

改性高岭土对水体中氮 磷去除效果的研究

王小波¹, 王 艳², 卢树昌¹, 新 楠¹, 张抒红¹

(1.天津农学院农学系, 天津 300384; 2.山西财经大学国际贸易学院, 太原 030006)

摘 要:利用恒温振荡试验,研究了酸、碱、盐改性高岭土对水体中氮、磷去除效果的影响。结果表明,各处理高岭土对水体中氮、磷的吸附速率均较快,在 2 h 内均能达到吸附平衡。由 Freundlich 等温吸附方程模拟得出各处理高岭土对氮的吸附能力大小为 Al 处理> Ca 处理> 碱处理> Mg 处理> 原土> 酸处理;对磷的则为 Al 处理> Mg 处理> Ca 处理> 酸处理> 原土> 碱处理。由 Langmuir 等温吸附曲线方程得出各处理高岭土对氮的理论饱和吸附量顺序为 Mg 处理> Ca 处理> 碱处理> Al 处理> 原土> 酸处理;对磷的则为 Al 处理> Ca 处理> Mg 处理> 酸处理> 原土> 碱处理。各处理高岭土去除氮的适宜 pH 值为 5.5~8.5,去除磷的适宜 pH 值为 4~8.5。

关键词:高岭土;改性;去除率;氨氮;磷

中图分类号:X703.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)09-1784-05

Removal Effects of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and P from Water by Modified Kaolinite

WANG Xiao-bo¹, WANG Yan², LU Shu-chang¹, XIN Nan¹, ZHANG Shu-hong¹

(1.Department of Agronomy, Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China; 2.School of International Trade, Shanxi University of Finance & Economics, Taiyuan 030006, China)

Abstract: High concentration of N and P in water cause eutrophication, and it is necessary to develop effective, environment-friendly and cheap materials to remove them. In laboratory, modification treatment of kaolinite was conducted by means of addition of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCl_2 , MgCl_2 as activator at high temperature and immersion in acid and alkali. Then, constant temperature rocking-experiments were conducted to study the effects of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and P removal from water. The results showed that the adsorption rates of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and P on kaolinite and modified kaolinites were higher, and the equilibrium states reached in 2 h. The adsorption capacity of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for all treatments simulated by Freundlich equation were: Al-modification> Ca-modification > alkali-modification> Mg-modification > kaolinite> acid-modification, and that of phosphate were: Al-modification> Mg-modification> Ca-modification > acid-modification > kaolinite > alkali-modification. The adsorption to P was stronger than to $\text{NH}_4^+\text{-N}$. The order of theoretical saturated adsorption amount of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ for all treatments simulated by Langmuir equation were Mg-modification> Ca-modification> alkali-modification > Al-modification> kaolinite acid-modification, and that of phosphate were Al-modification> Ca-modification > Mg-modification> acid-modification> kaolinite > alkali-modification. Adsorption buffer capacity of Mg-modification kaolinite to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was strongest, and that to P was Al-modification kaolinite. The suitable pH value of all treatments for $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal was 5.5~8.5 and for P was 4~8.5.

Keywords: kaolinite; modification; removal efficiency; ammonia nitrogen; phosphorus

随着工业化的发展和城市化水平的不断提高,以及农业生产中化肥、农药的大量施用,造成的水体富营养化日益严重,给人们的生活带来了巨大的危

害。传统的水处理方法有物理的、化学的和生物的处理方法。物理吸附能够快速去除水中的大量污染物,活性炭是最常用的吸附剂,但由于活性炭成本高而限制了其应用,近年来国内外科学家都把眼光投向了其他低成本非金属粘土矿物吸附剂^[1]。此外,针对特定的污染物,用改性的粘土矿物进行净化处理,也取得较好效果^[2-5]。高岭土就是其中一种,其在我国广泛分布,具有良好的吸附和离子交换性能,且储量大,价格低,对环境无污染,以高岭石为主要成分,其理想化学组

收稿日期:2010-03-29

基金项目:山西省攻关项目(20090311027);天津农学院科技研究发展基金(2008N013)

作者简介:王小波(1981—),男,硕士,实验师,主要从事农业环境及新型肥料的研制工作。E-mail:wangxiaobo1111@163.com

通讯作者:王 艳 E-mail:wangy64@263.net

成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 但由于地质形成过程的差异而含有不同的杂质元素如 K、Na、Fe、Mg 等^[6-7]。本文将研究高岭土及各种改性高岭土对水体中氮、磷的去除能力, 为富营养化水体的修复提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

模拟水体由硫酸铵、磷酸二氢钾配制而成并调节 pH 为 7。高岭土购自化工市场并过 200 目筛备用。

盐改性(Al、Ca、Mg): 称取一定量的高岭土分别加入到一定量的硫酸铝、氯化钙、氯化镁溶液中, 100 °C 水浴 2 h, 冷却后用蒸馏水冲洗至 pH 值为中性, 烘干备用^[8]。

酸改性(H): 称取一定量的高岭土浸入到一定浓度的硫酸溶液中, 100 °C 水浴 2 h, 冷却后用水冲洗至 pH 值为中性, 烘干备用。

碱改性(Na): 称取一定量的高岭土浸入一定浓度的氢氧化钠溶液, 100 °C 水浴 2 h, 冷却后用水冲洗至 pH 值为中性, 烘干备用。

1.2 试验设计

分别称取 0.5 g 不同材料, 加入至 100 mL 氮、磷初始浓度均为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH=7.0 的模拟水体中, 相同温度下, 测定不同的振荡吸附时间 ($T=0.5、1、2、3、4 \text{ h}$) 对去除氮、磷的影响。

方法同上研究不同的氮、磷初始浓度 ($C=5、10、15、20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 对去除氮、磷的影响。

方法同上研究不同的 pH 值 (pH=4、5.5、7、8.5、10) 对去除氮、磷的影响。

以上每个处理分别重复 3 次。氨氮的测定采用纳氏试剂比色法, 磷的测定采用钼蓝比色法^[9]。

2 结果与分析

2.1 时间对改性高岭土吸附氮、磷的影响

由图 1 可知, 各处理高岭土在 0.5~1 h 及 1~2 h 之间对氨氮的吸附量变化较大, 在 2 h 后变化较小, 说明各处理在 2 h 内达到了对氨氮的吸附平衡状态, 但对磷的吸附(图 2)在整个过程中变化均较小, 在 30 min 内就达到了平衡状态。结合段金明等^[10-12]研究结果, 可以确定在 2 h 内各处理高岭土对氮、磷的吸附均达到平衡状态。

2.2 吸附等温线

粘土矿物对水体中氮、磷的吸附性能常用 Freundlich 和 Langmuir 方程来描述。其表达式分别为

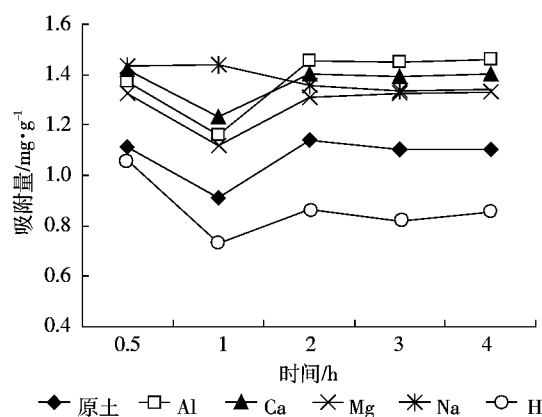


图 1 氨氮的吸附量随时间的变化

Figure 1 The changes of ammonia nitrogen adsorption with time

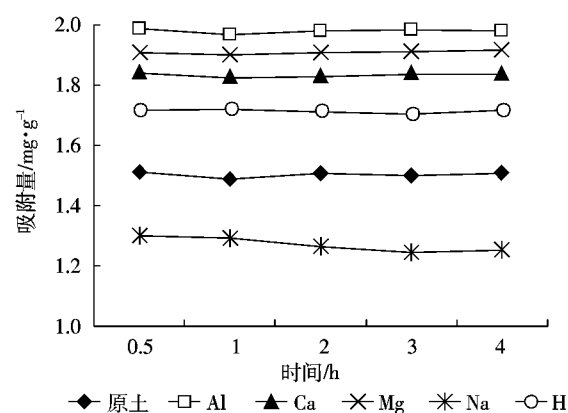


图 2 磷的吸附量随时间的变化

Figure 2 The changes of P adsorption with time

$$X = K_1 C^{1/n} \quad (1)$$

$$C/X = C/X_m + 1/K_2 X_m \quad (2)$$

式中: X 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; X_m 为 Langmuir 理论饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C 为吸附平衡时溶液浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_1 、 K_2 为系数, $1/n$ 表示吸附的非线性程度。根据等温吸附试验结果, 绘制等温吸附线, 相应的吸附等温方程参数见表 1、表 2。

对氨氮、磷等温吸附描述中 Langmuir 方程的相关系数要大于 Freundlich 方程, 这与赵桂瑜等的研究结果一致^[13-15]。在 Freundlich 模拟方程中, K 表示吸附能力, K 值越大, 吸附剂的吸附能力越强; n 值反映吸附剂的吸附强度, 其值大于 2, 表明吸附容易进行, 当其小于 0.5 时, 吸附很难进行。由表 1、表 2 可看出, 各处理高岭土对氨氮的吸附能力大小为 Al 处理 > Ca 处理 > 碱处理 > Mg 处理 > 原土 > 酸处理; 对磷的吸附能力大小为 Al 处理 > Mg 处理 > Ca 处理 > 酸处理 > 原土 > 碱处理。 n 值全部大于 0.5, 吸附氨氮时只有 Mg 处理、

Ca 处理 n 值在 0.5 与 2 之间,其余都大于 2,吸附磷时原土和 Ca 处理在 0.5 与 2 之间,但与 2 差距不大,其余也都大于 2,说明各处理对氨氮、磷的吸附较容易,且对磷的吸附能力更强。

由于 Langmuir 等温吸附曲线方程可描述溶液状态下固体表面等温吸附的全部过程,其参数 X_m 能很好地预测固体理论饱和吸附量,通过本研究中各处理高岭土对氨氮、磷等温吸附的 Langmuir 吸附方程拟合可看出,Mg 处理高岭土对氨氮的理论饱和吸附量最大,较原土高出 106.1%,其次为 Ca 处理、碱处理、Al 处理,原土和酸处理最低。Al 处理高岭土对磷的理论饱和吸附量最大,较原土高出 86.5%,其次为 Ca 处理、原土、酸处理,碱处理最低。由于溶液中固体表面吸附过程是包含吸热与放热的物理化学过程,Langmuir 等温吸附方程中 K_2 值是固体表面吸附溶质时与结合能有关的参数,因此,由 K_2 值的大小可看出,本研究中粘土矿物对溶液中氨氮、磷的吸附过程是一个吸热过程^[6],其中 Al 处理高岭土吸附磷时吸热最多,环境温度适当提高有利于其与磷的结合,提高其净化效率。此外, $K_2 \cdot X_m$ 可表示固液体系吸附溶质时的缓冲能力,从 $K_2 \cdot X_m$ 值可看出,Mg 处理高岭土对氨氮的吸附缓冲能力最强,Al 处理高岭土对磷的吸附缓冲能力最强。

表 1 氨氮吸附等温方程相关参数

Table 1 Isotherms parameters for ammonia nitrogen adsorption

	Freundlich 方程			Langmuir 方程			
	K_1	n	R^2	K_2	$X_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_2 \times X_m/\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
原土	0.23	2.48	0.892 8	0.34	0.98	0.33	0.997 9
Al	0.40	2.42	0.906 7	0.66	1.18	0.78	0.994 6
Ca	0.34	1.80	0.935 0	0.62	1.52	0.94	0.978 7
Mg	0.24	1.28	0.988 5	0.74	2.02	2.23	0.953 0
Na	0.33	2.02	0.906 3	0.52	1.25	0.65	0.979 1
H	0.18	2.03	0.937 0	0.15	0.83	0.12	0.965 2

表 2 磷吸附等温方程相关参数

Table 2 Isotherms parameters for phosphate adsorption

	Freundlich 方程			Langmuir 方程			
	K_1	n	R^2	K_2	$X_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_2 \times X_m/\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
原土	0.47	1.98	0.970 2	1.04	1.63	1.70	0.990 7
Al	2.03	3.10	0.985 1	50.20	3.04	152.61	0.995 8
Ca	0.98	1.90	0.993 0	4.66	2.30	10.72	0.988 2
Mg	1.30	2.30	0.946 4	9.62	2.04	19.62	0.996 9
Na	0.29	2.00	0.843 1	0.42	1.11	0.47	0.944 4
H	0.68	2.26	0.952 7	2.22	1.66	3.69	0.997 4

2.3 不同 pH 值对粘土矿物去除水体中氮、磷效果的影响

pH 对不同处理高岭土对氨氮的去除效果如图 3 所示,Al 处理、碱处理在 pH 值 4~7 时随着 pH 值的增加去除率增加,在 7~10 时基本保持不变。而其余处理大体为在 4~8.5 时随着 pH 值的增加去除率增加,大于 8.5 后则去除率迅速下降。

图 4 中除酸处理高岭土变化不大外,Al 处理、原土在 pH 值 4~7 之间去除率变化不大,pH 值大于 7 后开始下降,Mg 处理、Ca 处理、碱处理在 pH 值 4~8.5 之间去除率保持不变或增大,pH 值大于 8.5 后迅速降低。

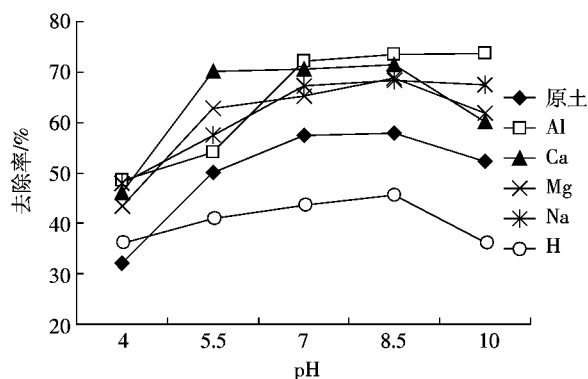


图 3 pH 对氨氮去除效果的影响

Figure 3 Effect of pH value on ammonia nitrogen removal

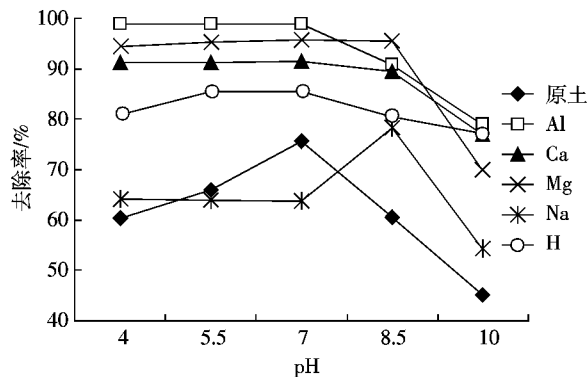


图 4 pH 对除磷效果的影响

Figure 4 Effect of pH value on phosphate removal

3 讨论

天然的粘土矿物拥有特殊的表面化学特性,使其具有阳离子交换能力,对有机无机化合物的吸附能力等^[7]。本研究中的高岭土,它的主要成分为高岭石,属于 1:1 型二八面体层状硅酸盐矿物,其空位与被 Al 离子充填的八面体形成一个歪扭的交边形格局,带负

电荷^[18]。其本身吸附离子能力有限,但经无机铝、镁、钙盐改性后其盐离子可取代高岭石格架中的 Si^{4+} 造成负电荷过剩,同时过量的盐离子可与高岭石表面的羟基 H^+ 置换。在氮磷废水溶液中因 NH_4^+ 的置换能力大于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 而发生置换后去除水体中的 NH_4^+ ,同时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 又可与 PO_4^{3-} 形成表面沉淀而除去 PO_4^{3-} 。同时将无机铝盐、镁盐与高岭石混合,可使高岭石表面形成水合铝、镁,含有水合铝、镁的高岭石对 PO_4^{3-} 具有良好吸附性能,使之吸附浓集于高岭石表面而达到除磷目的。

高岭土经酸、碱改性后,可获得平均孔径在4.0 nm左右的中孔材料,使表面积增加^[19],更有利于对氮、磷的吸附。酸改性在增加孔隙率,增大比表面积的同时也可使大量的Al、Si等活性点位暴露,增加了对 PO_4^{3-} 的吸附,但减少了对 NH_4^+ 吸附。本试验中酸处理高岭土降低了对 NH_4^+ 的去除,增加对 PO_4^{3-} 的吸附的结论与于华勇等^[20-21]对蛭石、粉煤灰的研究结果一致。

pH对吸附效果的影响,与发生在溶液中和粘土表面的离子的结合效应有关^[22]。酸性条件下,溶液中 H^+ 浓度越高, H^+ 和 NH_4^+ 会发生竞争吸附,而且 H^+ 直径(0.24 nm)比 NH_4^+ (0.286 nm)小^[23],更容易发生阳离子交换,而使各处理高岭土对 NH_4^+ 去除率降低。随着pH增大, NH_4^+ 的浓度大于 H^+ ,此时主要吸附 NH_4^+ ;同时,随着pH增大,粘土矿物表面的负电荷数增多,更容易吸附 NH_4^+ ;但pH增大到一定值后,因部分 NH_4^+ 与 OH^- 反应生成 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 不易被带负电荷的高岭土吸附,而使其去除率开始下降,此结果与聂锦旭等的研究结果一致^[24]。

高岭土对水体中磷的吸附受pH值影响其原因是多方面的,pH值大小直接影响高岭土表面的孔隙结构及化学特性,还会影响水体中磷的存在状态。这些均对磷的吸附产生影响。本试验中pH值4~8.5时对磷的去除均高,但pH值大于8.5后,各处理高岭土表面因 OH^- 的大量存在而带负电荷,而溶液中含磷化合物此时主要以 PO_4^{3-} 状态存在,二者均带负电荷有排斥作用^[25],所以磷的去除效率下降。

4 结论

(1) 各处理高岭土对水体氮磷吸附速率均较快,在2 h内均能达到吸附平衡。

(2) 各处理高岭土对氨氮的吸附能力大小为Al处理>Ca处理>碱处理>Mg处理>原土>酸处理;对磷的则为Al处理>Mg处理>Ca处理>酸处理>原土>碱

处理,且各处理对磷的吸附较对氨氮更容易。

(3) 各处理高岭土对氨氮的理论饱和和吸附量顺序为Mg处理>Ca处理>碱处理>Al处理>原土>酸处理;对磷的为Al处理>Ca处理>Mg处理>酸处理>原土>碱处理。且Mg处理高岭土对氨氮的吸附缓冲能力最强,Al处理高岭土对磷的吸附缓冲能力最强。

(4) 各处理高岭土去除氨氮的适宜pH值为5.5~8.5,去除磷的适宜pH值为4.0~8.5。

参考文献:

- [1] 杨仁海, 石云兴, 严建华, 等. 非金属矿物吸附剂在水处理方面的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007, 1: 18-20.
YANG Ren-hai, SHI Yun-xing, YAN Jian-hua, et al. Research and application of non-metallic mineral adsorbents on water treatment [J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 2007, 1: 18-20.
- [2] 权新军, 金为群, 李艳, 等. 改性天然沸石处理富营养化公园湖水样的实验研究[J]. 非金属矿, 2002, 21(1): 48-49.
QUAN Xin-jun, JIN Wei-qun, LI Yan, et al. Experimental study on treatment eutrophic water in park lake by modified zeolite [J]. *Non-metallic Mines*, 2002, 21(1): 48-49.
- [3] 赵丹, 王曙光, 栾兆坤, 等. 改性斜发沸石吸附水中氨氮的研究[J]. 环境化学, 2003, 22(1): 59-63.
ZHAO Dan, WANG Shu-guang, LUAN Zhao-kun, et al. Study on the ammonia removal from water using remodeled clinoptilolite [J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(1): 59-63.
- [4] 惠天凯, 裘祖楠, 汪学才, 等. 改性凹凸棒土对水溶液中苯的吸附研究[J]. 上海环境科学, 2000, 19(7): 317-318, 332.
HUI Tian-kai, QIU Zu-nan, WANG Xue-cai, et al. Study on adsorption of benzene on modified attapulgite [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2000, 19(7): 317-318, 332.
- [5] 吴平霄. 改性插层蛭石对有机污染物苯酚和氯苯的吸附特征研究[J]. 矿物学报, 2003, 3(1): 17-22.
WU Ping-xiao. Study on the characteristic of organic intercalated vermiculite to adsorb toxic environmental contamination: phenol and chlorobenzene [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2003, 23(1): 17-22.
- [6] 李宝智, 王文利. 煤系煅烧高岭土表面改性及在分子制品中的应用[J]. 非金属矿, 2005, 28(增): 49-51.
LI Bao-zhi, WANG Wen-li. Surface modification of calcined coal kaolinite and application in high molecule products [J]. *Non-metallic Mines*, 2005, 28(suppl): 49-51.
- [7] 张兴法. 酸浸高岭土制备PAC时连续搅拌反应器容积计算[J]. 非金属矿, 2005, 28(03): 47-48.
ZHANG Xing-fa. Calculation of the continuous-stirring reactor volume for preparing of PAC from Kaoline via acid-leaching approach [J]. *Non-metallic Mines*, 2005, 28(03): 47-48.
- [8] Oehme J S. Toxicity of the Heavy Metals in Environment [M]. New York: Dekker Incorporation, 1978: 199-260.
- [9] 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, 2002.

- State Environmental Protection Agency. Water and waste water monitoring methods[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [10] 段金明, 林建清, 方宏达, 等. 改性沸石同步深度脱氮除磷的实验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5): 829-833.
DUAN Jin-ming, LIN Jian-qing, FANG Hong-da, et al. Experimental study on simultaneous removal of ammonium and phosphate in treated waste water by modified zeolite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(5): 829-833.
- [11] 周明达, 张 晖, 邵 凯, 等. 改性沸石处理含磷废水的实验研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(2): 137-138.
ZHOU Ming-da, ZHANG Hui, SHAO Kai, et al. Experiment study on removal phosphorus from waste water by modified zeolite[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2005, 27(2): 137-138.
- [12] Emma L Cooney, Nicholas A. Booker. Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. II. Pilot-Scale study using continuous packed column process[J]. *Separation Science and Technology*, 1999, 34(14): 2741-2760.
- [13] 赵桂瑜, 周 琪. 沸石吸附去除污水中磷的研究[J]. 水处理技术, 2007, 33(2): 34-37.
ZHAO Gui-yu, ZHOU Qi. Adsorption of phosphorus from waste water onto zeolite[J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, 33(2): 34-37.
- [14] 袁东海, 景丽洁, 高士祥, 等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. 环境科学, 2005, 26(1): 51-55.
YUAN Dong-hai, JING Li-jie, GAO Shi-xiang, et al. Analysis on the removal efficiency of phosphorus in some substrates used in constructed wetland systems[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(1): 51-55.
- [15] Zhu T, Jenssen P D, Maehlum T, et al. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates(LWA): Potential filter media in treatment wetlands [J]. *Water Sci Technol*, 1997, 35 (5): 103-108.
- [16] 袁东海, 高士祥, 景丽洁, 等. 几种粘土矿物和粘土对溶液中磷的吸附效果[J]. 农村生态环境, 2004, 20(4): 1-5.
YUAN Dong-hai, GAO Shi-xiang, JING Li-jie, et al. Phosphorus adsorption of some clay minerals and soils[J]. *Rural Eco-environment*, 2004, 20(4): 1-5.
- [17] J Q JIANG, Z ZENG, P PEARCE. Preparation and use of modified clay coagulants for wastewater treatment[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, 158: 53-65.
- [18] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
LI Xue-yuan. The soil chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [19] 刘从华, 马燕青, 张忠东, 等. 酸碱改性高岭土性能的研究 II. 比表面积和孔结构[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(5): 30-34.
LIU Cong-hua, MA Yan-qing, ZHANG Zhong-dong, et al. Research on performance of acid and alkali modified kaolins II. Surface area and pore structure[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 1999, 30(5): 30-34.
- [20] 于华勇, 商 平, 何洪林. 改性蛭石对垃圾渗滤液中氮磷的吸附实验研究[J]. 水科学与工程, 2006, 5: 20-22.
YU Hua-yong, SHANG Ping, HE Hong-lin. Experiment research of adsorption of N, P from landfill leachate by vermiculite[J]. *Water Sciences and Engineering Technology*, 2006, 5: 20-22.
- [21] 杨林峰, 翟建平, 郑 波, 等. 酸改性粉煤灰去除污水中磷的试验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2006, 3: 18-20.
YANG Lin-feng, ZHAI Jian-ping, ZHENG Bo, et al. Experimental study on the removal of phosphate from wastewater with acid-modified fly ash[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2006, 3: 18-20.
- [22] S M Dal Bosco, R S Jimenez, C Vignado, et al. Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays[J]. *Adsorption*, 2006, 12: 133-146.
- [23] Ratanatamskul C, Chiemchaisri C, Yamamoto K. The use of a zeolite-iron column for residual ammonia and phosphorus removal in the effluent from a membrane process as an on-site all-scale domestic wastewater treatment[J]. *Water Sci Tech*, 1995, 31(9): 145-152.
- [24] 聂锦旭, 肖贤明, 刘立凡. 改性膨润土吸附废水中氨氮的试验研究[J]. 非金属矿, 2006, 19(1): 43-45.
NIE Jin-xu, XIAO Xian-ming, LIU Li-fan. Research on adsorption of ammonia nitrogen from water by modified bentonite [J]. *Non-metallic Mines*, 2006, 19(1): 43-45.
- [25] S Capasso, C Colella, E Coppola, et al. Removal of humic substances from water by means of calcium-ion-enriched natural zeolites[J]. *Water Environment Research*, 2007, 79(3): 305-309.