorption properties of carbonized wheat straw to remove ammonia nitrogen in water[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(1): 32-36.
- [13] 张华, 张学洪, 白少元, 等. 柚皮活性炭对氨氮吸附性能研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(6): 56-59.
ZHANG Hua, ZHANG Xue-hong, BAI Shao-yuan, et al. Research on the adsorptive removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ from wastewater by the activated carbon prepared from grapefruit peel[J]. *Industrial Water Treatment*, 2012, 32(6): 56-59.
- [14] 郭俊温. 粉煤灰合成沸石及氨氮吸附性能的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2011: 49-54.
GUO Jun-wen. Study on adsorption performance of ammonia nitrogen and zeolite synthesized from fly ash[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2011: 49-54.
- [15] 王雅萍, 刘云, 董元华, 等. 凹凸棒石粘土对氨氮废水吸附性能的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1525-1529.
WANG Ya-ping, LIU Yun, DONG Yuan-hua, et al. Adsorption of paralygorskite on ammonia nitrogen in waste water[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4): 1525-1529.
- [16] 王文超, 管俊芳, 严春杰, 等. 斜发沸石处理氨氮废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(3): 1036-1040.
WANG Wen-chao, GUAN Jun-fang, YAN Chun-jie, et al. Adsorption of ammonium-nitrogen in wastewater by clinoptilolite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(3): 1036-1040.
- [17] 张燕, 吕宪俊, 曹晓强, 等. NaCl 改性人造沸石去除废水中氨氮的性能及其影响因素[J]. 生态与农村环境学报, 2013, 29(4): 507-511.
ZHANG Yan, LV Xian-jun, CAO Xiao-qiang, et al. Performance of NaCl-modified artificial zeolite in removing ammonia nitrogen from wastewater and its influencing factors[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2013, 29(4): 507-511.
- [18] 郭新双. 高氨氮难降解猪粪沼液的处理工艺探究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015: 1-25.
GUO Xin-shuang. The exploration of the treatment techniques of high ammonia nitrogen and recalcitrant slurry produced from swine manure [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015: 1-25.
- [19] 何运. 猪场养殖废水灌溉对土壤理化性质的影响[D]. 成都: 成都理工大学, 2012: 1-18.
HE Yun. The impact of farming waste water irrigation on soil physical and chemical properties[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2012: 1-18.
- [20] 王芳. 4A 分子筛改性催化剂制备及其吸附氨氮的性能[J]. 应用化工, 2015, 44(2): 250-253.
WANG Fang. Preparation of modified 4A molecular sieve and performance for ammonia adsorption[J]. *Applied Chemical Industry*, 2015, 44(2): 250-253.
- [21] 郭俊元. 微生物絮凝与改性沸石吸附联合处理猪场废水的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013: 23-69.
GUO Jun-yuan. Treatment of swine wastewater using bioflocculation and adsorption with chemically modified zeolite[D]. Changsha: Hunan University, 2013: 23-69.

- [22] 赵 飞, 惠晓梅, 郭栋生. 阳离子交换树脂吸附焦化废水中氨氮影响因素研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(11): 34-37.
ZHAO Fei, HUI Xiao-mei, GUO Dong-sheng, Study on influencing factors of ammonia nitrogen adsorption in coking wastewater by cation exchange resin[J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 37(11): 34-37.
- [23] 刘 剑. 改性沸石去除模拟二级出水中氨氮的实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015: 34-49.
LIU Jian. Experimental study of removal ammonia nitrogen in simulation wastewater of two grade treatment effluent by modified zeolite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015: 34-49.
- [24] 章晶晶. 离子交换树脂处理某甲醇厂汽提废水中氨氮的研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2015: 15-24.
ZHANG Jing-jing. Research on removal of ammonia-nitrogen from stripping wastewater in a methanol plant by exchange resins[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2015: 15-24.
- [25] 曾宪营. 沸石的改性及其模拟氨氮废水处理性能的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2012: 15-39.
ZENG Xian-ying. Modification of zeolite and its performance of treating ammonia-nitrogen wastewater[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2012: 15-39.
- [26] 刘 晨. 分子筛改性沸石去除水中氨氮的研究[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2007: 30-40.
LIU Chen. Study on ammonia-nitrogen removal from the water by the molecular sieves/modified zeolite[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2007: 30-40.
- [27] 季金云. 斜发沸石处理低浓度氨氮废水的吸附性能及再生实验研究[D]. 济南: 山东大学, 2014: 23-29.
JI Jin-yun. Research on adsorption capability of the clinoptilolite to ammonia-nitrogen wastewater with low concentration and regeneration[D]. Jinan: Shandong University, 2014: 23-29.
- [28] 姜立萍. 新型聚合物-无机复合微凝胶及其对重金属离子的选择性吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2014: 13-45.
JIANG Li-ping. Novel organic-inorganic composite microgels and their selective adsorption to heavy metal ions[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014: 13-45.
- [29] 罗圣熙, 杨春平, 龙智勇, 等. 离子交换树脂对高浓度氨氮废水的吸附研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(8): 2457-2463.
LUO Sheng-xi, YANG Chun-ping, LONG Zhi-yong, et al. Removal of high concentration ammonia from wastewater by ion exchange resins[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(8): 2457-2463.
- [30] 靳朋勃. 粉煤灰沸石化及其处理废水的试验研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2007: 1-32.
JIN Peng-bo. Zeolitization of fly ash and their applications in treating wastewater[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2007: 1-32.
- [31] 孙 楠. 改性凹凸棒土处理低温高色高氨氮水源水研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 20-53.
SUN Nan. Research on modified attapulgite treating source water with high colour and high ammonia nitrogen at low temperature[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013: 20-53.