

废水氨氮去除的天然吸附材料：研究现状与进展

刘 磐

西安航空职业技术学院航空维修工程学院，陕西 西安

收稿日期：2025年7月4日；录用日期：2025年8月7日；发布日期：2025年8月25日

摘 要

废水中的氨氮污染物是一种难以治理的污染物，其富营养化不仅会导致水体生态系统的恶化，还对人类健康构成严重威胁。氨氮的高效处理一直是一个难题，固体吸附法是一种很有前途的治理方法，但寻找资源丰富、成本低廉、环境友好、高效的吸附材料仍是一个挑战。开发低成本的氨氮吸附剂对环境和经济的长期可持续性发展至关重要。本文首先对膨润土、天然沸石、其他粘性材料等天然吸附材料及其改性形式对去除氨氮性能的研究进行了较为详细的述评，最后从吸附位点、吸附等温线模型(如Langmuir和Freundlich方程)、动力学模型(如准一级、准二级和粒子内扩散方程)以及吸附热力学等方面讨论了它们的吸附机理。采用合适的表面改性策略对丰富的天然资源进行有效改性将极大增强废水中氨氮的高效去除。最后，展望了天然吸附剂在氨氮去除中的应用前景和研究方向。

关键词

废水，氨氮，天然吸附材料，吸附机制

Natural Adsorbent Materials for Ammonia Nitrogen Removal from Wastewater: Research Status and Progress

Pan Liu

School of Aviation Maintenance Engineering, Xi'an Aeronautical Polytechnic Institute, Xi'an Shaanxi

Received: Jul. 4th, 2025; accepted: Aug. 7th, 2025; published: Aug. 25th, 2025

Abstract

Ammonia nitrogen in wastewater is a difficult-to-treat pollutant and its eutrophication not only

deteriorates aquatic ecosystems but also poses a serious threat to human health. Efficient treatment of ammonia nitrogen has always been a challenging issue. Solid adsorption method is a promising approach, but finding suitable adsorption materials that are resource-abundant, low-cost, environmentally friendly, and highly efficient remains a challenge. Developing low-cost ammonia nitrogen adsorbents is crucial for the long-term sustainable development of both the environment and economy. A detailed review of research on natural adsorbent materials as well as their modified counterparts for removing ammonia nitrogen was provided, including bentonite, natural zeolite, and other viscous materials. Then, the adsorption mechanisms were discussed from the perspectives of NH_4^+ adsorption sites, adsorption isotherm models (such as Langmuir and Freundlich equations), kinetic models (such as pseudo-first order, pseudo-second order, and intraparticle diffusion equations), and adsorption thermodynamics. Employing appropriate surface modification strategies on abundant natural resources will greatly enhance the efficient removal of ammonia nitrogen in wastewater. Finally, the prospects and research directions of natural adsorbents in ammonia nitrogen removal were also proposed.

Keywords

Wastewater, Ammonia Nitrogen, Natural Adsorbent Materials, Adsorption Mechanism

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氨氮作为一种营养元素，过量会导致水体富营养化。富营养化是一个全球性的重大环境问题，它会导致全球水功能的丧失，破坏人类的生存环境。因此，经济高效地修复废水中的氨氮已成为全球关注的问题。为了减轻氨氮污染的负面影响，人们研究了各种技术[1]-[3]，包括生物法、膜分离法、离子交换法、化学沉淀法和固体吸附法等。固体吸附法具有去除率高、操作简便、能耗低等优点，特别适用于生活污水、垃圾渗滤液等氨氮浓度较低的情况。由于有多种廉价吸附剂可供选择且易于获得和加工，使其在商业规模应用上具有广阔前景。然而，该技术的成功在很大程度上取决于寻找合适的吸附材料。



Figure 1. Modification methods of natural adsorbent materials

图 1. 天然吸附材料的改性方法

低成本吸附剂被认为是不需要太多处理的材料、自然资源丰富的农业和林业工业副产品和废物、通

过改性、活化或其他处理方法所得材料。许多学者研究了“低成本”吸附剂在废水处理中的应用。发现通过选择吸附性能好、环保、成本低的吸附剂,可以实现有效的氨氮吸附去除。对低成本的天然吸附材料进行改性以增强其与 NH_4^+ 离子的相互作用是一种具有实际应用前景的方法,常见改性方法见图 1 所示。

基于吸附材料成本和吸附剂制备工艺的复杂性等实际考虑,本文重点讨论自然界中广泛分布的膨润土、沸石、凹凸棒石等天然吸附材料及其改性形式对煤化工废水中氨氮的吸附性能,然后从吸附等温线模型、动力学模型以及吸附热力学等方面讨论吸附机理。

2. 天然吸附材料

2.1. 膨润土

膨润土是一种主要成分是蒙脱石的粘土矿,它是一种由一层铝氧八面体和两层硅氧四面体包裹体以 1:2 的比例夹在一起组成的铝硅酸盐材料。膨润土由于其良好的成本效益和在世界范围内的易得性而经常用作吸附剂材料。天然膨润土的原材料成本更低,进一步经物理和化学改性后,使其具有更高的经济性和更强的吸附能力。膨润土对 NH_4^+ 的强吸附能力源于其表面的强负电性和高阳离子交换容量(CEC),一般为 40~130 cmol/kg。Abdelfattah 等人发现膨润土去除饮用水中 NH_4^+ 的效果优于蒙脱石[4]。

为了提高膨润土对 NH_4^+ 的吸附性能,更多的学者研究改性膨润土对氨氮的吸附能力。Sun 等人研究了以钙基膨润土为载体并负载 $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 离子的吸附剂对氨氮的吸附能力。发现改性后,杂质含量降低, $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+$ 离子部分交换到层间,材料表面产生更多的孔隙,使氨氮的最大吸附容量增加到 46.90 mg/g [5]。因此,合理改性膨润土可以增加其孔隙率和氨氮吸附位点,提高氨氮的吸附效率。Cheng 等利用铝和单宁酸对膨润土进行双重改性,单宁酸增加了吸附剂表面的负电荷,进而增强 NH_4^+ 的吸附效果。经过 5 次再生循环,低温氨氮废水的去除率仍达到 70%,而天然膨润土的去除率仅为 30%左右[6]。Yadi 等人[7]发现壳聚糖/膨润土复合吸附材料具有 11.6 mg/g 的最大 NH_4^+ 吸附容量,而天然膨润土的 NH_4^+ 吸附容量仅为 0.75 mg/g。Xi 等人合成了新型多孔镁掺杂生物炭/膨润土微球用于同步去除并回收废水中 NH_4^+ 离子和磷酸盐,其中对 NH_4^+ 的最大吸附容量达 39.5 mg/g;进行实际废水中处理时, NH_4^+ 去除率可达 35.6% [8]。

2.2. 天然沸石

沸石因其储量大、分布广、价廉易得等优点,在许多研究中被用作常用的吸附原料。与膨润土的二维层状结构不同,由 Al^{3+} 和 Si^{4+} 组成的沸石通过氧桥形成四面体,形成带负电荷晶格的三维多孔骨架,这些负电荷被可交换阳离子平衡,使沸石成为最常用的离子交换剂之一,自 20 世纪 70 年代以来被广泛应用于 NH_4^+ 吸附。

沸石对氨氮的吸附主要是通过选择性离子交换进行的,斜发沸石对 NH_4^+ 具有较高的选择性,其吸附性能主要取决于水合阳离子的电荷、大小和离子交换位的结构。然而不可否认的是,天然沸石的吸附能力是很有限的。通常,可通过以下几种方法对沸石进行改性以增强 NH_4^+ 吸附能力:① 酸/碱处理,碱处理可将沸石的交换位点转化为 Na^+ 等形式,其中 NH_4^+ 对 Na^+ 具有更高的亲和力。② 增加表面积物理改性,Zielinski 等人采用功率密度约为 5 W/cm² 的超声波进行物理改性,将 NH_4^+ 去除率提高了约 30% [9]。③ 引入功能涂层以降低竞争吸附物的浓度并增强 NH_4^+ 的结合亲和力,Zhang 等人研究表明,用阴离子交换树脂包覆钠改性沸石使 NH_4^+ 去除率从 78% 提高到 95% [10]。④ 将沸石颗粒嵌入某一骨架中以降低扩散阻力。尽管沸石是一种低成本材料,但一些改性过程可能是能源密集型的,需要昂贵的化学试剂,这可能会阻碍其大规模应用。

2.3. 凹凸棒石

凹凸棒石也称为坡缕石,是一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐粘土矿物,由不连续的八面体和连

续的四面体交替形成。凹土具有独特的棒状结构，表面富含 Si-OH 基，具有较强的比表面积和孔隙率，广泛用于去除污/废水中所含氨氮、重金属离子、染料和有机污染物等污染物质。

已有研究证明凹凸棒石可以作为低成本原料来制备具有优异吸附性能的新型吸附剂。研究者认为凹凸棒石吸附氨氮是由物理吸附和化学吸附作用协同促进的。Yin 等将天然富钙凹凸棒石与 NaCl 和 MgCl₂ 溶液混合，干燥均匀后在 800℃ 下煅烧，得到一种可同时吸附氮和磷的新型吸附剂(NCAPNM) [11]。实验结果表明，NCAPNM 对 NH₄⁺ 的吸附过程主要是以化学吸附作用为主，NH₄⁺ 主要通过与 Mg²⁺ 和 Na⁺ 的交换作用去除。

天然凹凸棒土中杂质含量高、吸附容量低、选择性差等问题影响了其吸附性能，因此对其改性进行了广泛的研究。文献中常用的改性方法有酸改性、碱改性、热改性、有机改性等。Wang 等通过酸化、碱化、焙烧和钠改性对比研究，发现与其他改性方法相比，钠改性并没有显著提高改性吸附剂对氨氮的去除率，碱改性对氨氮的去除效果最好。原因是碱液可以选择性地去除凹凸棒石的硅元素，从而降低硅铝比，使得凹凸棒石的离子交换容量提升，进而凹凸棒石的比表面积也得到显著提高[12]。

2.4. 其他粘土材料

大量的天然粘土材料(NCM)、地质聚合物和废弃混凝土等廉价、无毒的材料也是很有前途的 NH₄⁺ 吸附材料，据报道，NCM 的价格比活性炭便宜 20 倍。因此，研究不同类型的 NCM 的吸附能力非常重要。Sanguanpak 等人开发了一种以偏高岭土为原料的多孔地聚物颗粒用于回收 NH₄⁺，发现 15%发泡地聚物颗粒即可从预处理后的猪场废水中去除 80%的 NH₄⁺，最大 NH₄⁺ 吸附容量可达 47 mg/g [13]。Jing 等人[14]还发现，埃洛石在初始 NH₄⁺ 浓度为 600 mg/L 时显示出 1.66 mg/g 的 NH₄⁺ 吸附能力(pH = 5.6, 303 K)，并且随着 NH₄⁺ 初始浓度、pH 值和温度(288~313 K)的增加而增加。

许多人造粘土材料也已经生产并进行了相关试验，但很多人造粘土材料的 NH₄⁺ 吸附能力与 NCM 相当，甚至低于 NCM。Valentina 等人合成了一种高岭土基 K 型地聚物作为吸附剂从真实市政废水中回收铵离子，表现出高铵选择性和高吸附容量，且经多次吸附/再生循环后，地聚物颗粒性能无衰减[15]。Cheng 等人[16]合成了富钠水钠锰矿，发现其对 NH₄⁺ 的吸附能力为 22.61 mg/g。Zhang 等人[17]报道了对作为一种工业建筑垃圾的废弃混凝土进行再利用研究，发现铝酸三钙作为波特兰水泥中的矿物相，在 298 K、6.5 g/L 的投加量下，对氨氮去除率最大可达 155.4 mg/g。该法不仅可减少对填埋场的二次污染，而且还能节省土地资源。

综上所述，各天然吸附材料由于形成条件、结构特征、组成成分等属性不同加之改性方法、改性条件等不同选择，会进一步加剧它们的吸附性能差异。根据现有文献资料，本综述进一步简要整理几类天然及其改性吸附材料的吸附性能等关键参数(见表 1)，以期对相关研究提供一定的参考和借鉴。

3. 氨氮的吸附去除机理

Table 1. Comparison of the performance among several natural adsorbent materials
表 1. 几类天然吸附材料的性能对比

吸附材料	初始氨氮浓度/mg·L ⁻¹	平衡时间/min	最大吸附容量/mg·g ⁻¹	去除率/%	参考文献
改性膨润土	200	60	46.90	71.7	[6]
沸石	200	100	30.10	84.95	[18]
凹凸棒土	200	100	28.17	85.92	[18]
蛭石	1000	30	50.06	~90	[19]
蒙脱石	1000	30	40.84	~58	[19]
埃洛石	600	30	1.66	~17	[19]

探究吸附机理可以揭示吸附过程的共同规律,为系统设计新型高效吸附材料提供指导。对于 NH_4^+ 在水相中的吸附机理,笔者首先确定在常用吸附材料上 NH_4^+ 吸附位点,然后借助吸附等温线和动力学模型拟合来揭示吸附过程中的化学/物理途径,最后通过热力学分析解释温度对吸附过程的影响。

3.1. NH_4^+ 吸附位点

NH_4^+ 在吸附材料表面的吸附位置和机理取决于吸附材料的性质和与 NH_4^+ 相互作用过程。一般认为 NH_4^+ 是小离子,与吸附剂表面的物理作用很弱,而离子交换则涉及吸附材料表面上带有相同电荷离子被 NH_4^+ 取代的可逆交换,被认为是外表面络合机制。化学吸附则是 NH_4^+ 与材料结构中主要官能团间形成化学键和/或它们之间形成静电引力,这种吸附作用被认为是内表面络合机制。

膨润土结构中 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的同晶取代使膨润土表面带负电,使 NH_4^+ 通过静电作用吸附在膨润土表面,平衡晶格中正电荷不足的间隙阳离子如 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 等的存在使膨润土具有较高的离子交换能力。然而,Alshameri 等人发现埃洛石比其他天然粘土材料具有更多的表面负电荷,但 NH_4^+ 吸附量较低,可见静电作用不是埃洛石唯一的吸附途径[19]。相反,阳离子交换被认为是天然粘土如沸石的主导机制,该结论通过 FTIR 分析在 1430 cm^{-1} 处观察到 NH_4^+ 变形得到证实[19]。对于高浓度氨氮的沸石吸附机制,笔者通过实验证实和理论计算,发现天然沸石对高浓度 NH_4^+ 的吸附受多种作用形式共同影响,主要由离子交换过程、静电引力和化学吸附作用协同促进,同时氢键作用也起重要辅助作用[20]。(见图 2)

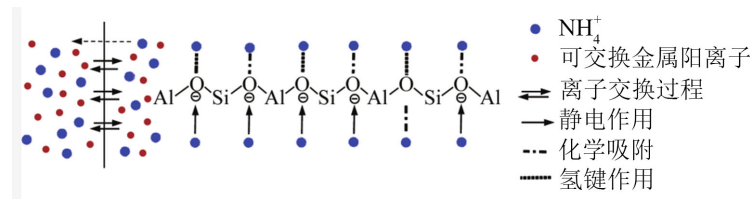


Figure 2. Mechanism of high-concentration NH_4^+ adsorption by the natural zeolite

图 2. 天然沸石吸附高浓度 NH_4^+ 的机理示意[20]

3.2. 吸附等温线

最广泛使用的吸附等温线是 Langmuir (式(1))和 Freundlich (式(2))模型。前者假设吸附发生在吸附材料表面特定的均匀位点,也称为单层吸附。后者认为吸附材料表面不均匀且假设不同吸附位点具有不同的吸附能。它们的线性方程分别表示如下:

$$\text{Langmuir 方程: } \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_s k_1} + \frac{c_e}{q_s} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 方程: } \ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (2)$$

其中:

q_s ——最大吸附容量, mg/g

c_e ——平衡时 NH_4^+ 的浓度, mg/L

q_e ——平衡时 NH_4^+ 的吸附容量, mg/g

k_1 ——朗缪尔吸附常数

k_f ——弗罗因德利希吸附常数, mg/L

$1/n$ ——与吸附容量和吸附强度有关的特征常数,通常认为 $1/n = 0.1 \sim 1$ 有利于吸附,而 $n = 1$ 表示线

性吸附关系, 当 $1/n$ 大于 2 时, 吸附过程难以发生。

许多研究认为, 与 Freundlich 模型相比, Langmuir 模型可以更好地反映实验结果。Ismadji 等人的研究表明, 膨润土和膨润土/水热炭复合材料的 Langmuir 模型的 R^2 值比 Freundlich 模型更接近 1 [21]。然而, Freundlich 模型也可以针对吸附过程提供一些洞察信息。Cheng 等人[6]发现 Freundlich 方程中的 $1/n$ 值约为 0.2, 表明改性膨润土对 NH_4^+ 的吸附是有利的; 随着温度的升高, $1/n$ 值变低, 表明吸附过程是放热过程。此外, Xu 等人观察到改性沸石对 NH_4^+ 吸附过程的 $1/n$ 值 < 1 , 认为该过程符合化学吸附机理[22]。

3.3. 吸附动力学

准一级动力学模型、准二级动力学模型以及颗粒内扩散动力学模型是广泛使用的三种动力学模型。这三种模型的方程式分别表示如下:

$$\text{准一级动力学模型: } q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$\text{准二级动力学模型: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$\text{颗粒内扩散动力学模型: } q_t = k_3 t^{0.5} + m \quad (5)$$

其中:

q_t ——在任何时间 t (min) 时 NH_4^+ 吸附量, mg/g

q_e ——在任何时间 t (min) 和平衡时间时 NH_4^+ 吸附量, mg/g

k_1 ——准一级动力学方程的速率常数, 与吸附速率成正比, min^{-1}

k_2 ——准二级动力学方程的速率常数, 与吸附速率成反比, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$

k_3 ——颗粒内扩散动力学方程的速率常数, 表示扩散膜厚度的特征参数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$ 。 $m = 0$ 表示吸附由颗粒内扩散主导, 否则由膜扩散和颗粒内扩散两者控制。较高的 m 值表示显著的膜扩散过程。

准一级动力学模型认为吸附过程为物理吸附, 准二级动力学模型表明吸附过程是更具化学亲和力的反应, 包括电子共享、电子交换或表面络合过程。一般而言, 准二级动力学与 NH_4^+ 吸附过程具有更好的相关性。Xu 等人[22]发现, 改性沸石同时去除 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的效果更适合于用准二级动力学方程来描述, 认为 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 与改性沸石之间存在静电吸附或配体交换作用, 但单独 NH_4^+ 去除过程是由于静电物理作用所致。化学吸附可能是速率决定步骤, 其中通过吸附质离子与吸附材料之间的电子共享或交换引入价键或配位键。

当边界层扩散和颗粒内扩散都是限速步骤时, 引入颗粒内扩散模型予以描述吸附过程。Putra 和 Lee 比较了沸石颗粒(ZP)、沸石珠(ZBs)和聚乙烯醇海藻酸盐-ZPs (PAZ)的吸附过程, 发现 NH_4^+ 吸附到 ZB 上主要受颗粒内扩散控制, 而使用 ZPs 和 PZA 的速率决定步骤都是边界层扩散和颗粒内扩散[23]。

3.4. 吸附热力学

吸附热力学研究对于预测吸附机理是必不可少的, 与吸附过程有关的热力学参数, 如 ΔG^0 (kJ/mol)、 ΔH^0 (kJ/mol) 与 ΔS^0 (kJ/mol), 可用于确定吸附过程符合物理吸附或化学吸附。 ΔG^0 可由 Van't Hoff 方程计算而得(见式(6)), 而其中 ΔH^0 和 ΔS^0 常借助式(7)对实验结果进行线性拟合而得[24]。

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (6)$$

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

其中:

T——绝对温度, K

R——摩尔气体常数,

ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 的值由 $\ln K_c \sim 1/T$ 曲线的斜率和截距计算得到

大多数研究中 ΔG^0 为负值, 表明吸附过程是自发的, 一般认为该反应是通过物理吸附进行的(ΔG 值为 $0 \sim -20$ kJ/mol)和化学吸附(ΔG 值为 $80 \sim 400$ kJ/mol)。许多研究观察到吸附过程的 $\Delta H^0 < 0$, 表明 NH_4^+ 的吸附是放热的, 低温是有利吸附的。Wang 等人[25]发现 ΔS 为正值, 反映了该吸附反应的随机性随温度的升高而增加, 也表明吸附剂材料对 NH_4^+ 的亲合力增加。然而, 研究斜发沸石作为吸附材料进行吸附过程的热力学参数表明, 斜发沸石的吸附过程是非自发的, 吸附速率随着温度的升高而降低, 因此显示了吸附的放热性质[26]。综上所述, 吸附质和吸附材料决定了吸附过程的不同热力学行为。

4. 结论

4.1. 结论

有效去除 NH_4^+ 对保护水资源至关重要。利用廉价、资源丰富的天然材料如膨润土、沸石、凹凸棒石、其他粘性材料等进行 NH_4^+ 吸附被认为是一种有效的途径, 它们具有去除率高、成本低, 操作简单以及环境友好等特点。这些优势使这些天然吸附材料具有很强的竞争力, 得到了广泛的应用。

通过从吸附等温线模型、动力学模型以及吸附热力学等方面进行吸附机理探讨, 发现天然吸附材料在吸附去除 NH_4^+ 的过程中, 可通过化学离子交换、电子吸附或电子共享、颗粒内扩散等方式对氨氮进行单层或双层的物理吸附、化学吸附或同时存在物理和化学等吸附作用。由于吸附材料结构和性质的不同, 吸附过程中的热力学行为也会有所不同, 一般情况下吸附 NH_4^+ 时表现出放热特性。

4.2. 展望

(1) 吸附材料的工业化应用探索。目前, 吸附材料的合成以及应用研究主要集中在实验室规模阶段, 虽然已经取得了一系列重要成果, 但将这些吸附材料大规模应用于工业和城市污水处理仍面临诸多挑战, 如利用工业副产品或废弃物作为原料, 深入分析吸附材料合成过程中的成本效益。开发适合大规模生产的吸附材料合成技术, 确保在放大生产过程中材料性能的稳定性和一致性。

(2) 吸附材料的再生是实现其可持续应用的关键环节。目前, 吸附材料的再生方法虽有多种, 但再生效率仍有待提高。未来的研究需要重点关注以下几个方面: ① 可探索和开发更加高效、快速的吸附材料再生工艺, 如新型的物理再生方法和化学再生方法; ② 深入研究吸附材料在再生过程中的微观结构变化和吸附位点的恢复机制; ③ 系统评估再生后吸附材料的吸附性能、机械性能和环境稳定性等, 确保其在多次再生后仍能保持良好的使用性能。

(3) 吸附的 NH_4^+ 与吸附材料的再利用和处置是当前研究面临的另一重要挑战。将 NH_4^+ 饱和的吸附剂材料作为肥料再利用, 不仅能改善土壤理化性质, 还能提高土壤微生物量和土壤肥力[27]。相较于传统处理方法, 其在环境友好性和资源回收利用方面展现出显著的优势, 已成为一种极具潜力的可持续处理策略。然而, 目前只有少数研究开始关注 NH_4^+ 的再循环以及养分释放。

(4) 水体成分复杂多样, 其长期性能、回收与再生能力难以预测。可通过模拟与实际应用来预测其长期吸附容量及回收再生效果。例如, 可借助美国地质调查局提供的 PHREEQC 模型模拟软件, 通过模拟、计算和评估污染物在复杂溶液中的形态、物种形成及反应过程, 从而预测其长期性能。

基金项目

西安航空职业技术学院校级自然科学一般项目(22XHZZK-10)。

参考文献

- [1] Adam, M.R., Othman, M.H.D., Abu Samah, R., Puteh, M.H., Ismail, A.F., Mustafa, A., *et al.* (2019) Current Trends and Future Prospects of Ammonia Removal in Wastewater: A Comprehensive Review on Adsorptive Membrane Development. *Separation and Purification Technology*, **213**, 114-132. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.030>
- [2] Cruz, H., Law, Y.Y., Guest, J.S., Rabaey, K., Batstone, D., Laycock, B., *et al.* (2019) Mainstream Ammonium Recovery to Advance Sustainable Urban Wastewater Management. *Environmental Science & Technology*, **53**, 11066-11079. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00603>
- [3] Karri, R.R., Sahu, J.N. and Chimmiri, V. (2018) Critical Review of Abatement of Ammonia from Wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, **261**, 21-31. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.120>
- [4] Abdelfattah, I., Abdelwahab, W. and M. El-Shamy, A. (2022) Environmental Remediation of Contaminated Wastewater with Ammonium Using Clay-Based Adsorbents. *Nature Environment and Pollution Technology*, **21**, 1971-1982. <https://doi.org/10.46488/nept.2022.v21i04.052>
- [5] Sun, Z., Qu, X., Wang, G., Zheng, S. and Frost, R.L. (2015) Removal Characteristics of Ammonium Nitrogen from Wastewater by Modified Ca-bentonites. *Applied Clay Science*, **107**, 46-51. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.003>
- [6] Cheng, H., Zhu, Q. and Xing, Z. (2019) Adsorption of Ammonia Nitrogen in Low Temperature Domestic Wastewater by Modification Bentonite. *Journal of Cleaner Production*, **233**, 720-730. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.079>
- [7] Gaouar Yadi, M., Benguella, B., Gaouar-Benyelles, N. and Tizaoui, K. (2016) Adsorption of Ammonia from Wastewater Using Low-Cost Bentonite/Chitosan Beads. *Desalination and Water Treatment*, **57**, 21444-21454. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1119747>
- [8] Xi, H., Zhang, X., Hua Zhang, A., Guo, F., Yang, Y., Lu, Z., *et al.* (2022) Concurrent Removal of Phosphate and Ammonium from Wastewater for Utilization Using Mg-Doped Biochar/Bentonite Composite Beads. *Separation and Purification Technology*, **285**, Article ID: 120399. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120399>
- [9] Zieliński, M., Zielińska, M. and Dębowski, M. (2016) Ammonium Removal on Zeolite Modified by Ultrasound. *Desalination and Water Treatment*, **57**, 8748-8753. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1024750>
- [10] Zhang, H., Li, A., Zhang, W. and Shuang, C. (2016) Combination of Na-Modified Zeolite and Anion Exchange Resin for Advanced Treatment of a High Ammonia-Nitrogen Content Municipal Effluent. *Journal of Colloid and Interface Science*, **468**, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.006>
- [11] Yin, H. and Kong, M. (2014) Simultaneous Removal of Ammonium and Phosphate from Eutrophic Waters Using Natural Calcium-Rich Attapulgite-Based Versatile Adsorbent. *Desalination*, **351**, 128-137. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.029>
- [12] Wang, Y., Liu, Y., Dong, Y., *et al.* (2011) Adsorption of Ammonia Nitrogen on Modified Palygorskites and Zeolite in Waste Water. *Applied Chemical Industry*, **40**, 985-992.
- [13] Sanguanpak, S., Wannagon, A., Saengam, C., Chiemchaisri, W. and Chiemchaisri, C. (2021) Porous Metakaolin-Based Geopolymer Granules for Removal of Ammonium in Aqueous Solution and Anaerobically Pretreated Piggery Wastewater. *Journal of Cleaner Production*, **297**, Article ID: 126643. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126643>
- [14] Jing, Q., Chai, L., Huang, X., Tang, C., Guo, H. and Wang, W. (2017) Behavior of Ammonium Adsorption by Clay Mineral Halloysite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **27**, 1627-1635. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(17\)60185-7](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(17)60185-7)
- [15] Medri, V., Papa, E., Landi, E., Maggetti, C., Pinelli, D. and Frascari, D. (2022) Ammonium Removal and Recovery from Municipal Wastewater by Ion Exchange Using a Metakaolin K-Based Geopolymer. *Water Research*, **225**, Article ID: 119203. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119203>
- [16] Cheng, Y., Huang, T., Shi, X., Wen, G. and Sun, Y. (2017) Removal of Ammonium Ion from Water by Na-Rich Birnesite: Performance and Mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, **57**, 402-410. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.11.015>
- [17] Zhang, P., Zeng, X., Wen, X., Yang, C., Ouyang, S., Li, P., *et al.* (2019) Insights into Efficient Removal and Mechanism for Ammonium from Aqueous Solution on Tricalcium Aluminate. *Chemical Engineering Journal*, **366**, 11-20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.010>
- [18] Papaevangelou, V., Bakalakou, K.A., Tsilinkos, J. and Akratos, C.S. (2023) Testing Zeolite and Palygorskite as a Potential Medium for Ammonium Recovery and Brewery Wastewater Treatment. *Water*, **15**, Article 4069. <https://doi.org/10.3390/w15234069>
- [19] Alshameri, A., He, H., Zhu, J., Xi, Y., Zhu, R., Ma, L., *et al.* (2018) Adsorption of Ammonium by Different Natural Clay Minerals: Characterization, Kinetics and Adsorption Isotherms. *Applied Clay Science*, **159**, 83-93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.007>
- [20] 刘磐, 刘永军, 刘兴社, 等. 天然沸石对高浓度 NH_4^+ 吸附机理研究[J]. 工业水处理, 2023, 43(2): 68-75.

-
- [21] Ismadji, S., Tong, D.S., Soetaredjo, F.E., Ayucitra, A., Yu, W.H. and Zhou, C.H. (2016) Bentonite Hydrochar Composite for Removal of Ammonium from Koi Fish Tank. *Applied Clay Science*, **119**, 146-154. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.022>
- [22] Xu, Q., Li, W., Ma, L., Cao, D., Owens, G. and Chen, Z. (2020) Simultaneous Removal of Ammonia and Phosphate Using Green Synthesized Iron Oxide Nanoparticles Dispersed onto Zeolite. *Science of the Total Environment*, **703**, Article ID: 135002. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135002>
- [23] Putra, R.N. and Lee, Y.H. (2020) Entrapment of Micro-Sized Zeolites in Porous Hydrogels: Strategy to Overcome Drawbacks of Zeolite Particles and Beads for Adsorption of Ammonium Ions. *Separation and Purification Technology*, **237**, Article ID: 116351. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116351>
- [24] Lima, E.C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J.C. and Anastopoulos, I. (2019) A Critical Review of the Estimation of the Thermodynamic Parameters on Adsorption Equilibria. Wrong Use of Equilibrium Constant in the Van't Hoff Equation for Calculation of Thermodynamic Parameters of Adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, **273**, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- [25] Wang, X., Lü, S., Gao, C., Feng, C., Xu, X., Bai, X., *et al.* (2016) Recovery of Ammonium and Phosphate from Wastewater by Wheat Straw-Based Amphoteric Adsorbent and Reusing as a Multifunctional Slow-Release Compound Fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4**, 2068-2079. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01494>
- [26] Tosun, İ. (2012) Ammonium Removal from Aqueous Solutions by Clinoptilolite: Determination of Isotherm and Thermodynamic Parameters and Comparison of Kinetics by the Double Exponential Model and Conventional Kinetic Models. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **9**, 970-984. <https://doi.org/10.3390/ijerph9030970>
- [27] Ding, Y., Liu, Y., Liu, S., Li, Z., Tan, X., Huang, X., *et al.* (2016) Biochar to Improve Soil Fertility. A Review. *Agronomy for Sustainable Development*, **36**, Article No. 36. <https://doi.org/10.1007/s13593-016-0372-z>