



六偏磷酸钠改性沸石处理矿井水中氨氮

章丽萍 虎翔 王伟伟 雷文波 李蕙彤 孙华冉 战永祺 连泽谕

引用本文:

章丽萍, 虎翔, 王伟伟, 等. 六偏磷酸钠改性沸石处理矿井水中氨氮[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(12): 362–372.

ZHANG Liping, HU Xiang, WANG Weiwei. Treatment of mine water containing ammonia nitrogen by sodium hexametaphosphate modified zeolite[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(12): 362–372.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1567>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

吸附法去除矿井水中F⁻研究进展

Research progress in the removal of fluoride ions from mine water by adsorption method

煤炭科学技术. 2023, 51(5): 269–283 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1835>

一步固相反应制备铝改性活性炭对矿井水中氟化物的超快去除

Ultrafast uptake of fluoride from coal mining water by aluminum modified activated carbon prepared through one-step solid phase reaction

煤炭科学技术. 2023, 51(S1): 461–469 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-2076>

改性褐煤对酸性矿山废水中Fe²⁺、Mn²⁺的吸附特性研究

Study on adsorption characteristics of modified lignite for Fe²⁺, Mn²⁺ in acid mine drainage

煤炭科学技术. 2022, 50(11): 243–250 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/4f9ae10b-b58d-43fb-8df8-e021a1c7ee26>

改性褐煤吸附酸性矿山废水中Cu²⁺、Zn²⁺的试验研究

Experimental study on adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ in acid mine wastewater by modified lignite

煤炭科学技术. 2022, 50(3): 301–307 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/a9f3d277-dd57-4216-9310-910c73370981>

含氟矿井水混凝吸附联合除氟技术工业化应用研究

Research on industrial application of coagulation and adsorption combined with fluorine removal technology in fluorine-containing mine water

煤炭科学技术. 2020, 48(9): 166–172 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/4d59b58d-79a9-4fee-b964-41ccf5d379e3>

低温液氮作用下煤体瓦斯吸附特性试验研究

Experimental study on coal gas adsorption characteristics under action of low temperature liquid nitrogen

煤炭科学技术. 2020, 48(10) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/5a4870dd-10ef-4bf7-8e8d-a213c21ac26a>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

章丽萍, 虎翔, 王伟伟, 等. 六偏磷酸钠改性沸石处理矿井水中氨氮[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(12): 362–372.
ZHANG Liping, HU Xiang, WANG Weiwei, *et al.* Treatment of mine water containing ammonia nitrogen by sodium hexametaphosphate modified zeolite[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(12): 362–372.

六偏磷酸钠改性沸石处理矿井水中氨氮

章丽萍, 虎翔, 王伟伟, 雷文波, 李蕙彤, 孙华冉, 战永祺, 连泽渝
(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:我国部分矿区矿井水中氨氮(NH_4^+-N)存在超标问题,且去除矿井水中的 NH_4^+-N 要求越来越高,为了实现矿井水中 NH_4^+-N 的高效去除,对天然沸石(NZ)进行六偏磷酸钠(SHMP)浸渍改性,增强其对矿井水中 NH_4^+-N 的去除效果。结果表明:天然沸石经过 0.1 mol/L SHMP 溶液浸渍 3 h 制备出了六偏磷酸钠改性沸石(SHMP-NZ),在初始 NH_4^+-N 质量浓度 5 mg/L、投加量 2 g/L 的条件下振荡吸附 2 h 后 NH_4^+-N 去除率可达到 95.7%,相较于未改性天然沸石提高了 39.9%。扫描电镜和比表面积测定显示改性后沸石孔隙变大,表面变得光滑松散,比表面积增加,微孔体积减小,介孔、大孔和平均孔径增加。X 射线衍射和傅里叶红外光谱分析表明改性后沸石的基本骨架无明显变化。弱酸性或中性环境有利于 SHMP-NZ 吸附去除水中的 NH_4^+-N ,共存阳离子的影响由大到小排序为 $\text{K}^+>\text{Na}^+>\text{Ca}^{2+}>\text{Mg}^{2+}$ 。拟一级动力学、拟二级动力学和 Elovich 动力学非线性拟合表明,天然沸石和 SHMP-NZ 吸附 NH_4^+-N 更加符合拟二级动力学模型,对 NH_4^+-N 的吸附属于化学吸附(离子交换)过程,颗粒内扩散模型表明 2 种材料对 NH_4^+-N 的吸附涉及外扩散、内扩散和反应平衡 3 个阶段;Freundlich 等温线模型表明,SHMP-NZ 较天然沸石更易于吸附 NH_4^+-N ,Langmuir 等温线模型可以较好地描述天然沸石及 SHMP-NZ 吸附 NH_4^+-N 的过程,相关系数 R^2 分别为 0.963 6 和 0.982 8,SHMP-NZ 最大 NH_4^+-N 吸附量为 11.03 mg/g,较天然沸石提升了 88.23%;吸附热力学表明各试验温度下吉布斯自由能变(ΔG)均小于 0,焓变(ΔH)和熵变(ΔS)大于 0,是一个熵增反应,有利于 NH_4^+-N 的去除。SHMP-NZ 吸附-解吸循环 5 次后,对 NH_4^+-N 的去除效率仍有 89.7%。实际矿井水中低浓度 NH_4^+-N 的处理,改性沸石在投加量 1 g/L,25 °C 条件下振荡吸附 1 h 后,出水满足《地表水环境质量标准》Ⅲ类水质中氨氮的要求。

关键词: 矿井水;低浓度;氨氮;六偏磷酸钠;改性沸石;吸附

中图分类号: TQ53; TK114 文献标志码: A 文章编号: 0253-2336(2024)12-0362-11

Treatment of mine water containing ammonia nitrogen by sodium hexametaphosphate modified zeolite

ZHANG Liping, HU Xiang, WANG Weiwei, LEI Wenbo, LI Huitong, SUN Huaran, ZHAN Yongqi, LIAN Zeyu
(School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The ammonium nitrogen (NH_4^+-N) exceeding standard in mine waters is a widespread issue in certain mining regions of our country. As the demand for its removal escalates, a strategy involving the modification of natural zeolite (NZ) with sodium hexametaphosphate (SHMP) immersion was employed to enhance its removal efficiency. The results demonstrated that after 3 h of immersion in a 0.1 mol/L SHMP solution, SHMP-modified zeolite (SHMP-NZ) was prepared. Under conditions with an initial NH_4^+-N concentration of 5 mg/L and a dosage of 2 g/L, an oscillatory adsorption of 2 h led to a NH_4^+-N removal efficiency of 95.7%, representing a 39.9% enhancement compared to the unmodified natural zeolite. Scanning electron microscopy and surface area measurements revealed that upon modification, the zeolite exhibited enlarged pores, a smoother and more loosely structured surface, increased specific surface area, de-

收稿日期: 2023-10-30 策划编辑: 黄小雨 责任编辑: 刘雅清 DOI: 10.12438/cst.2023-1567

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52474161); 黄河流域生态保护和高质量发展联合研究(第一期)资助项目(2022-YRUC-01-0203)

作者简介: 章丽萍(1977—),女,江西新余人,副教授,博士。E-mail: haozimei77@163.com

creased micropore volume, and an augmentation in mesopore, macropore, and average pore diameter. Analyses using X-ray diffraction and Fourier-transform infrared spectroscopy indicated no significant alteration in the fundamental framework of the modified zeolite. The adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ by SHMP-NZ was optimal under weakly acidic or neutral conditions. The impact of coexisting cations on the adsorption followed the order $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich kinetic nonlinear fitting suggested that both natural zeolite and SHMP-NZ adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ is better aligned with the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption process was identified as chemisorption (ion exchange), and particle inner diffusion models revealed that the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption by both materials involves three stages: external diffusion, internal diffusion, and reaction equilibrium. The Freundlich isotherm model revealed that SHMP-NZ is more conducive to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption compared to NZ. The Langmuir isotherm model aptly described the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption process by both natural zeolite and SHMP-NZ, with correlation coefficients R^2 being 0.963 6 and 0.982 8, respectively. The maximum $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption capacity of SHMP-NZ was 11.03 mg/g, an 88.23% improvement compared to NZ. Adsorption thermodynamics showed that the Gibbs free energy (ΔG) values at each test temperature were less than 0, while the enthalpy change (ΔH) and entropy change (ΔS) were greater than 0. This indicates that the adsorption process is constituting an entropy-increasing reaction which is favorable for the removal of $\text{NH}_4^+\text{-N}$. After five regenerations, SHMP-NZ still maintains an ammonia nitrogen removal efficiency of 89.7%. Research on treating low-concentration ammonia nitrogen in actual mine water with SHMP-NZ shows that after 1 h of oscillating adsorption at a dosage of 1 g/L and at 25 °C, the effluent meets the ammonia nitrogen requirements of category III as per the environmental quality standards for surface water.

Key words: mine water; low concentration; ammonia nitrogen; sodium hexametaphosphate; modified zeolite; adsorption

0 引 言

煤炭的开采及生产过程中产生大量的矿井涌水, 外排、渗漏会造成地表水和地下水污染以及矿区生态破坏等问题, 解决矿井水污染问题最有效的路径就是加强矿井水的处理与利用^[1-2]。矿井水处理排放标准由早期的 GB 20426—2006《煤炭工业污染物排放标准》逐步提高, 现要求黄河流域的陕西、内蒙古和山西等地煤炭主产区达到 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》Ⅲ类水质要求及以上^[3]。我国北方部分矿区矿井水中氨氮的质量浓度为 1.58 ~ 4.05 mg/L, 超过了外排标准中氨氮 ≤ 1 mg/L 的限值要求^[4]。矿井水中的氨氮主要来自 3 方面: ① 地下水中氨氮含量较高的本底^[5], ② 煤炭井下生产过程中使用的乳化液、抑降尘剂、注浆和凝胶材料等^[6], ③ 含氨氮污染地表水侧向补给^[7]。以鄂尔多斯某煤矿为例, 矿井水中氨氮的质量浓度为 1.15 ~ 2.69 mg/L, 经过混凝-沉淀-过滤常规处理后, 对氨氮无明显去除效果, 最后利用阳离子交换树脂或除氨氮专性树脂处理至达标, 但矿井水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的质量浓度远大于氨氮, 严重降低了氨氮的吸附量, 树脂再生度较低, 且再生产生的废液存在二次污染问题, 增加了工程投资和运行维护的费用。

沸石是一种环境良好的多孔硅铝酸盐天然矿物, 由 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体单元交错排列形成三维框架结构, 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的离子选择性高^[8]。未改性的天然沸石吸附效率和容量通常较低, 可以通过物理或化学方法改性得以改善。焙烧或微波等物理改性

可以增加比表面积和孔径以提高吸附能力^[9]。化学改性主要以钠盐为主, 改变沸石活性位点的可交换离子和表面形貌从而提高吸附能力。王群等^[10]采用“超声+NaCl”对天然沸石进行改性, 结果表明在氨氮质量浓度为 10 mg/L、改性沸石投加量为 2.5 g/L 的条件下, 对氨氮的去除率可达到 90.06%。杨炳飞等^[11]将天然斜发沸石经 1.0 mol/L NaOH 溶液预处理 2 h, 再经 2.0 mol/L NaCl 溶液处理 2 h 及 400 °C 焙烧 0.5 h 后, 氨氮去除率从 54.4% 提高到 98.3%。采用物理和化学复合改性的方式效果较好, 优于单一改性, 但复合改性存在改性方法繁琐、耗能大和改性剂浓度高等缺点, 限制了其实际应用^[12]。

近年来有机钠盐金属螯合剂改性沸石去除水中的氨氮效果较好。林海等^[13]用 0.05 mol/L 柠檬酸钠改性沸石处理水中的氨氮, 去除率高达 98.14%, 较原沸石提高了 37.46%。张涛等^[14]发现 0.2 mol/L EDTA 改性沸石比 0.4 mol/L NaCl 改性沸石除氨效率提高了 27.60%。分析认为二者改性剂均为有机金属螯合剂, 改性的过程中能减少钙镁等金属离子的干扰, 使活性位点被 Na^+ 大量占据, 进而提升沸石对氨氮的吸附效率和容量。六偏磷酸钠 (SHMP) 是一种含有 Na^+ 的无机金属螯合剂, 它由 P-O-P 主链组成, 在水中水解生成聚磷酸盐和磷酸盐等一系列水解物质可以和水分子建立牢固的氢键网络, 对钙、镁和铁等金属离子具有良好的螯合能力^[15-17]。但目前研究尚未报道 SHMP 改性沸石去除水中氨氮的研究。

基于此, 研究利用六偏磷酸钠溶液浸渍改性天然沸石用于处理矿井水中的低质量浓度氨氮, 通过

SEM、BET、XRD 和 FT-IR 来表征沸石改性前后形貌特征、理化性质,通过静态吸附试验探究投加量、初始氨氮质量浓度、初始 pH 和共存离子对吸附氨氮的影响,通过吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学分析吸附机理,最后对吸附剂的再生重复利用性、总磷浸出量和实际矿井水中氨氮的去除了进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用天然沸石产自河南锦源环保科技有限公司,种类为斜发沸石,粒度为 0.074 ~ 0.010 mm,外观为黄白色细小颗粒。天然沸石用去离子水洗去表面灰尘及杂质,放入电热鼓风恒温干燥箱中,70 °C 下烘干 2 h,冷却后置于干燥皿中备用。试验过程中所用的化学试剂均为分析纯,试验用水均为去离子水。表 1 为天然沸石的主要化学成分,含量最多的是 SiO₂、Al₂O₃,其次为 K₂O、CaO、MgO 和 Fe₂O₃。

表 1 天然沸石的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of nature clinoptilolite

| 主要成分 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | MgO | K ₂ O |
|------|------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|------------------|
| 含量/% | 68.9 | 12.0 | 2.8 | 0.9 | 2.5 | 3.6 |

1.2 SHMP-NZ 的制备

在 150 mL 锥形瓶中配置 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的六偏磷酸钠(SHMP, (NaPO₃)₆)溶液,投入 5 g 天然沸石,在水浴恒温振荡器中于 200 r/min 的振荡速率下振荡 3 h,之后离心收集材料并用去离子水洗涤多次,直到上清液电导率 < 20 μS/cm,最后置于 70 °C 烘箱中干燥 2 h,即可制得 SHMP-NZ。

1.3 材料的表征

使用捷克 TESCAN MIRA LMS 型场发射扫描电镜(SEM)观察材料表面形貌,日本 Rigaku SmartLab SE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析材料物相组成,日本岛津 IRTracer-100 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定改性沸石前后分子基团变化,美国康塔 Autosorb-iQ 型全自动比表面和孔径分布分析仪测定材料的氮气吸脱附等温线及孔径分布。

1.4 改性沸石的静态吸附试验

1.4.1 静态吸附试验

试验水样为人工配水, NH₄⁺-N 的质量浓度为 5 mg/L。将 100 mL 水样加入 150 mL 锥形瓶中,用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节 pH 为 7.0(探究 pH 影响时,调节水样的初始 pH 为 4.0 ~ 10.0),然后加入 0.2 g 改性沸石,之后在水浴恒温振荡器中于

200 r/min 速率下振荡 2 h,最后取适量水样经 0.45 μm 滤膜过滤,利用纳氏试剂分光光度法检测 NH₄⁺-N 质量浓度。总磷的质量浓度采用钼酸铵分光光度法进行测定。

1.4.2 影响因素探究

投加量分别控制为 0.5、1、1.5、2、3、4、5 g/L;水样初始 pH 用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 分别调节至 4.0、5.0、6.0、6.5、7.0、8.0、9.0、10.0; pH 漂移法测定零电荷点(pH_{ZPC}):取 0.1 g 沸石在 50 mL 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中,分别调节 pH 为 2.0 ~ 10.0,在水浴恒温振荡器中以 200 r/min 振荡 24 h,温度为 25 °C ± 1 °C,用 pH 计测量最终 pH,确定 pH_{ZPC} 为样品加入后不引起 pH 变化的 pH (ΔpH = pH_i - pH_f = 0)^[18]。探究单种类阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺)对去除 NH₄⁺-N 的影响,单种类阳离子质量浓度分别为 0、10、20、50、100、200 和 400 mg/L。

1.4.3 吸附动力学

向含有 100 mL 质量浓度为 5 mg/L NH₄⁺-N 水样的锥形瓶中投加 0.1 g 的天然沸石或 SHMP-NZ,在 25 °C 条件下,于 200 r/min 振荡速率的水浴恒温振荡器中振荡 5、10、15、30、60、90、120、180、240、480、720、960、1 200 和 1 440 min,相应时间点取适量水样经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 NH₄⁺-N 含量,采用拟一级动力学、拟二级动力学、Elovich 动力学和颗粒内扩散模型进行拟合,表达式分别为式(1)一式(4)。

$$q_t = q_c(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{q_c^2 k_2 t}{1 + q_c k_2 t} \quad (2)$$

$$q_t = \beta \ln(\alpha \beta t) \quad (3)$$

$$q_t = K_D t^{\frac{1}{2}} + C \quad (4)$$

式中: t 为反应时间, min; q_t 为 t 时刻的吸附容量, mg/g; q_c 为平衡吸附容量, mg/g; k_1 为拟一级动力学模型常数, min⁻¹; k_2 为拟二级动力学模型常数, min⁻¹; α 为初始吸附速率常数, mg/(g · min); β 为与吸附剂表面覆盖程度及化学吸附活化能有关的参数, mg/(g · min); K_D 为颗粒内扩散速率常数, g/(mg · min^{1/2}); C 为边界层厚度作用的大小。

1.4.4 吸附等温线

在锥形瓶中分别配置 100 mL 质量浓度分别为 1、2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、30、40、50、80、100 mg/L 的 NH₄⁺-N 水样,分别向锥形瓶中投加 0.1 g 的天然沸石或 SHMP-NZ,在 25 °C 条件下,于

200 r/min 振荡速率的水浴恒温振荡器中振荡 24 h, 最后取适量水样经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量, 采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型进行拟合, 表达式分别为式 (5) 和式 (6)。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

式中: q_e 为目标污染物的平衡吸附容量, mg/g ; C_e 为平衡质量浓度, mg/L ; K_L 为吸附平衡常数, 与单位质量吸附剂表面位点数量有关, L/mg ; q_m 为饱和吸附容量, mg/g ; K_F 为与吸附量有关的常数, $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$; n 为与吸附强度有关的参数, 一般认为 $1/n$ 为吸附质与吸附剂的亲和力系数, $0 < 1/n < 1$ 时, 吸附易于进行; 当 $1/n = 1$ 时, 吸附是均匀的, 吸附没有相互作用; 当 $1/n > 1$ 时, 吸附不易进行。

1.4.5 吸附热力学

向含有 100 mL 质量浓度为 5 mg/L 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 水样的锥形瓶中投加 0.1 g 的 SHMP-NZ, 分别在 25、30、35 和 40 $^\circ\text{C}$ 条件下, 于 200 r/min 振荡速率的水浴恒温振荡器中振荡 24 h 后, 取适量水样经 0.45 μm 滤膜过滤后测定 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量, 根据试验结果, 按照式 (7) 一式 (10) 计算 K_d , 并绘制 $\ln K_d$ 与 $1/T$ 关系曲线, 根据斜率和截距分别得出 ΔH 和 ΔS , 并求出 ΔG 。

$$K_d = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \frac{V}{M} \quad (7)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (10)$$

式中: K_d 为平衡吸附分布系数; C_0 为初始污染物质量浓度, mg/L ; C_t 为反应 t 时刻污染物质量浓度, mg/L ; ΔH 为标准吸附焓变, kJ/mol ; ΔS 为标准吸附熵变, kJ/mol ; ΔG 为标准吸附自由能变, kJ/mol ; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K ; V 为溶液体积, L ; M 为吸附材料用量, g 。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征分析

从图 1a 可以看出天然沸石具有多孔结构, 表面沟壑纵横, 粗糙不均匀, 且存在较多紧密堆积的不规则颗粒杂质, 孔道细小。SHMP-NZ 的 SEM 如图 1b 所示, 经过 SHMP 改性后孔道明显变大, 不规则孔道变多, 表面变得光滑平整、松散。

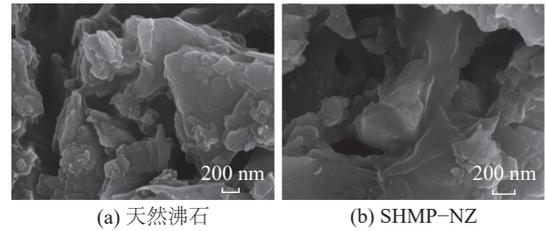


图 1 扫描电镜图

Fig.1 SEM

天然沸石和 SHMP-NZ 的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布如图 2 所示。氮气吸附-脱附等温线在中压段形成吸附回滞环, 二者均表现出 H_3 型吸附回滞环的 IV 型等温线, 表示它们具有狭缝状介孔结构^[19-20]。SHMP-NZ 的吸附回滞环始于 0.40 的相对压力, 低于天然沸石 (0.44) 的相对压力, 说明二者与氮有较强的作用力, 且 SHMP-NZ 与氮的作用力强于天然沸石。孔径分布图中二者的孔分布峰大都分布在 2~40 nm, 说明材料的孔类型以介孔 (2~50 nm) 为主, 而且天然沸石经过 SHMP 改性后, 介孔 (2~50 nm) 和大孔 (>50 nm) 的孔径分布具有更宽的峰, 孔隙体积增量变大, 表明 SHMP-NZ 孔径较天然沸石增加。由表 2 可知, 经过 SHMP 改性后, 沸石的比表面由 $19.427 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $19.615 \text{ m}^2/\text{g}$, 同时微孔 (<2 nm) 体积减小、介孔和大孔体积增加, 平均孔径由 8.02 nm 增加至 8.52 nm。

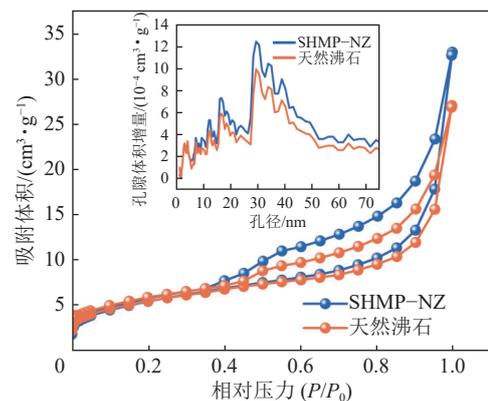


图 2 氮气吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig.2 Analysis of nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution

天然沸石和 SHMP-NZ 的 XRD 分析如图 3 所示, 2 种材料均在 2θ 为 11.08° 、 13.34° 、 19.56° 、 22.22° 、 25.58° 、 26.56° 、 27.58° 、 29.88° 、 30.72° 等出现较强的衍射峰, 主要矿物成分包括丝光沸石、钾长石、伊利石和斜发沸石。经过 SHMP 改性后, 仍保留了所研究天然沸石的基础结构。

表2 样品的比表面积、孔体积和平均孔径

Table 2 Specific surface area, pore volume, and average pore size of samples

| 材料 | 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 总孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 微孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 介孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 大孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 平均孔径/nm |
|---------|---|--|--|--|--|---------|
| 天然沸石 | 19.427 | 0.037 | 0.001 4 | 0.031 5 | 0.003 8 | 8.02 |
| SHMP-NZ | 19.615 | 0.044 | 0.000 6 | 0.038 6 | 0.004 8 | 8.52 |

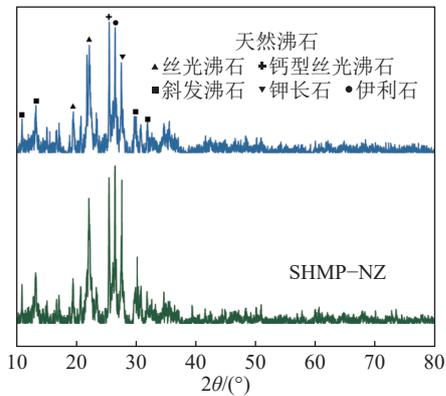


图3 天然沸石和SHMP-NZ的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of natural zeolite and SHMP-NZ

天然沸石和SHMP-NZ的傅里叶红外光谱分析如图4所示,约 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处归于—OH伸缩振动吸收, $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处为结合水中—OH的弯曲振动,说明两者均为亲水材料,对 NH_4^+ -N去除有积极作用^[21]。对于天然沸石和改性沸石,在 $3\,624$ 和 $1\,200 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的波段归因于内部四面体Si—O(Si)和Si—O(Al)伸缩振动,其中 $1\,043\text{ cm}^{-1}$ 对应于沸石骨架不对称Si—O—(Al)的反对称伸缩振动^[22], 723 、 678 和 833 cm^{-1} 属于硅氧四面体中Si—O(Si)和Si—O(Al)的内部拉伸振动^[23-24]。经过SHMP改性前后红外吸收基本一致,说明沸石的基本骨架无明显变化。

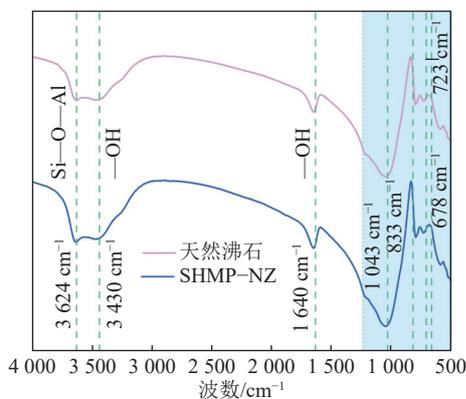


图4 天然沸石和SHMP-NZ的FT-IR分析

Fig.4 FT-IR analysis of natural zeolite and SHMP-NZ

2.2 静态吸附影响因素探究

2.2.1 投加量的影响

如图5所示,随着SHMP-NZ投加量的增加,对

NH_4^+ -N的去除效果越好。投加量从 0.5 g/L 增加至 1 g/L 时, NH_4^+ -N的去除率从 59.6% 提升至 78.4% ,出水质量浓度从 2.02 mg/L 降低至 1.08 mg/L ;投加量为 1.5 g/L 时, NH_4^+ -N出水质量浓度为 0.42 mg/L ,满足出水要求;投加量从 2 g/L 增加到 5 g/L 后, NH_4^+ -N的去除率缓慢地从 96.2% 提升至 98.6% ,出水质量浓度从 0.19 mg/L 降低至 0.07 mg/L ,由此说明投加量越多,SHMP-NZ表面和孔道的活性位点与水中的 NH_4^+ -N接触的越频繁,有利于吸附过程的进行。

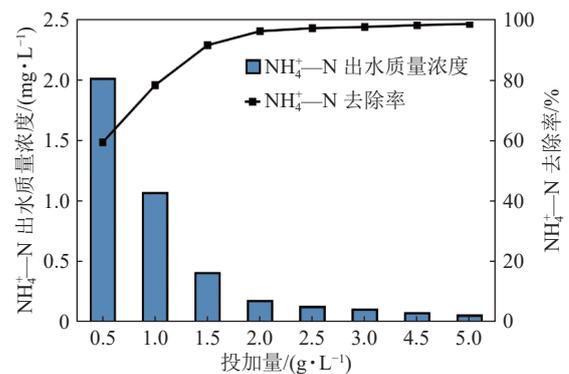


图5 投加量的影响

Fig.5 Influence of dosage

2.2.2 初始氨氮质量浓度的影响

图6显示了不同 NH_4^+ -N初始质量浓度对去除率和吸附容量的影响,当初始 NH_4^+ -N质量浓度在 $3 \sim 15\text{ mg/L}$,随着初始质量浓度的升高,SHMP-NZ对 NH_4^+ -N的去除率从 96.4% 降至 60.7% ,同时吸附量从 1.45 mg/g 增加至 4.55 mg/g 。 NH_4^+ -N去除率下降是因为吸附剂活性位点有限,随着吸附过程的进行,活性位点逐渐饱和,对吸附产生了限制作用;吸附容量的增加是质量浓度梯度产生的驱动力导致的, NH_4^+ -N的质量浓度越高, NH_4^+ -N与沸石之间静电相互作用越强,故 NH_4^+ -N的质量浓度在一定范围内增加时,SHMP-NZ对 NH_4^+ -N的吸附量呈现正相关趋势。

2.2.3 pH的影响

吸附剂和吸附离子之间的静电相互作用强烈依赖于pH^[25],如图7a所示,当水样pH从 4.0 升高至 6.5 的过程中,SHMP-NZ对 NH_4^+ -N的去除效果明

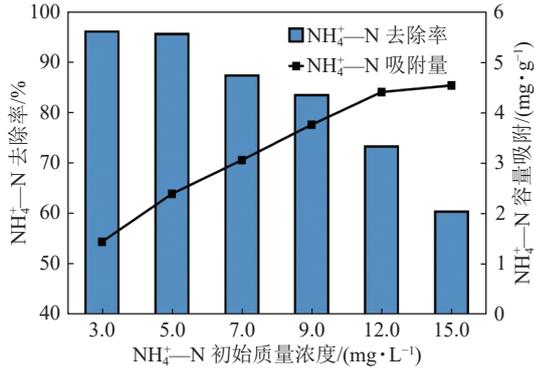


图6 氨氮初始质量浓度的影响

Fig.6 Influence of initial concentration of ammonia nitrogen

显增加, pH 为 6.5 时, NH₄⁺-N 的去除效果最好, 出水质量浓度和去除率分别为 0.19 mg/L 和 96.2%; pH 在 6~8, NH₄⁺-N 的出水质量浓度满足《地表水环境质量标准》GB 3838—2002 Ⅲ类水质要求, 当 pH 从 8.0 升高至 10.0 的过程中, 出水质量浓度缓慢增加, 表明弱酸性或中性环境有利于吸附去除水中的 NH₄⁺-N。分析原因: 不考虑温度的影响下, 氨氮在水中存在着离子态和分子态 2 种形式, 具体的影响关系由式(11)一式(13)表示^[26]。氨氮的 pK_a(酸解离常数的负对数)为 9.26, 在 pH < pK_a 时, 溶液中主要以 NH₄⁺ 的形式存在, 当 pH < 6.0 时, NH₄⁺ 在水中的分配系数超过 99.9%, 但 NH₄⁺-N 的初始浓度较低 (约 3.57×10⁻⁴ mol/L), 且在低 pH 时与占据优势的 H⁺ 存在竞争吸附关系; pH 在 6~8, NH₄⁺ 形式大量存在, 所以对 NH₄⁺-N 的去除有着较高的水平; 当 pH 超过 8 以后, NH₄⁺-N 逐渐以自由氨分子(Free Ammonia, FA)的形式存在, 所以对 NH₄⁺-N 的去除率逐渐降低^[10, 21]。

$$[\text{NH}_3\text{-N}]/[\text{TAN}] = 10^{\text{pH}} / (10^{\text{pH}} + e^{6.344/(273+T)}) \quad (11)$$

$$[\text{NH}_4^+\text{-N}]/[\text{TAN}] = e^{6.344/(273+T)} / (10^{\text{pH}} + e^{6.344/(273+T)}) \quad (12)$$

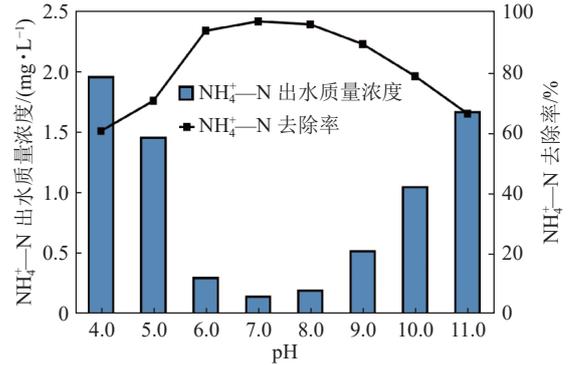
$$[\text{TAN}] = [\text{NH}_3\text{-N}] + [\text{NH}_4^+\text{-N}] \quad (13)$$

式中: TAN(Total Ammonia Nitrogen)指总氨氮, 包括游离氨(NH₃)和铵离子(NH₄⁺)的总和。

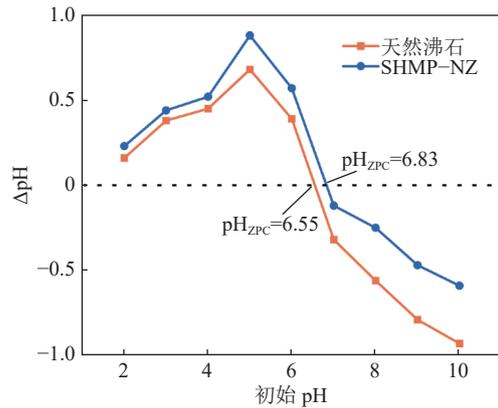
通过 pH 漂移法测定了 3 种材料的零电荷点 (pH_{ZPC}), 如图 7b 所示, 天然沸石 pH_{ZPC} = 6.55, SHMP-NZ 的 pH_{ZPC} = 6.83, 表明经过 SHMP 改性后, Na⁺ 中和了沸石表面负电荷, 导致 pH_{ZPC} 较天然沸石提高。

2.2.4 共存离子的影响

图 8 展示了共存离子对 NH₄⁺-N 的影响, 共存阳离子的影响由大到小排序为 K⁺>Na⁺>Ca²⁺>



(a) 水样初始 pH 对 NH₄⁺-N 的影响



(b) 天然沸石和 SHMP-NZ 的 pH_{ZPC}

图7 水样初始 pH 对 NH₄⁺-N 的影响及天然沸石和 SHMP-NZ 的 pH_{ZPC}

Fig.7 The effect of initial pH on NH₄⁺-N in water samples and the pH_{ZPC} of natural zeolite and SHMP-NZ

Mg²⁺, 天然沸石离子交换选择性的顺序为 K⁺>NH₄⁺>Na⁺>Ca²⁺>Mg²⁺^[27], K⁺ 相较于 NH₄⁺ 更容易被沸石吸附, 在电负性方面, K⁺(0.8) < Na⁺(0.9) < Ca²⁺(1.0) < Mg²⁺(1.2), K⁺ 的正电荷最强, 其相应的阳离子半径 K⁺(0.103 nm) > NH₄⁺(0.102 nm) > Ca²⁺(0.099 nm) > Na⁺(0.095 nm) > Mg²⁺(0.065 nm), K⁺ 有较高的正电荷和较大的离子半径, 对 NH₄⁺-N 的去除影响最大。当 K⁺ 质量浓度从 20 mg/L 升高至

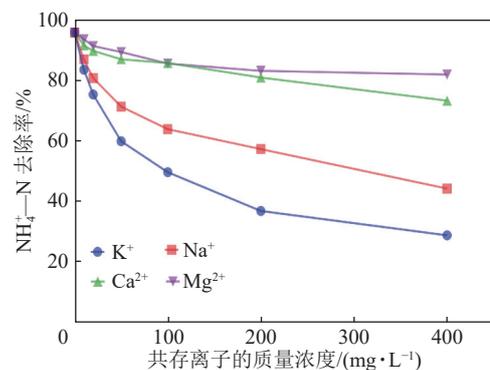


图8 共存离子对 NH₄⁺-N 去除的影响

Fig.8 Influence of coexisting ions on NH₄⁺-N removal

100 mg/L 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率从 75.2% 降低至 49.6%, 当 K^+ 质量浓度为 400 mg/L 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率仅为 28.8%; Na^+ 的影响仅次于 K^+ , 当 Na^+ 质量浓度从 20 mg/L 升高至 400 mg/L 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率从 80.6% 降低至 44.2%; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除影响较小, 当质量浓度为 400 mg/L 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率仍保持了较高的水平, 分别为 73.2% 和 81.8%。

2.2.5 不同改性剂改性沸石效果对比

图 9 展示了 5 种改性剂改性沸石对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果的对比, 其中各改性剂改性沸石的方式和吸附条件均与本研究一致。由图 9 可知, 改性剂效果由大到小排序为 $\text{SHMP} > \text{EDTA-2Na} > \text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3$, 其中 SHMP、EDTA-2Na 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 改性的沸石均使 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 出水质量浓度小于 1 mg/L。

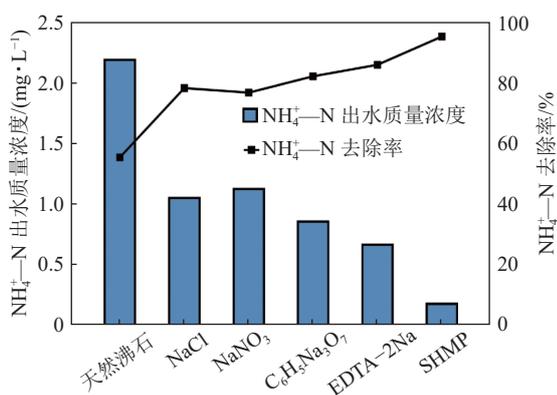


图 9 不同改性剂效果对比

Fig.9 Comparison of effects of different modifiers

因为三者均为含有 Na^+ 离子的金属螯合剂, 对水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子具有优良的螯合能力, 在 Na^+ 与沸石表面或孔道内其他离子进行置换过程中, 具有金属螯合能力的改性剂可以将 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子螯合, 有效降低改性过程中游离金属离子浓度, 使得沸石中大部分阳离子活性位点被 Na^+ 代替, 有效地提高了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的离子交换容量^[14]。NaCl 和 NaNO_3 为无机钠盐, 改性过程中依靠溶液中 Na^+ 的优先级以及与沸石可交换离子间的浓度梯度进行改性, 通常效果并不理想。研究中 SHMP 改性沸石效果最好, 可能是由于 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 和 EDTA-2Na 为有机金属螯合型钠盐, 一方面在改性的过程中有大分子有机物残留, 堵塞了沸石孔道, 而无机金属螯合剂 SHMP 则不存在这种情况, 另一方面可能是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 和 EDTA-2Na 改性使得天然沸石脱铝^[13], 改变了沸石的硅铝比^[28]。

2.3 吸附动力学

SHMP-NZ 吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的拟一级、拟二级和 Elovich 动力学非线性拟合模型如图 10a 所示, 拟一级、拟二级和 Elovich 动力学拟合参数见表 3。整个吸附过程呈现快速吸附-缓慢平衡的趋势, 天然沸石及 SHMP-NZ 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除更加符合拟二级动力学模型, 相关系数 R^2 分别为 0.977 9 和 0.994 9, 说明二者对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附属于化学吸附(离子交换)过程。天然沸石及 SHMP-NZ 去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在 4 h 后即趋于吸附饱和, 但 SHMP-NZ 的平衡吸附容量大于天然沸石, 说明改性极大提高了沸石对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附速率。

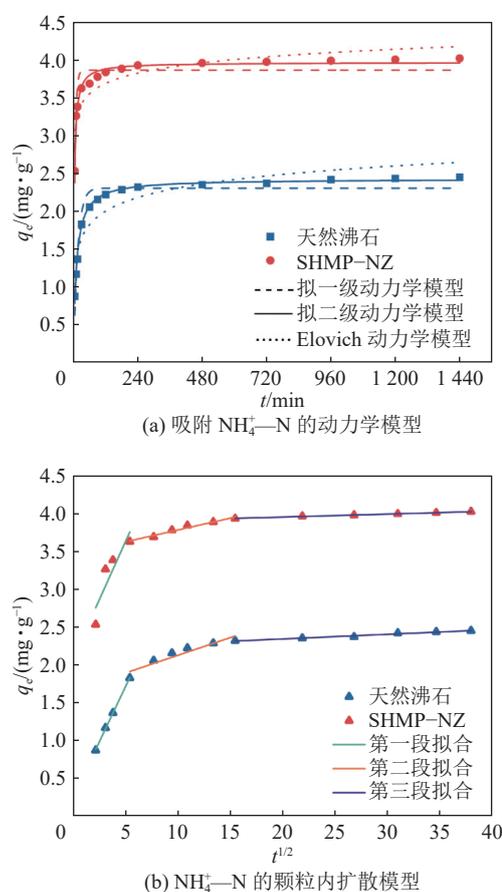


图 10 吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 动力学模型和颗粒内扩散模型

Fig.10 Kinetic models of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ adsorption and intraparticle diffusion models

天然沸石和 SHMP-NZ 去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的颗粒内扩散模型的线性拟合图如图 10b 所示。结果表明, 2 种材料 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附涉及外扩散、内扩散和反应平衡 3 个动态阶段^[29-30]。颗粒内扩散模型的线性拟合参数见表 4, SHMP-NZ 去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 过程中 3 个动态阶段的扩散速率逐渐减小 ($k_{p1} > k_{p2} > k_{p3}$)。其中, 外扩散阶段速率常数最大, 该阶段传质阻力小,

表3 拟一级、拟二级和 Elovich 动力学拟合参数

Table 3 Fitting parameters of pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich kinetic

| 目标离子 | 材料 | 拟一级动力学 | | | 拟二级动力学 | | | Elovich动力学 | | |
|--------------------------|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------|---|---------------------------------------|---------|--|---|---------|
| | | $k_1/(\text{min}^{-1})$ | $q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | R^2 | $k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | $q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | R^2 | $\alpha/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | $\beta/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | R^2 |
| NH_4^+-N | 天然沸石 | 0.064 5 | 2.31 | 0.938 3 | 0.039 6 | 2.43 | 0.977 9 | 4.99 | 3.86 | 0.864 8 |
| | SHMP-NZ | 0.191 4 | 3.87 | 0.876 8 | 0.095 4 | 3.97 | 0.994 9 | 7.07 | 5.11 | 0.779 1 |

NH_4^+-N 被 SHMP-NZ 外表面吸附, 瞬间占据了大多数可用的表面位点; 内扩散阶段则已基本完成表面吸附, 当吸附剂的外表面达到饱和时, NH_4^+-N 进入 SHMP-NZ 的表面和孔道内部并吸附在内吸附位点上, 由于 NH_4^+-N 浓度降低造成传质阻力增大, 扩

散速率会随之降低; 最后是反应平衡阶段, 此时 NH_4^+-N 拟合模型的 k_{p3} 接近于 0, 吸附量随时间变化极小^[21]。所有拟合直线的截距均不为 0, 说明内扩散不是控制 SHMP-NZ 去除 NH_4^+-N 过程的唯一控制步骤。

表4 颗粒内扩散模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of intra-particle diffusion model

| 材料 | 颗粒内扩散模型 | | | | | |
|---------|--|---------|--|---------|--|---------|
| | $k_{p1}/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | R^2 | $k_{p2}/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | R^2 | $k_{p3}/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | R^2 |
| 天然沸石 | 0.031 3 | 0.968 8 | 0.308 1 | 0.804 3 | 0.003 9 | 0.996 1 |
| SHMP-NZ | 0.046 7 | 0.889 0 | 0.292 0 | 0.999 3 | 0.006 1 | 0.974 4 |

2.4 吸附等温线

天然沸石及 SHMP-NZ 吸附 NH_4^+-N 的 Freundlich 等温线模型和 Langmuir 等温线模型拟合情况如图 11 所示, 拟合参数见表 5。Freundlich 等温线模型参数中, SHMP-NZ 的 $1/n <$ 天然沸石的 $1/n <$ 1, 说明 2 个材料对吸附 NH_4^+-N 的亲合力较好, 且 SHMP-NZ 较天然沸石更易于吸附 NH_4^+-N ^[31]。Langmuir 等温线模型可以较好地描述天然沸石及 SHMP-NZ 吸附 NH_4^+-N 的过程, 相关系数 R^2 分别为 0.963 6 和 0.982 8, 由此得出天然沸石及 SHMP-NZ 表面吸附点位较均匀, 由 Langmuir 等温线模型参数可以看出天然沸石对 NH_4^+-N 的最大吸附容量分别为 5.86 mg/g, 而 SHMP-NZ 对

NH_4^+-N 的最大吸附容量分别为 11.03 mg/g, NH_4^+-N 的饱和吸附容量提升了 88.23%。

表5 吸附等温线模型拟合参数

Table 5 Fitting parameters of adsorption isotherm model

| 材料 | Freundlich | | | Langmuir | | |
|---------|------------|-------|---------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------|
| | K_F | $1/n$ | R^2 | $q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ | $K_L/(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})$ | R^2 |
| 天然沸石 | 1.684 | 0.336 | 0.841 9 | 5.86 | 0.205 | 0.963 6 |
| SHMP-NZ | 6.051 | 0.206 | 0.913 9 | 11.03 | 1.251 | 0.982 8 |

2.5 吸附热力学

SHMP-NZ 吸附 NH_4^+-N 的吸附热力学拟合模型如图 12 所示, 直线的斜率和截距分别为 ΔH 和 ΔS ,

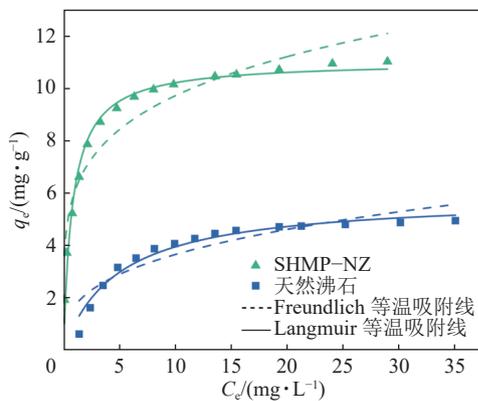


图 11 吸附等温线模型
Fig.11 Adsorption isotherm model

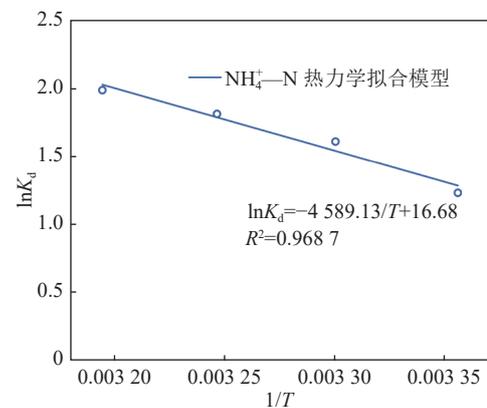


图 12 吸附热力学拟合模型
Fig.12 Fitting model of adsorption thermodynamics

吸附热力学模型拟合参数见表6。表中拟合参数显示,各温度下的 ΔG 均 <0 ,说明吸附过程是自发的,且 $|\Delta G|$ 逐渐增加,说明温度升高有利于 NH_4^+-N 的去除。 $\Delta H=38.15$ kJ/mol,表明吸附过程吸热, $\Delta S=138.68$ kJ/mol,说明温度升高, NH_4^+-N 在体系中相对活跃,改性沸石分散性增大,吸附过程混乱程度增加,是一个熵增反应。

表6 吸附热力学模型拟合参数

Table 6 Fitting parameters of adsorption thermodynamic model

| T/K | $\ln K_d$ | $\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta S/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|--------------|-----------|--|--|--|
| 298 | 1.23 | -3.04 | | |
| 303 | 1.60 | -4.04 | 38.15 | 138.68 |
| 308 | 1.81 | -4.62 | | |
| 313 | 1.98 | -5.15 | | |

2.6 改性沸石的再生及总磷浸出量分析

为了探讨改性沸石的吸附稳定性、使用寿命及再生效果,吸附饱和的改性沸石用1 mol/L NaCl溶液对改性沸石进行再生。如图13所示,随吸附-解吸循环次数的增加,氨氮去除率缓慢下降。经过5次循环后,改性沸石对氨氮依旧有较高的去除率(89.6%),仅下降了6.1%,表明SHMP-NZ具有较高的稳定性及可重复利用性。将SHMP-NZ置于pH为6~8的水溶液中振荡24 h后,总磷的浸出质量浓度最高为0.09 mg/L,低于《地表水环境质量标准》Ⅲ类水质中总磷的限值要求,说明改性沸石的使用对环境二次污染情况小。

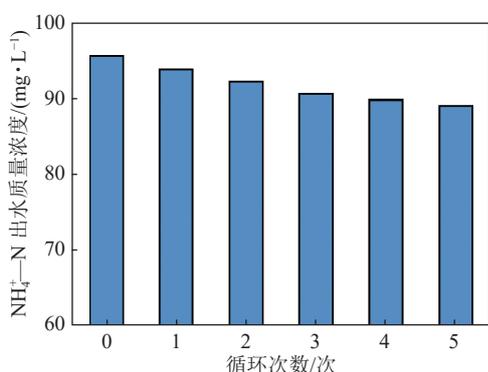


图13 改性沸石循环使用对氨氮去除的影响

Fig.13 Effect of modified zeolite recycling on removal of ammonia nitrogen

2.7 实际矿井水中氨氮的去除

将改性沸石用于实际矿井水中氨氮的去除,实际矿井水取自鄂尔多斯某煤矿的预沉调节池出水,

矿井水pH=6.91,氨氮的质量浓度为2.29 mg/L,总溶解固体的质量浓度为2 260 mg/L,悬浮固体的质量浓度为0.73 mg/L。当改性沸石投加量为1 g/L,25℃条件下振荡吸附1 h后,矿井水中 NH_4^+-N 的质量浓度为0.85 mg/L,低于《地表水环境质量标准》Ⅲ类水质中氨氮的要求,表明制备的SHMP-NZ对实际矿井水也有高效除氨氮能力,可为我国煤矿矿井水的氨氮处理提供技术支撑和理论指导。

3 结 论

1)天然沸石经过0.1 mol/L SHMP溶液浸渍改性制备出了SHMP-NZ,在初始 NH_4^+-N 质量浓度5 mg/L、投加量2 g/L的条件下,振荡吸附2 h后, NH_4^+-N 去除率可达到95.7%,相较于未改性天然沸石提高了39.9%。

2)经过SHMP改性,沸石孔道明显变大,表面变得光滑平整;比表面积由19.427 m^2/g 增加至19.615 m^2/g ,微孔体积减小,介孔和大孔体积增加,提供了更多的吸附位点。平均孔径由8.02 nm增加至8.52 nm,更有利于吸附的进行。

3)SHMP-NZ在pH为6~8均可以使5 mg/L的氨氮处理达标,pH为6.5时去除率最高(96.2%),共存阳离子的影响由大到小排序为 $\text{K}^+>\text{Na}^+>\text{Ca}^{2+}>\text{Mg}^{2+}$ 。

4)天然沸石和SHMP-NZ吸附 NH_4^+-N 的过程符合拟二级动力学和Langmuir等温线模型,主要以离子交换和表面单分子层吸附为主,SHMP-NZ对 NH_4^+-N 最大的吸附容量为11.03 mg/g;颗粒内扩散模型很好地拟合了2种材料吸附 NH_4^+-N 所涉及的外扩散、内扩散和反应平衡3个动态阶段;吸附热力学表明SHMP-NZ吸附 NH_4^+-N 的过程是自发吸热过程,温度升高有利于 NH_4^+-N 的去除。

5)改性沸石具有良好的重复利用性,用1 mol/L NaCl溶液对改性沸石进行5次解吸-吸附循环后,对氨氮的去除效率仍有89.7%,且总磷的浸出质量浓度最高仅为0.09 mg/L。

6)对于实际矿井水的处理,改性沸石在投加量1 g/L,25℃条件下振荡吸附1 h后,矿井水中 NH_4^+-N 的质量浓度为0.85 mg/L,出水满足《地表水环境质量标准》Ⅲ类水质中氨氮的限值要求。

参考文献(References):

[1] 郭强. 煤矿矿井水井下处理及废水零排放技术进展[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(1): 33-37, 56.

GUO Qiang. Technical progress of underground mine water treat-

- ment and zero discharge of waste water[J]. *Clean Coal Technology*, 2018, 24(1): 33–37, 56.
- [2] 孙亚军, 张莉, 徐智敏, 等. 煤矿区矿井水水质形成与演化的多场作用机制及研究进展[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(1): 423–437.
SUN Yajun, ZHANG Li, XU Zhimin, et al. Multi-field action mechanism and research progress of coal mine water quality formation and evolution[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(1): 423–437.
- [3] 顾大钊, 李庭, 李井峰, 等. 我国煤矿矿井水处理技术现状与展望[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(1): 11–18.
GU Dazhao, LI Ting, LI Jingfeng, et al. Current status and prospects of coal mine water treatment technology in China[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(1): 11–18.
- [4] 武文. 煤矿矿井水处理站排放达地表水Ⅲ类标准改造工艺选择[J]. *能源与节能*, 2023(2): 156–158.
WU Wen. Selection of reforming process for discharging surface water up to class III standard in mine water treatment stations[J]. *Energy and Energy Conservation*, 2023(2): 156–158.
- [5] 张庆, 罗绍河, 赵丽, 等. 有机氮和“三氮”在西部煤矿区地下水库迁移转化的实验研究[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(3): 900–906.
ZHANG Qing, LUO Shaohu, ZHAO Li, et al. Migration and transformation regulation of organic and inorganic nitrogen in a western coal mine groundwater reservoir[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(3): 900–906.
- [6] 杨建, 王强民, 王甜甜, 等. 神府矿区井下综采设备检修过程中矿井水水质变化特征[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(12): 3710–3718.
YANG Jian, WANG Qiangmin, WANG Tiantian, et al. Mine water quality variation during the overhaul of fully mechanized mining equipment in Shenfu mining area[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(12): 3710–3718.
- [7] 王生晖, 杨宗帅, 陈粉丽, 等. 基于文献计量分析的地下水中氨氮污染去除研究[J]. *土壤*, 2022, 54(6): 1247–1256.
WANG Shenghui, YANG Zongshuai, CHEN Fenli, et al. Research on removal of ammonia nitrogen pollution from groundwater based on bibliometric analysis[J]. *Soils*, 2022, 54(6): 1247–1256.
- [8] 王凯军, 何文妍, 房阔. 典型离子交换水处理技术在低浓度氨氮回收中的应用分析[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2285–2301.
WANG Kaijun, HE Wenyang, FANG Kuo. Analysis of the application of typical ion exchange water treatment technology in low concentration ammonia nitrogen recovery[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(10): 2285–2301.
- [9] 喻岚, 徐冰峰, 庾婧艺, 等. 改性沸石处理氨氮废水的研究进展[J]. *工业安全与环保*, 2021, 47(9): 88–92.
YU Lan, XU Bingfeng, TUO Jingyi, et al. Research progress on treatment of ammonia nitrogen wastewater by modified zeolite[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2021, 47(9): 88–92.
- [10] 王群, 杨志超, 王林. 改性沸石吸附水中氨氮性能研究[J]. *水处理技术*, 2015, 41(12): 77–81.
WANG Qun, YANG Zhichao, WANG Lin. Study on ammonia nitrogen sorption by the modified zeolite[J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(12): 77–81.
- [11] 杨炳飞, 林海, 董颖博. 氢氧化钠预处理和盐热复合改性对沸石氨氮吸附性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(2): 303–311.
YANG Bingfei, LIN Hai, DONG Yingbo. Effects of NaOH pretreatment and NaCl/roasting modification on properties of ammonia-nitrogen removal of zeolite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(2): 303–311.
- [12] FU H L, LI Y, YU Z Y, et al. Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122481.
- [13] 林海, 刘泉利, 董颖博. 柠檬酸钠改性对沸石吸附水中低浓度碳、氮污染物的影响研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(3): 3064–3068, 3072.
LIN Hai, LIU Quanli, DONG Yingbo. Influencing research of low concentration nitrogen pollutants and COD removal by sodium citrate modified zeolite[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(3): 3064–3068, 3072.
- [14] 张涛, 赵永红, 成先雄. EDTA 改性沸石吸附去除低浓度氨氮的实验研究[J]. *应用化工*, 2021, 50(4): 911–914, 918.
ZHANG Tao, ZHAO Yonghong, CHENG Xianxiong. Experimental study on adsorption removal of low concentration ammonia nitrogen by EDTA-modified zeolite[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(4): 911–914, 918.
- [15] NI X, LIU Q. Adsorption behaviour of sodium hexametaphosphate on pyrochlore and calcite[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2013, 52(4): 473–478.
- [16] TUO B Y, YANG J J, HAN L, et al. Flotation experimental research of calcareous-siliceous phosphorite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 146: 10–14.
- [17] ZHANG H L, SUN W, LIN S Y, et al. Mechanistic study on the depression of calcite by sodium hexametaphosphate in sodium oleate system[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2023, 17: 100451.
- [18] 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.
- [19] BURTCH N C, JASUJA H, WALTON K S. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10575–10612.
- [20] LI Y, WU M F, WU J N, et al. Mechanistic insight and rapid co-adsorption of nitrogen pollution from micro-polluted water over MgAl-layered double hydroxide composite based on zeolite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121484.
- [21] HE Y H, LIN H, DONG Y B, et al. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite[J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 387–395.
- [22] 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30(4): 934–937.
CHEN Hesheng, SUN Zhenya, SHAO Jingchang. Investigation on FT-IR spectroscopy for eight different sources of SiO₂[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 30(4): 934–937.
- [23] TAACA K L M, VASQUEZ M R. Fabrication of Ag-exchanged

- zeolite/chitosan composites and effects of plasma treatment[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 241: 383–391.
- [24] CHEN X J, SONG H P, GUO Y X, et al. Converting waste coal fly ash into effective adsorbent for the removal of ammonia nitrogen in water[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(18): 12731–12740.
- [25] SÁNCHEZ-HERNÁNDEZ R, PADILLA I, LÓPEZ-ANDRÉS S, et al. Al-waste-based zeolite adsorbent used for the removal of ammonium from aqueous solutions[J]. *International Journal of Chemical Engineering*, 2018, 2018: 1256197.
- [26] LIN L, LEI Z F, WANG L, et al. Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 103: 15–20.
- [27] YAO A K Z, JIUN L W, YONG L C, et al. Ammonium sorption and regeneration using Mg-modified zeolites: a study on the interferences of competing ions from aquaculture effluent[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 48: 102909.
- [28] VOLAVŠEK J, PLIEKHOV O, PLIEKHOVA O, et al. Study of water adsorption on EDTA-modified LTA zeolites[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(8): 1352.
- [29] REN S G, HUANG S Y, LIU B X. Enhanced removal of ammonia nitrogen from rare earth wastewater by NaCl modified vermiculite: performance and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2022, 302: 134742.
- [30] SHEELA T, NAYAKA Y A, VISWANATHA R, et al. Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles[J]. *Powder Technology*, 2012, 217: 163–170.
- [31] DING Y H, SARTAJ M. Statistical analysis and optimization of ammonia removal from aqueous solution by zeolite using factorial design and response surface methodology[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(2): 807–814.