華東理工大學学报 自然科学版 Natural Science Edition
JOURNAL OF EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

改性沸石造粒对氨氮的吸附性能

李源鑫 孙涛 陈星 李忠元 吕树光

Adsorption Performance of Modified Zeolite Granulation on Ammonia Nitrogen

LI Yuanxin, SUN Tao, CHEN Xing, LI Zhongyuan, LYU Shuguang

在线阅读 View online: http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20251112001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚丙烯腈复合纳米纤维膜的制备及其对金属离子的吸附性能

Preparation of Polyacrylonitrile Composite Nanofiber Membrane and Its Adsorption Property for Metal Ions

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(1): 36-45 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20230414001

电子级IPA微量金属离子吸附分离及其模拟

Adsorption Separation and Simulation of Trace Metal Ions in Electronic Grade Isopropanol

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(5): 653-658 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20230910001

热活化酸浸托贝莫来石制备多孔SiO_2材料及其吸附性能

Preparation of Porous SiO_2 Materials from Tobermorite and Their Adsorption Performances

华东理工大学学报（自然科学版）. 2022, 48(2): 184-193 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20201229002

有机胺改性树脂基球形活性炭对二氧化碳的吸附行为

Adsorption Behavior of Carbon Dioxide on Organic Amine Modified Resin-Based Spherical Activated Carbon

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(2): 192-198 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20230301001

改性活性炭及其甲醛净化性能

Modified Activated Carbon and Its Formaldehyde Purification Performance

华东理工大学学报（自然科学版）. 2021, 47(5): 561-568 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20200911005

H_2O在PBT聚醚聚氨酯弹性体渗透行为的分子模拟

Molecular Simulation of Permeation Behavior of H_2O in PBT Polyether Polyurethane Elastomer

华东理工大学学报（自然科学版）. 2023, 49(1): 34-40 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20211029001

扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号：1006-3080(2026)04-0511-09 DOI：10.14135/j.cnki.1006-3080.20251112001

改性沸石造粒对氨氮的吸附性能

李源鑫[1]， 孙 涛[1]， 陈 星[2]， 李忠元[2]， 吕树光[1]
（1. 华东理工大学资源与环境工程学院，生态环境部化工过程环境风险评价与控制重点实验室，上海 200237； 2. 中建八局环保科技有限公司，上海 201900）

摘要：以改性沸石为原料，添加聚乙烯醇(PVA)和碳酸氢钠，制备出脱氨氮颗粒材料MZ，并探究了投加量和pH值等因素对氨氮(NH_4^+-N)吸附性能的影响。结果表明，在MZ投加量为5 g/L、初始pH值为7的条件下，MZ对NH_4^+-N的去除率为94.0%；溶液初始pH值过高或过低均会降低MZ对NH_4^+-N的吸附效果；MZ对NH_4^+-N的吸附符合准二级动力学模型和Freundlich吸附等温线模型，且吸附过程受液膜扩散和颗粒内扩散共同控制，对NH_4^+-N的饱和吸附量为8.47 mg/g；4种常见的阳离子对MZ吸附NH_4^+-N表现出抑制作用，影响顺序为$K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$；经5次循环再生后，MZ仍能保持80%以上的$NH_4^+$-N去除率。结合材料表征分析结果，MZ对$NH_4^+$-N的吸附主要是以离子交换为主的化学吸附，同时具有一定的物理吸附作用，但作用程度较小。

关键词：改性沸石；脱氮；吸附；造粒；离子交换

中图分类号：X522 **文献标志码：**A

氨氮(NH_4^+-N)作为水体中氮的主要存在形式，是评价水质状况的关键参数之一。水体中NH_4^+-N的来源广泛，包括日常生活排放、工业生产废水和垃圾填埋场渗滤液等，若不进行妥善处理将对水生态系统造成严重威胁[1]。当前，含NH_4^+-N的水处理技术主要包括吹脱法、膜分离法、折点加氯法、化学沉淀法、生物法和吸附法等[2]。吹脱法需投加碱性物质调节溶液pH值，其效率易受温度和气液比等条件影响，且存在装置结垢和堵塞的风险[3]；膜分离法处理压力较大，存在泄露隐患，且膜材料易被污染导致使用寿命缩短[4]；折点加氯法中氯气消耗量大，经济性较差，同时可能引起二次污染问题[5]；化学沉淀法对药剂投加量的需求较大，pH适应范围较窄，亦可能产生二次污染[6]；生物法处理周期较长，微生物活性易受外界环境因素干扰，造成NH_4^+-N去除效果不稳定[7]；相比之下，凭借简便的操作流程、对环境友好和良好的经济性等优点，吸附法在实际应用过程中获得了广泛关注[8]。

吸附法是利用吸附材料的高选择性将NH_4^+-N吸附固定在材料介质上，并可借助后续解吸过程实现NH_4^+-N的回收和吸附剂的再生，是去除水体中NH_4^+-N的常用手段[9]。当前常用的NH_4^+-N吸附材料包括沸石、膨润土、生物炭、离子交换树脂和金属有机骨架(MOFs)等[10]。其中，沸石因其资源丰富、价格低廉、具备多孔结构和良好的阳离子交换能力，被广泛应用于NH_4^+-N的吸附去除[11-12]。Huang等[13]利用河北承德地区的天然沸石吸附水体中的NH_4^+-N，发现离子交换是主要的去除机制。然而，天然沸石常含有杂质，对NH_4^+-N的吸附容量有限，为此通常需要通过对天然沸石进行改性处理以优化其结构特性，提升其吸附性能。张涛等[14]采用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液对天然沸石进行改性并用于10 mg/L的NH_4^+-N溶液处理，其NH_4^+-N去除率比天然沸石提高了60.8%。Fu等[15]采用硝酸钠浸渍并联合高温煅烧

收稿日期：2025-11-12
基金项目：水生态环境修复长效治理关键技术开发与应用 (2024-4-13)
作者简介：李源鑫(2001—)，男，湖南人，硕士生，研究方向为水体污染防治技术。E-mail: yuanxinli@foxmail.com
通信联系人：吕树光，E-mail: lvshuguang@ecust.edu.cn
引用本文：李源鑫，孙 涛，陈 星，等. 改性沸石造粒对氨氮的吸附性能 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版)，2026，52(4)：511-519.
Citation: LI Yuanxin, SUN Tao, CHEN Xing, *et al*. Adsorption Performance of Modified Zeolite Granulation on Ammonia Nitrogen[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2026, 52(4): 511-519.

对天然沸石进行改性,发现硝酸钠受热分解产生的气体增大了沸石的中孔体积,同时Na元素含量的增加强化了离子交换作用,从而显著提升了沸石的吸附容量。Dong等[16]通过醋酸钠浸渍联合微波对天然沸石进行改性,改性后沸石的比表面积增大,阳离子交换容量有所提高,对NH_4^+-N的吸附容量较天然沸石提升了36.9%。因此,采用改性沸石吸附水体中的NH_4^+-N是行之有效的方法,但同时也需要关注和考虑吸附剂的再生性能和使用寿命。当前,大多数的吸附材料以粉体的形态存在,且在实际使用过程中面临易随流体流失、易引发设备堵塞、从处理体系中分离回收困难等瓶颈,不仅导致运营成本上升,还可能带来二次污染风险,严重制约了其应用前景。

聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠、聚乙二醇、羧甲基纤维素和硅酸钠等常作为包埋剂被用于制备颗粒材料,其中PVA具有价格低廉、环境友好、化学性质稳定和机械强度高等优点[17-18]。但加入PVA会使沸石粉体聚集,影响比表面积和孔道的形成,而添加造孔剂则可使材料产生微孔结构,增加吸附位点,减少包埋剂带来的不利影响。常见的造孔剂有碳酸氢钠和淀粉等,其中$NaHCO_3$作为一种无机造孔剂,具有分解温度低和无二次污染特点,因而被广泛使用[19]。本文以改性沸石为原料,添加PVA和碳酸氢钠制备脱氨氮颗粒材料MZ;通过一系列的静态吸附实验,系统考察了MZ投加量、溶液pH值和共存离子对NH_4^+-N吸附效果的影响,同时研究其吸附动力学和吸附等温线特征,并进一步评估其循环再生性能;此外,结合多种材料表征技术,深入揭示了MZ对NH_4^+-N的吸附机制。

1 材料与方法

1.1 实验材料

氯化镁、氯化铵、氯化钾、氯化钠:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;聚乙烯醇(PVA)、碳酸氢钠:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;氯化钙:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。以去离子水作为实验用水,模拟废水采用氯化铵配制而成。实验所用天然沸石粒径为200目(75 μm,下同),购自河南锦源环保有限公司。

1.2 材料制备

称取一定质量的天然沸石,以1∶20的固液比(g/mL)加入盛有1 mol/L的NaCl溶液的锥形瓶中,于25 ℃、180 r/min的恒温振荡器中振荡12 h。随后弃去上清液,使用去离子水对沸石进行多次洗涤,再于70 ℃的干燥箱中烘干12 h,随后研磨至200目粉末。再将其置于300 ℃的马弗炉中煅烧2 h,冷却即得改性沸石。配制质量分数为10%的PVA溶液,于85 ℃水浴加热,并持续搅拌至溶解。将改性沸石与碳酸氢钠按17∶1的质量比混合,加入至上述配制的PVA溶液中搅拌均匀。随后置于制丸机中制成粒径为5 mm的颗粒,于70 ℃的干燥箱中烘干12 h。随后于200 ℃马弗炉中煅烧2 h,冷却即得MZ。

1.3 材料表征

表面微观形貌采用扫描电子显微镜(SEM,日本Hitachi公司,S-3400N型)进行观察;晶体结构采用X射线衍射仪(XRD,日本Rigaku公司,SmartLab型)进行分析;元素组成采用能谱仪(EDS,美国EDAX公司,Falion 60S型)进行测定;化学官能团采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,美国Thermo Scientific公司,Nicolet 6700型)进行测定;比表面积、孔容和孔径分布采用全自动比表面积和孔隙度分析仪(BET,美国Micromeritics公司,TriStar II 3020型)进行测定。

1.4 实验方法

1.4.1 静态吸附实验 配制一定质量浓度的NH_4^+-N溶液100 mL,再称取一定质量的MZ,用0.1 mol/L的HCl或NaOH调节pH值。随后于25 ℃、150 r/min的恒温振荡器中反应24 h。振荡结束后,收集上清液经0.45 μm滤膜过滤,NH_4^+-N浓度采用纳氏试剂分光光度法进行测定。每组实验设置3次重复,最终结果取平均值[8]。静态吸附实验的具体实验项目和实验条件如表1所示。

表1 静态吸附实验的实验项目和实验条件

Table 1 Experimental items and conditions of static adsorption experiments

Experimental project	Dosage/(g·L^{-1})	Initial pH	ρ(Initial NH_4^+-N)/(mg·L^{-1})	Adsorption time/min
Dosage	1—20	7	2	720
Initial pH of the solution	5	3—11	2	720
Adsorption kinetic	5	7	2	10—720
Adsorption isotherm	5	7	2—100	720

1.4.2 共存离子影响实验 配制初始质量浓度为2 mg/L的NH_4^+-N溶液100 mL,并分别含有K^+、Ca^{2+}、Na^+和Mg^{2+}作为共存离子,其浓度梯度分别设置为2、5、10 mmol/L,设定MZ投加量为5 g/L,溶液初始pH值为7,于25 ℃、150 r/min的恒温振荡器中反应24 h。振荡结束后,收集上清液经0.45 μm滤膜过滤,NH_4^+-N浓度采用纳氏试剂分光光度法进行测定。

1.4.3 循环再生实验 配制初始质量浓度为2 mg/L

的 NH_4^+-N 溶液，将 MZ 投加到溶液中，于 25 ℃、150 r/min 的恒温振荡器中反应 24 h，待其吸附饱和后，转移至 100 mL 浓度均为 1 mol/L 的 NaOH 和氯化钠混合溶液中，再置于 25 ℃、150 r/min 的恒温振荡器中振荡 4 h以完成再生。再生后的 MZ 用去离子水多次清洗，于 70 ℃ 条件下干燥 12 h 后，即可进入下一个吸附实验。吸附-解吸再生实验共进行 5 次。

1.5　数据处理和计算

1.5.1　去除率计算公式：

$$R=\frac{(C_0-C_e)}{C_0}\times 100\% \tag{1}$$

式中，R 为去除率，%；C_0 为溶液中初始质量浓度，mg/L；C_e 为吸附平衡时的质量浓度，mg/L。

1.5.2　平衡吸附量计算公式：

$$q_e=\frac{(C_0-C_e)V}{m} \tag{2}$$

式中，q_e 为平衡吸附量，mg/g；V 为溶液体积，L；m 为吸附剂质量，g。

1.5.3　吸附动力学实验　经过系统拟合，所应用的模型包括准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型。

（1）准一级动力学模型：

$$q_t=q_e\left(1-e^{-k_1 t}\right) \tag{3}$$

式中，q_t 为 t 时刻的吸附量，mg/g；t 为吸附时间，min；k_1 为准一级动力学速率常数，min^{-1}。

（2）准二级动力学模型：

$$q_t=\frac{q_e^2 k_2 t}{(1+q_e k_2 t)} \tag{4}$$

式中，k_2 为准二级动力学速率常数，g/(mg·min)。

（c）颗粒内扩散模型：

$$q_t=k_d t^{\frac{1}{2}}+C \tag{5}$$

式中，k_d 为颗粒内扩散速率常数，$\mathrm{mg}\Big/\left(\mathrm{g}\cdot\mathrm{min}^{\frac{1}{2}}\right)$；$C$ 为与边界厚度相关的常数。

1.5.4　吸附等温线实验　数据经过系统拟合，所应用的模型为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型。

（1）Langmuir 模型：

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

式中，q_m 为饱和吸附量，mg/g；K_L 为 Langmuir 吸附等温模型常数，L/mg。根据 K_L 和 C_0 可计算分离系数 R_L（量纲为一）。

$$R_L=\frac{1}{(1+K_L C_0)} \tag{7}$$

（2）Freundlich 模型：

$$q_e=K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{8}$$

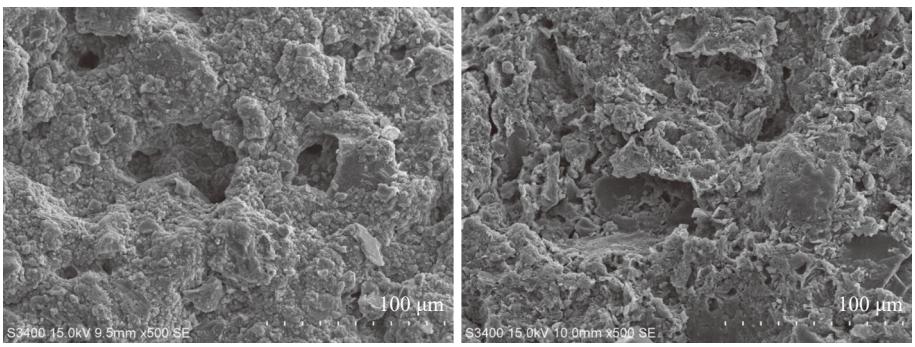
式中，n 为吸附强度常数，K_F 为 Freundlich 吸附等温模型常数，$(\mathrm{mg}\cdot\mathrm{g}^{-1})\ (\mathrm{L}\cdot\mathrm{mg}^{-1})^{\frac{1}{n}}$。

2　结果与分析

2.1　材料表征

2.1.1　SEM 分析　吸附前后 MZ 的 SEM 如图 1 所示。吸附前，由于 PVA 的黏结作用，MZ 表面呈现粗糙且致密的形貌，造孔剂碳酸氢钠在受热分解的过程中产生丰富的孔洞，进一步促进了 MZ 对 NH_4^+-N 的吸附。吸附反应后，MZ 表面形态趋于平整，孔隙减少，结果表明经氯化钠和高温煅烧复合改性后，沸石中的杂质被有效地清除，孔道结构更为通畅，从而增强了 MZ 对 NH_4^+-N 的吸附能力。

2.1.2　EDS 分析　吸附前后 MZ 的 EDS 结果如表 2 所示。结果表明，MZ 在吸附前后的主要元素并未发生改变，均为 O、Si 和 Al。在吸附反应前，MZ 的 Na 元素信号较强、含量较高，且未检测到 N 峰，而在吸附反应后，MZ 的 Na 元素质量分数显著降低，同时 N



(a)　(b)

图 1　吸附前 (a) 和吸附后 (b)MZ 的扫描电镜图

Fig. 1　MZ SEM images before adsorption (a) and after adsorption (b)

表 2 吸附前后 MZ 的主要元素组成及其质量分数

Table 2 Primary elemental composition and corresponding mass fraction of MZ before and after adsorption

Adsorbent	w/%								
	Si	O	Al	Ca	Mg	Na	K	Cl	N
MZ before adsorption	40.46	31.48	8.97	1.02	0.93	3.28	2.67	2.20	0
MZ after adsorption	40.19	32.31	8.77	1.09	0.88	0.81	2.51	0.61	1.72

元素被明显检出，反应前后元素组成和质量分数变化表明 NH_4^+-N 通过离子交换被 MZ 有效吸附。

2.1.3 BET 分析 天然沸石、改性沸石和 MZ 的比表面积、孔容和孔径如表 3 所示。与天然沸石相比，改性沸石的比表面积和孔容均减小，而平均孔径增大，这一变化说明复合改性过程拓宽了沸石的孔道结构，有利于沸石中金属离子与 NH_4^+进行离子交换，同时也表明物理吸附不是沸石吸附 NH_4^+-N 的主要作用机理。相较于粉末状沸石，经过造粒制成的 MZ 的比表面积和孔容均有所降低，同时平均孔径较大，该结构促进了离子交换作用的进行。因此，MZ 对 NH_4^+-N 的吸附过程是以离子交换为主导的化学吸附作用，同时具有一定的物理吸附作用，但作用程度较小。

表 3 天然沸石、改性沸石和 MZ 的 BET 结果

Table 3 BET results of natural zeolite, modified zeolite and MZ

Adsorbent	Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Pore size/nm
Natural zeolite	31.137 8	0.053 0	6.804 5
Modified zeolite	17.342 1	0.040 3	9.301 8
MZ	9.739 8	0.027 0	16.509 7

2.1.4 XRD 分析 天然沸石、改性沸石和吸附前后 MZ 的 XRD 结果如图 2 所示。4 种材料的物相组成与丝光沸石(JCPDS No.49-0925)和斜发沸石(JCPDS No.80-0464)相匹配，其中与丝光沸石一致的衍射峰出现在 2θ 为 13.46°、19.67°、22.29°、25.63°、27.69°、30.95°、35.67°和 48.40°处，与斜发沸石一致的衍射峰出现在 2θ 为 11.16°、17.30°、29.92°和 31.93°处。与天然沸石相比，改性沸石和吸附前后 MZ 的主要衍射峰的位置和强度均未发生明显变化，这表明沸石在经历改性过程、粉体造粒过程和吸附等一系列过程后，其晶体结构均未改变，证明沸石具有良好的结构稳定性[20]。

2.1.5 FT-IR 分析 天然沸石、改性沸石和吸附前后 MZ 的 FT-IR 图谱如图 3 所示。天然沸石和改性沸石的光谱图整体较为接近，未出现明显差异。在 3 633 cm^{-1} 和 1 641 cm^{-1} 处的吸收峰分别归因于 —OH 的伸缩振动和弯曲振动。在 2 923 cm^{-1} 处出现的吸收峰归因于沸石孔道内少量有机物的 C —H 的伸缩振动，改性后此峰强度下降，表明经过改性处理后的沸石杂质含量减少[21]。在 1 041 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 Si—O—Si 和 Si—O—Al 的伸缩振动，而在 468~794 cm^{-1} 区间内的吸收峰归因于 Si —O 和 Al —O 的伸缩振动和弯曲振动。吸附前 MZ 在官能团组成方面与天然沸石和改性沸石基本一致，说明造粒过程未引起官能团发生明显变化，吸附后 MZ 在 1 402 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰，这是由 N—H 弯曲振动所产生，表明 MZ 成功吸附了 NH_4^+-N[22]。

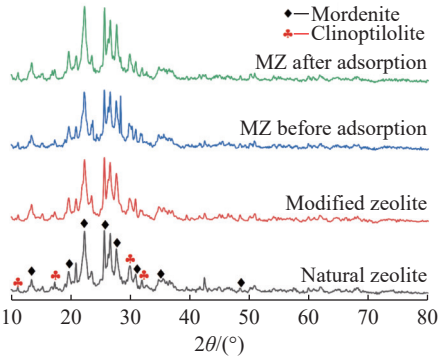


图 2 天然沸石、改性沸石和吸附前后 MZ 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of natural zeolite, modified zeolite, and MZ before and after adsorption

2.2 MZ 对氨氮的吸附性能和影响因素

2.2.1 投加量的影响 MZ 投加量对 NH_4^+-N 吸附效果的影响如图 4 所示。结果表明，MZ 对 NH_4^+-N 的去除率随投加量的增加，呈现出先快速增加后趋于平缓的趋势。当投加量从 1 g/L 增加至 5 g/L 时，MZ 对 NH_4^+-N 的去除率由 77.6% 显著提高至 94.0%，此后继续提高 MZ 投加量，MZ 对 NH_4^+-N 去除率的提升幅度有限。与此同时，单位质量 MZ 对 NH_4^+-N 的吸附容量随着 MZ 投加量的提高而不断降低。MZ 投加量的增加意味着可供反应的吸附位点更为充足，从而提高了初始去除率。然而，过量的投加会导致位点冗余，反而造成材料利用率下降。因此，基于对 NH_4^+-N 去除效果和材料利用率的综合考虑，选择 MZ 的投加量为 5 g/L。

2.2.2 溶液初始 pH 值的影响 溶液初始 pH 值对 MZ 吸附 NH_4^+-N 效果的影响如图 5 所示。结果表

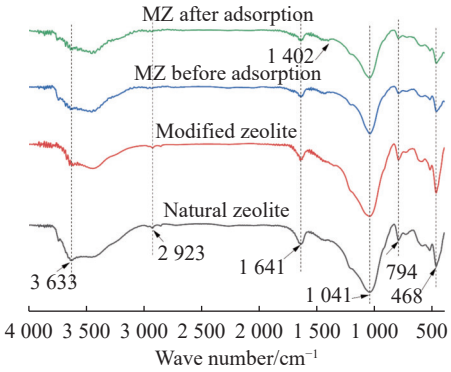


图 3　天然沸石、改性沸石和吸附前后 MZ 的 FT-IR 图

Fig. 3　FT-IR patterns of natural zeolite, modified zeolite, and MZ before and after adsorption

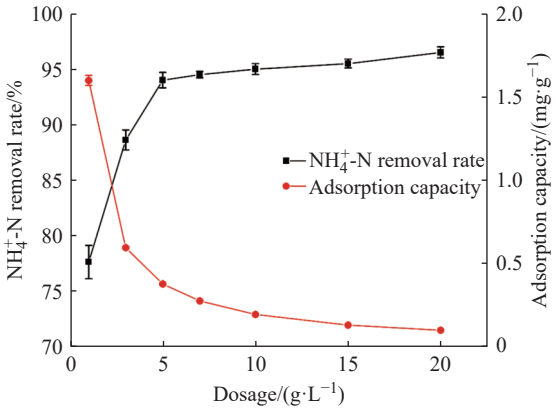


图 4　MZ 投加量对 NH_4^+-N 吸附效果的作用影响

Fig. 4　Effect of MZ dosage on the adsorption effect of NH_4^+-N

明, 随着溶液初始 pH 值由 3 增加至 11 的过程中, MZ 对 NH_4^+-N 的吸附效果呈现先提高后降低的趋势, 且在 pH = 7 时达到最佳, 此时 NH_4^+-N 去除率为 94.0%。氨氮在水体中的形态分布受其酸度系数(pKa = 9.26)调控: 当溶液 pH 低于 pKa 时, 溶液中的氨氮主要以 NH_4^+形式存在; 当溶液 pH 大于 pKa 时, 溶液中的氨氮主要以 NH_3 形式存在[14]。当溶液呈酸性时, H^+浓度较高且氨氮主要以 NH_4^+形式存在, 由于 H^+直径小于 NH_4^+直径, H^+易抢占 MZ 表面的 NH_4^+吸附位点。与此同时, NH_4^+与 MZ 表面的正电荷之间的静电斥力作用较强, 因此随着溶液 pH 的降低, MZ 对 NH_4^+-N 去除率降低。随着溶液 pH 由酸性提高至中性, H^+与 NH_4^+的竞争吸附作用逐渐减弱, MZ 对 NH_4^+-N 去除率有所提高。当溶液呈碱性时, 溶液中 NH_4^+向电中性的 NH_3 转化, 由于 NH_3 不带电, 使其难以通过离子交换作用被有效捕获, 因此随着溶液 pH 的提高, MZ 对 NH_4^+-N 去除率也降低。

2.2.3　*吸附动力学*　反应时间对 MZ 吸附 NH_4^+-N 效果的影响如图 6(a) 所示。结果表明, 随着吸附反应进行, MZ 对 NH_4^+-N 的去除率先增加而后增速逐渐

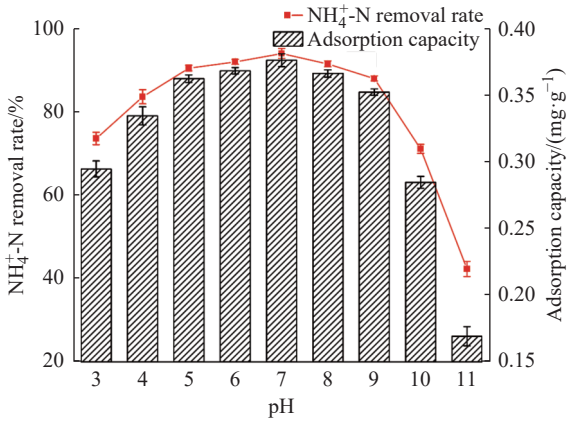


图 5　溶液初始 pH 值对 MZ 吸附 NH_4^+-N 效果的影响

Fig. 5　Influence of the initial pH of the solution on the adsorption effect of MZ on NH_4^+-N

减缓, 最终趋于平衡稳定。在反应初始阶段, 溶液含有较高的 NH_4^+-N 浓度, 同时 MZ 表面具有大量可利用的吸附位点, 反应迅速。随着吸附过程持续进行, NH_4^+-N浓度降低, MZ 上的吸附位点逐渐被 NH_4^+-N 占据, 空闲的吸附位点减少, 反应速率随之减小。吸附过程在 720 min 时基本达到平衡, 此时 NH_4^+-N 去除率为 94.1%。

吸附过程利用准一级和准二级动力学模型进行拟合, 相关结果和参数分别见图 6(b) 和表 4。相比于准一级动力学模型, 准二级动力学模型的拟合程度较高, R^2 为 0.997, 因此 MZ 吸附 NH_4^+-N 的过程可利用准二级动力学模型更准确地进行描述, 说明化学吸附是 MZ 对 NH_4^+-N 吸附过程的主要机制。EDS 分析表明, 吸附后 MZ 表面 Na 元素质量分数急剧下降(表 2), 同时 N 元素被检出, 证明 NH_4^+与沸石骨架中的 Na^+发生了离子交换反应。FT-IR 分析发现在吸附后的 MZ 上于 1 402 cm^{-1} 处出现了 N—H 键的特征吸收峰, 这是 NH_4^+被成功吸附并固定在材料表面的直接光谱证据, 与离子交换机理相互印证。

进一步采用颗粒内扩散模型进行拟合, 拟合曲线和参数分别见图 6(c) 和表 5。结果表明, MZ 对 NH_4^+-N 的吸附可分为两个阶段: 速率较快的外表面扩散和速率较慢的颗粒内扩散。在第一阶段, 由于浓度差较大, 吸附位点充足, NH_4^+-N 能被快速吸附到 MZ 外表面; 当 MZ 外表面达到饱和后, NH_4^+-N 向 MZ 内部进行扩散, 扩散阻力较大, 速率下降。图 6(c) 中两段拟合直线的斜率差异能直观反映出吸附速率的变化, 第一阶段斜率明显大于第二阶段, 表明外表面扩散速率大于颗粒内扩散速率, NH_4^+-N 进入 MZ 内部孔隙较为缓慢。同时, 拟合曲线为多段直线且不通过原点, 说明液膜扩散和颗粒内扩散共同控制 MZ 吸附 NH_4^+-N 的过程。

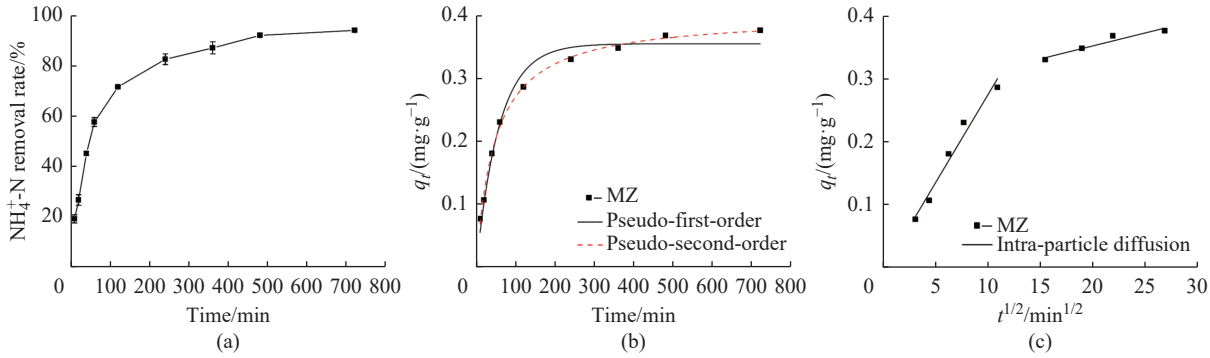


图 6 (a) 反应时间对 MZ 吸附 NH_4^+-N 的影响, (b)MZ 的吸附动力学和 (c) 颗粒内扩散模型拟合

Fig. 6 (a) Effect of reaction time on adsorption of NH_4^+-N by MZ, (b) adsorption kinetics of MZ, and (c) fitting of intra-particle diffusion model

表 4 MZ 对 NH_4^+-N 的吸附动力学模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of the MZ adsorption kinetics model for NH_4^+-N

Adsorbent	Pseudo-first-order kinetic model			Pseudo-second-order kinetic model		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
MZ	0.3549	0.0171	0.9769	0.3999	0.0210	0.9966

表 5 MZ 对 NH_4^+-N 的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 5 Fitting parameters of MZ intra-particle diffusion model for NH_4^+-N

Adsorbent	Pseudo-first-order kinetic model			Pseudo-second-order kinetic model		
	K_{d1}	C_1	R_1^2	K_{d2}	C_2	R_2^2
MZ	0.0280	−0.0062	0.9612	0.0041	0.2699	0.8895

2.2.4 *吸附等温线* NH_4^+-N 初始质量浓度对 MZ 吸附 NH_4^+-N 效果的影响如图 7(a) 所示。结果表明, 随着初始 NH_4^+-N 质量浓度的提高, MZ 对 NH_4^+-N 的吸附量逐渐增加, 而去除率则呈现降低的趋势。当 NH_4^+-N 初始质量浓度从 2 mg/L 增加到 100 mg/L 时, MZ 对 NH_4^+-N的吸附量从 0.38 mg/g 提高到 7.42 mg/g, 去除率则由 94.0% 降低至 38.0%。这一变化可归因于增加的初始 NH_4^+-N 质量浓度可以增大浓度差, 从而促进了 MZ 对 NH_4^+-N 的吸附过程, 因此 NH_4^+-N 吸附量增加[23]。然而, 在 MZ 投加量固定的情况下, 其表面所提供的有效吸附位点数量有限, 因此, MZ 对 NH_4^+-N 的去除率随着初始 NH_4^+-N 质量浓度的提高而降低。

Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果和参数分别见图 7(b) 和表 6。结果表明, MZ 对 NH_4^+-N 的吸附更符合 Freundlich 模型。位于 MZ 表面的吸附位点呈现分布不均匀的特点, 故 MZ 对 NH_4^+-N 的吸附主要为非均质表面的多层吸附。MZ 本身是由沸石粉体、PVA 黏结剂和造孔剂复合制成的颗粒, SEM 观察到其表面由沸石晶体、黏结剂包裹层和不规则孔洞组成, 呈现出能量分布不均的非均质表面, 这与 Freundlich 模型相一致。Freundlich 模型中的 $1/n$ 为 0.39, 处于 0.1~0.5 范围内, 表明 MZ 对 NH_4^+-N 的吸附容易进行。

从表 6 可以看出, 由 Langmuir 模型拟合得到的 MZ 对 NH_4^+-N 的饱和吸附量为 8.4701 mg/g, 相较于改性沸石粉体有所降低, 这一变化与材料经过造粒过程后比表面积减小有关(由 17.34 m^2/g 降至 9.74 m^2/g)。与此同时, 制备成颗粒后, 颗粒内部的吸附位点难以被有效利用, 进一步导致吸附容量下降。通过计算得出, MZ 对 NH_4^+-N 的 R_L 处于 0.09 至 0.83 之间, 亦表明 MZ 对 NH_4^+-N 的吸附容易进行。

MZ 与其他 NH_4^+-N 吸附材料性能比较见表 7。大多吸附材料为粉末状, 且吸附容量较低, 不利于实际应用。MZ 作为颗粒吸附剂能有效去除 NH_4^+-N, 且解决了粉体材料易流失、难回收的工程瓶颈, 吸附量较高, 因此具有较大的优势和应用潜力。

2.2.5 *共存离子影响* 常见阳离子 K^+、Na^+、Ca^{2+}和 Mg^{2+}对 MZ 吸附 NH_4^+-N 效果的影响如图 8 所示。结果表明, 共存离子会对 MZ 吸附 NH_4^+-N 的过程产生抑制作用。其中, K^+的抑制作用最显著, 当 K^+浓度从 0 增加到 10 mmol/L 时, MZ 对 NH_4^+-N 的去除率从 94.0% 降低至 45.3%。与 K^+相比, Na^+和 Ca^{2+}表现出的抑制作用较小, 当 Na^+和 Ca^{2+}浓度为 10 mmol/L 时, MZ 对 NH_4^+-N 去除率分别降低至 79.6% 和 82.1%。相较而言, Mg^{2+}对 MZ 吸附 NH_4^+-N 的影响相对较小, 当 Mg^{2+}浓度为 10 mmol/L 时, MZ 对 NH_4^+-N 的去除率为 91.0%, 仅降低 3.0%。

共存离子通过竞争 MZ 上的吸附位点的方式抑制 NH_4^+-N 的吸附, 且其抑制程度与离子浓度成正比, 从而降低 MZ 对 NH_4^+-N 的吸附效果。从实验结果可以看出, 共存离子对 MZ 吸附 NH_4^+-N 的影响顺序为

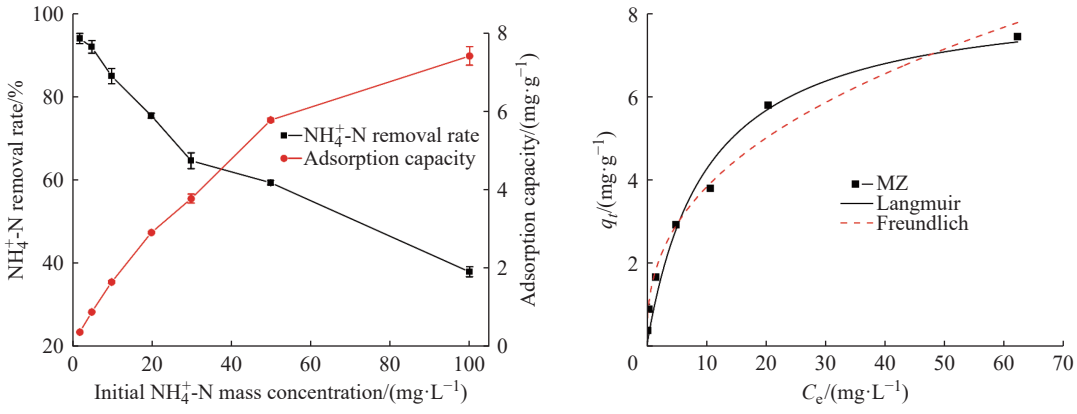


图 7　(a) 初始 NH_4^+-N 浓度对 MZ 吸附 NH_4^+-N 的影响和 (b)MZ 的吸附等温线

Fig. 7　(a) Influence of initial NH_4^+-N concentration on adsorption of NH_4^+-N by MZ and (b) adsorption isotherms of MZ

表 6　改性沸石和 MZ 对 NH_4^+-N 的吸附等温模型拟合参数

Table 6　Fitting parameters adsorption isothermal models of modified zeolites and MZ for NH_4^+-N

Adsorbent	Langmuir model			Freundlich model		
	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Modified zeolite	20.1845	0.0811	0.9013	3.8668	0.3595	0.9936
MZ	8.4701	0.1007	0.9684	1.5570	0.3893	0.9743

$K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, 这与其他文献报道的研究结果一致[30-31]。该现象与离子半径和电负性密切有关: 上述阳离子的半径大小顺序为 $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, 这意味着沸石的空间位阻大小顺序为 $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, 离子半径越大对 NH_4^+在沸石中扩散的抑制作用越强[13]。此外, 这些阳离子的电负性大小顺序为 $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$, 表明这些离子提供正电荷的能力由大到小依次为 $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, 进一步体现了沸石结构对不同离子的吸附选择性[15]。

2.2.6　循环再生性能　吸附剂的循环再生性能对其实际应用具有重要影响。采用解吸液处理吸附饱和的 MZ 材料, 以实现解吸再生并恢复吸附能力。如图 9 所示, 经 5 次吸附-再生循环后, MZ 对 NH_4^+-N 的去除率由最初的 94.0% 逐渐降低至 80.6%。与未再生的 MZ 相比, 随着循环再生后的持续使用, MZ 对 NH_4^+-N 的去除率略微降低, 这归因于再生过程造成一定质量损失、MZ 结构受到一定破坏, 以及一些不可再生的活性位点的丧失, 由此导致 MZ 的吸附位点有所减少[32-33]。前期 SEM 结果表明吸附后 MZ 表面趋于平整, 孔隙减少, 证明了 NH_4^+-N 被吸附到材料表面及孔道内。在再生循环过程中, 部分被吸附的 NH_4^+-N 难以被完全解吸, 或解吸过程本身会对孔道结构造成一定的物理冲刷和破坏, 导致后续循环使用中可供吸附的孔隙和表面积减少。同时 EDS 分析结果也证实吸附后材料表面的 Na 元素含量显著降低, 而 N 元素被检出, 直接验证了离子交换是 NH_4^+-N 去除的主要机理, 而在再生过程中, 用于交换的 Na 元素可能无法完全补充到沸石骨架上, 导致部分离子交换位点失活, 使 MZ 吸附容量随循环次数增加而逐渐下降。尽管如此, 在完成多次吸附-再生循环后, MZ 对 NH_4^+-N 的去除率仍能维持在 80% 以上。此外, XRD 结果表明, 经改性、造粒和吸附后的沸石晶体结构始终保持稳定, 使其即使在多次再生循环后基本骨架结构仍不会被破坏, 保持了材料的机械强度和长期循环使用的可行性。上述结果充分证实 MZ 具有良好的再生恢复潜力和循环稳定性。

表 7　MZ 与其他 NH_4^+-N 吸附材料性能比较

Table 7　Comparison of adsorption capacities of MZ with other adsorption materials for NH_4^+-N

Adsorbent	Adsorption capacity of NH_4^+-N/(mg·g^{-1})	Reference
Chitosan modified zeolite molecular sieve particles	1.14	[24]
Composite ceramsite	1.33	[25]
Ceramsite adsorbent by modified trisodium citrate dihydrate	1.94	[26]
Modified montmorillonite and zeolite composite adsorbent	4.22	[27]
Alkali-hydrothermal water treatment sludge adsorbent	4.86	[28]
Sodium silicate modified water treatment sludge adsorbent	4.92	[29]
MZ	8.47	This study

MZ 颗粒材料在实际水处理场景中展现出广阔的应用潜力。MZ 在处理低浓度 NH_4^+-N 水体条件下具有高效稳定的吸附性能, 且其颗粒形态解决了粉

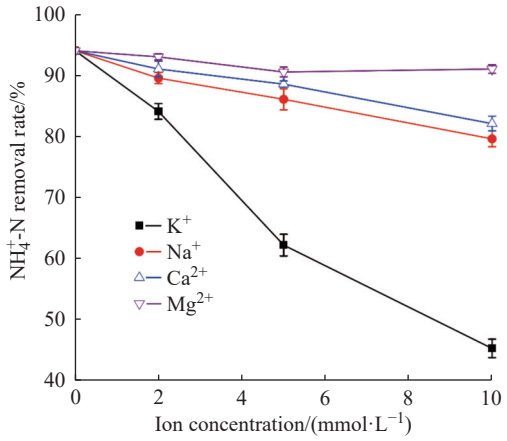


图 8 共存离子对 MZ 吸附 NH_4^+-N 的影响

Fig. 8 Effect of coexisting ions on adsorption of NH_4^+-N by MZ

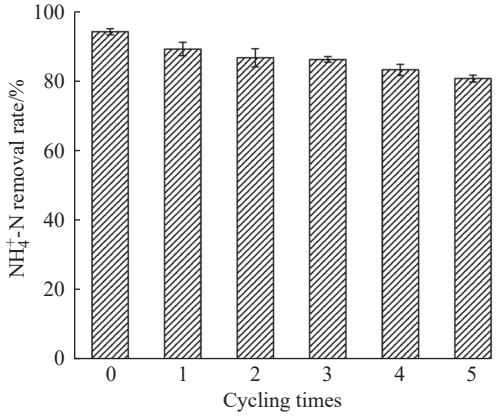


图 9 MZ 的再生性能

Fig. 9 Performance of MZ regeneration

体材料易流失、难回收的工程瓶颈，适合用于人工湿地等污水厂尾水的深度处理单元和河道修复等水体治理工程，本研究结果为推动沸石吸附技术的规模化应用提供了新的研究思路和材料支撑。

3 结 论

以改性沸石为原料，添加 PVA 和碳酸氢钠制备了脱氨氮颗粒材料 MZ。在 MZ 投加量为 5 g/L，初始 pH 值为 7 的条件下，MZ 对 NH_4^+-N 的去除率为 94.0%。溶液初始 pH 值过高或过低均会降低 MZ 对 NH_4^+-N 的吸附效果。MZ 对 NH_4^+-N 的吸附符合准二级动力学模型和 Freundlich 吸附等温线模型，且吸附过程受液膜扩散和颗粒内扩散共同控制，对 NH_4^+-N 的饱和吸附量为 8.47 mg/g。常见阳离子对 MZ 吸附 NH_4^+-N 表现出抑制作用，影响顺序为 $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$。经 5 次循环再生后，MZ 仍能保持 80% 以上的 NH_4^+-N 去除率。MZ 对 NH_4^+-N 的吸附主要是以离子交换为主的化学吸附，物理吸附作用较小。

参考文献:

[1] 卜培彦, 张瑞娜, 李溪清, 等. 去除废水中氨氮的吸附材料研究进展 [J]. 应用化工, 2023, 52(12): 3423-3427.

[2] 韩晓宇, 黄伟, 陈默, 等. 污水中的氨氮去除研究进展 [J]. 材料导报, 2023, 37(S1): 99-102.

[3] 陶美霞, 陈明, 胡兰文, 等. 生物技术在处理氨氮废水中的研究进展 [J]. 现代化工, 2018, 38(12): 24-28.

[4] MADAENI S S, SASANIHOMA A, ZERESHKI S. Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by sugar solution[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2010, 5(5): 691-700.

[5] 刘亚敏, 郝卓莉. 高氨氮废水处理技术及研究现状 [J]. 水处理技术, 2012, 38(S1): 7-11.

[6] RYU H D, KIM D, LEE S I. Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1-3): 163-169.

[7] 张文龙, 刘云鹏, 冯江涛, 等. 低浓度氨氮废水深度处理技术 [J]. 工业水处理, 2019, 39(4): 5-11.

[8] 陈元天, 曾贵禄, 李德晓, 等. 改性沸石/聚合氯化铝造粒复合材料对水中氨氮和磷的吸附性能研究 [J]. 水处理技术, 2024, 50(4): 32-38.

[9] ZARABI M, JALALI M. Competitive removal of ammonium-nitrogen from aqueous solutions by mineral and organic adsorbents[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2018, 49(10): 1129-1143.

[10] FENG L Y, QIU T S, YAN H S, *et al*. Removal of ammonia nitrogen from aqueous media with low-cost adsorbents: A review[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2023, 234(4): 280.

[11] HE Y H, LIN H, DONG Y B, *et al*. Zeolite supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles for simultaneous removal of nitrate and phosphate: Synergistic effect and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347: 669-681.

[12] ALI I, ASIM M, KHAN T A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater[J]. Journal of Environmental Management, 2012, 113: 170-183.

[13] HUANG H, XIAO X, YAN B, *et al*. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1/3): 247-252.

[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.

[15] FU H, LI Y, YU Z, *et al*. Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122481.

[16] DONG Y, LIN H. Ammonia nitrogen removal from aqueous solution using zeolite modified by microwave-sodium acetate[J]. Journal of Central South University, 2016, 23(6): 1345-1352.

[17] ZHANG G J, SUN Y H, XU Y. Review of briquette binders and briquetting mechanism[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 477-487.

[18] PUTRA R N, LEE Y H. Entrapment of micro-sized zeolites in porous hydrogels: Strategy to overcome drawbacks of

zeolite particles and beads for adsorption of ammonium ions[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 237: 116351.
[19] ZHAO B, GAIN A K, DING W, *et al*. A review on metallic porous materials: Pore formation, mechanical properties, and their applications[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 95(5/8): 2641-2659.
[20] LIN H, ZHENG Q, DONG Y, *et al*. Effect of modification and regulation on physicochemical properties of clinoptilolite, as well as nitrogen and phosphates removal performance[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2015, 93(5): 825-831.
[21] 仉铭坤, 杨红薇, 杜明阳, 等. 改性沸石对二级生化出水中氨氮的吸附特性 [J]. 环境工程学报, 2020, 14(4): 896-905.
[22] ELAIOPOULOS K, PERRAKI T, GRIGOROPOULOU E. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N_2-porosimetry analysis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 134(1/3): 29-43.
[23] 王文超, 管俊芳, 严春杰, 等. 片沸石处理氨氮废水的实验研究 [J]. 水处理技术, 2014, 40(8): 20-24.
[24] GAO Y N, ZHANG J Y. Chitosan modified zeolite molecular sieve particles as a filter for ammonium nitrogen removal from water[J]. International Journal of Molecular Sciences. 2020, 21(7): 2383.
[25] 蒋楠, 李彬, 赵明星, 等. 复合陶粒对水中氨氮和磷的吸附研究 [J]. 沈阳农业大学学报, 2022, 53(5): 600-610.
[26] 罗书舟, 王东田. 净水污泥柠檬酸钠改性焙烧制备陶粒吸附剂及其对废水中氨氮吸附性能的研究 [J]. 安全与环境工程, 2021, 28(5): 230-239.
[27] 江邓彪. 改性蒙脱土-沸石复合吸附剂对畜禽养殖废水中氮磷的吸附 [D]. 南昌: 南昌大学, 2024.
[28] 何李文泽, 陈钰, 赵玉婷, 等. 碱水热净水污泥吸附剂对氨氮的吸附性能 [J]. 水处理技术, 2022, 48(10): 82-87.
[29] 李荣, 王东田, 魏杰, 等. 硅酸钠改性净水污泥吸附剂制备及去除氨氮研究 [J]. 水处理技术, 2021, 47(10): 53-57, 61.
[30] 曹蕾, 张龙, 张效华, 等. 新型复合材料处理氮磷废水的性能研究 [J]. 环境科学学报, 2020, 40(11): 3950-3957.
[31] SANG W, MEI L, HAO S, *et al*. Na@La-modified zeolite particles for simultaneous removal of ammonia nitrogen and phosphate from rejected water: Performance and mechanism[J]. Water Science and Technology, 2020, 82(12): 2975-2989.
[32] MA X, LI Y, XU D, *et al*. Simultaneous adsorption of ammonia and phosphate using ferric sulfate modified carbon/zeolite composite from coal gasification slag[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 305: 114404.
[33] DOEKHI B Y, LEILABADY N M, FU M, *et al*. Simultaneous removal of ammonium ions and sulfamethoxazole by ozone regenerated high silica zeolites[J]. Water Research, 2021, 188: 116472.

Adsorption Performance of Modified Zeolite Granulation on Ammonia Nitrogen

LI Yuanxin[1], SUN Tao[1], CHEN Xing[2], LI Zhongyuan[2], LYU Shuguang[1]
(1. Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control for Chemical Processes, Ministry of Ecology and Environment, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. China Construction Eighth Engineering Division Environmental Protection Technology Co. Ltd, Shanghai 201900, China)

Abstract: A nitrogen removal granular material (MZ) was prepared from modified zeolite with the addition of polyvinyl alcohol (PVA) and sodium bicarbonate ($NaHCO_3$). The effects of dosage and initial pH on the adsorption performance of ammonium nitrogen (NH_4^+-N) were systematically investigated. The results showed that the NH_4^+-N removal rate of MZ reached 94.0% at an MZ dosage of 5 g/L and an initial pH of 7. The adsorption process of NH_4^+-N on MZ fitted well with the pseudo-second-order kinetic model and Freundlich adsorption isotherm model. The adsorption was jointly controlled by liquid film diffusion and intraparticle diffusion, with a saturated adsorption capacity of 8.4701 mg/g for NH_4^+-N. Four common coexisting cations exhibited inhibitory effects on NH_4^+-N adsorption by MZ, following the order of $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ After five regeneration cycles, MZ still retained an NH_4^+-N removal efficiency of over 80%. Combined with material characterization results, the adsorption of NH_4^+-N on MZ was predominantly governed by chemical adsorption via ion exchange, while physical adsorption played a secondary role.

Key words: modified zeolite; nitrogen removal; adsorption; granulation; ion exchange

（责任编辑：王晓丽）