

酸 - 碱复合改性沸石对氨氮吸附性能的机制分析

石文帝, 范志平, 周琼洁, 王同伟

辽宁石油化工大学环境与安全工程学院, 辽宁 抚顺

收稿日期: 2025年10月17日; 录用日期: 2025年11月3日; 发布日期: 2025年11月11日

摘 要

本文主要探究柠檬酸和氢氧化钠复合改性沸石对废水中氨氮吸附能力的变化, 通过考察吸附动力学、等温线以及溶液pH值、初始浓度、共存离子等因素对吸附效果的影响, 揭示其吸附机理以及最佳吸附条件。研究表明, 复合改性沸石结合了柠檬酸改性和氢氧化钠改性的优点引入了羟基和羧基, 并且避免了柠檬酸堵塞孔隙和氢氧化钠破坏结构的缺点, 最大吸附量达到了5.623 mg/g, 大于原沸石的3.971 mg/g, 复合改性沸石对氨氮的吸附机理是静电吸引、离子交换和化学络合三者的协同作用, 该研究结果可为氨氮废水的吸附研究提供科学依据。

关键词

氨氮处理, 改性沸石, 物理吸附, 离子交换, 络合作用

Adsorption Performance and Mechanism Analysis of Ammonia Nitrogen by Acid-Base Sequential Composite Modified Zeolite

Wendi Shi, Zhiping Fan, Qiongjie Zhou, Tongwei Wang

School of Environmental and Safety Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning

Received: October 17, 2025; accepted: November 3, 2025; published: November 11, 2025

Abstract

This study primarily investigates the changes in the adsorption capacity of ammonia nitrogen in

wastewater by zeolite modified with a citric acid and sodium hydroxide composite. By examining the effects of adsorption kinetics, isotherms, and factors such as solution pH, initial concentration, and coexisting ions on the adsorption efficiency, the study reveals the adsorption mechanism and optimal adsorption conditions. The results show that the composite-modified zeolite combines the advantages of citric acid modification and sodium hydroxide modification, introducing hydroxyl and carboxyl groups while avoiding the drawbacks of pore blockage caused by citric acid and structural damage induced by sodium hydroxide. The maximum adsorption capacity reaches 5.623 mg/g, which is significantly higher than the 3.971 mg/g of the original zeolite. It can be concluded that the adsorption mechanism of ammonia nitrogen by the composite-modified zeolite is the synergistic effect of electrostatic attraction, ion exchange, and chemical complexation. The findings of this study can provide a scientific basis for the research on ammonia nitrogen adsorption in wastewater.

Keywords

Ammonia Nitrogen Treatment, Modified Zeolite, Physical Adsorption, Ion Exchange, Complexation

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($\text{NH}_4^+\text{-N}$)是水体富营养化的主要诱因之一,过量的氨氮不仅导致藻华暴发,严重威胁饮用水安全和生态环境健康[1]。传统的氨氮去除技术包括生物硝化、气体吹脱和离子交换等方法,其中离子交换法因反应稳定、吸附剂可再生而被广泛应用。沸石作为一种天然多孔硅铝酸盐矿物,具备高比表面积、丰富的孔道结构以及可交换的阳离子位点等特点,广泛应用于污水中氨氮的吸附研究[2]。然而,由于天然沸石的吸附容量和速率受限于表面活性位点的数量和孔径分布,为了提高沸石吸附效率,沸石的改性成为了新的研究方向。常见的改性剂包括 NaCl、NaOH、EDTA 等,能够增加沸石的比表面积、引入更多的交换位点,从而显著提高氨氮的去除率,柠檬酸作为一种来源广泛、价格低廉、可生物降解的绿色有机酸,对沸石骨架结构的破坏较小,不仅能够有效清洗沸石孔道,而且在沸石表面引入含氧官能团羧基和羟基,通过络合等作用增强对特定污染物的吸附能力;氢氧化钠改性会增加沸面孔径结构和活性位点[3],故而将 2 种改性方式相结合能否结合优点并且能够避免缺点成为本文研究的新思路。因此,本文通过评价沸石的酸碱处理是否可提高其对于氨氮的吸附能力,并重点考量酸-碱贯序改性的材料性能,针对氢氧化钠改性会破坏沸石的主体结构从而导致后续改性无法进行的不足,以柠檬酸作为有机酸作为改性起点及对沸石结构的保护性优势,评价沸石的酸-碱处理对其氨氮吸附能力的影响,通过考察吸附动力学、等温线以及溶液 pH 值、初始浓度、共存离子等因素对吸附效果的作用,分析并揭示其吸附机制。

2. 实验材料和研究方法

2.1. 实验材料

本实验主要进行吸附材料的选取,主要实验材料为商品化沸石,粒径取 0.5~1 mm 左右,实验所需污水为纯水配制,所需药品为氯化铵、氢氧化钠、酒石酸钾钠、纳氏试剂、柠檬酸、氯化钠,所需微生物为微生物菌液(安徽全民环保科技有限公司生产的氨氮降解菌,有效菌总数 $\geq 2.0 \times 10^8$ cfu/g)。所需仪器为紫外分光光度仪、恒温振荡器、pH 计。

2.2. 实验内容

2.2.1. 改性沸石的制备

取粒径为 0.125~1 mm 的沸石, 用纯净水洗净, 在 80℃ 温度下进行烘干, 制备出 A-ZEN; 将 A-ZEN 以 1:20 的固液比加入 1 mol/L 柠檬酸溶液中 1:10 固液比进行过配制, 在磁力搅拌器 80℃、150 r/min 搅拌 2 h, 静置 12 h, 用纯净水洗净, 在 60~80℃ 条件下烘干, 制备出 B-ZEN; 将 A-ZEN 以 1:20 的固液比分别加入浓度 0.5 mol/L 的氢氧化钠、氯化钠中, 在磁力搅拌器 25℃、150 r/min 搅拌 4 h, 静置 12 h, 用纯净水洗净, 在 105℃ 条件下烘干, 做出 C-ZEN、D-ZEN; 其制备方法为将 B-ZEN 加入以 1:20 的固液比加入到 0.5 mol/L NaOH 溶液中在磁力搅拌器 25℃、150 r/min 搅拌 10 min, 在 60~80℃ 烘干制备出 E-ZEN。

2.2.2. 表征测定

沸石元素含量采用 EDS 能谱分析仪(SU9000, 日立, 日本)测定, 沸石比表面积和孔径分布采用 BET 比表面积分析仪(V-Sorb 2800P, 金埃谱科技, 中国)测定, 沸石表面官能团采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700, 赛默飞, 美国)测定, X 衍射与扫描电镜(SEM)。

2.2.3. 静态吸附试验

在 100 mg/L 氨氮的 250 mL 水中分别投加 2 g 的 5 种沸石, 在 0~630 min 吸附时间内测定氨氮含量, 每 60 min 进行一次检测。在不同 pH 值(2~12)、 NH_4^+ 初始浓度(5 mg/L~250 mg/L)、时间(1~600 min)和温度(20~80℃)条件下, 将 A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 投入含 NH_4^+ 水溶液。置于恒温水浴振荡器中振荡一定时间后取出静置, 取上层清液, 使用直径为 0.45 μm 的滤膜过滤后, 采用国标(HJ535-2009)测量 NH_4^+ 剩余浓度值。

NH_4^+ 去除率(E, %)和吸附容量(q_e , mg/g)分别由式(1)和(2)得出。

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad (1)$$

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\% \quad (2)$$

2.2.4. 吸附动力学

动力学模型可用于分析氨氮在沸石上的吸附过程, 并从中推断吸附机理和动力学行为[4]。采用伪一级动力学模型(PFO)、伪二级动力学模型(PSO)和颗粒内扩散模型来拟合吸附实验数据[5]。PFO 式(3)、PSO 式(4)和颗粒内扩散模型式(5)方程如下:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

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

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5)$$

其中 q_e 是平衡吸附容量, mg/g; q_t 是 t 时刻的吸附容量, mg/g; k_1 是一级动力学过程的速率常数, min^{-1} ; k_2 是二级动力学过程的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_p 是粒子内扩散动力学过程的速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$ 。

2.2.5. 吸附等温线实验

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型对合成沸石吸附氨氮的数据进行拟合, 根据拟合数据得到的相关度, 得到吸附剂与吸附质之间的吸附类型[6]。Langmuir 式(6)和 Freundlich 式(7)的方程如下:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (7)$$

式中 k_L 为 Langmuir 常数, L/mg; q_m 为最大吸附容量, mg/g; k_F 为 Freundlich 常数, mg/g; n 为吸附强度。

2.2.6. 表征测定

为了评估温度对沸石吸附的影响,在 298 K、308 K、318 K 和 328 K 的不同温度下进行了吸附实验。采用式(8)、(9)和(10)计算了合成沸石吸附 NH_4^+ 的热力学参数,包括焓(ΔH)、熵(ΔS)和吉布斯自由能(ΔG)。根据不同温度下的吸附数据计算相关热力学数据,计算公式如下:

$$\Delta G = -RT \ln k_c \quad (8)$$

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

$$k_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

式中, R 是理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 是开尔文温度, K; k_c 是吸附热力学平衡常数。

2.2.7. 原位再生实验

废水为纯水配置废水,硝化菌为已经活化的成品菌液,取 5 个锥形瓶,分别加入 100 mg/L 的废水 100 ml,分别 5 个锥形瓶中加入 2g A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN,震荡,720 min 后测量其去除率和吸附容量,取出样品为 A、B、C、D、E,用去离子水清洗,将样品加入到已活化硝化菌中,由于次阶段要保证硝化菌的最大活性,实验温度为 25~30°C, pH 为 6.5~7.5,曝气后经充分反应,加入到 100 mg/L 的废水 100 ml 中震荡,720 min 后测量其去除率和吸附容量,重复 3 次,从而确定其再生效果。

3. 结果与讨论

3.1. 表征分析

3.1.1. SEM 分析

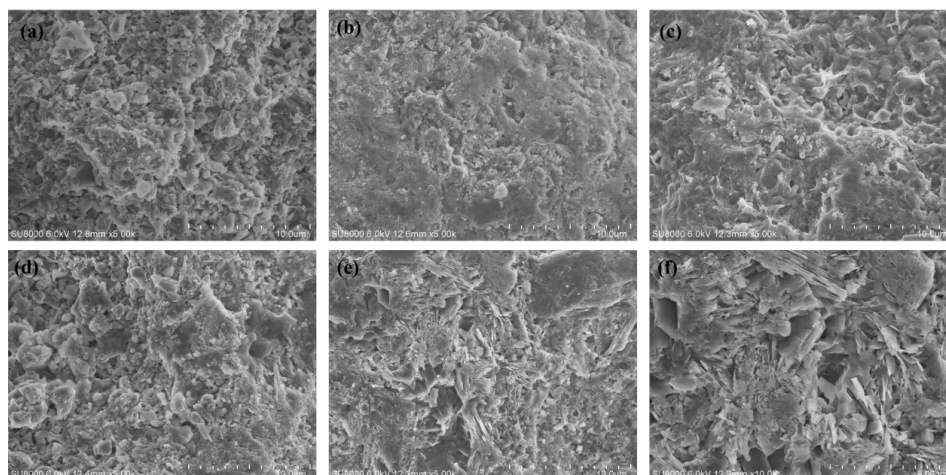


Figure 1. SEM images of A-ZEN; B-ZEN; C-ZEN; D-ZEN and E-ZEN

图 1. A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 的 SEM 图

SEM 实验结果表明,天然沸石表面较粗糙,晶体结构相对紧密,具有颗粒杂质,孔道分布不均匀。柠檬酸改性后的沸石,可以看出表面更加光滑,孔道数量减少,说明柠檬酸负载到了载体的孔道中,而氢氧化钠改性沸石的表面结构有所改变,孔结构变得更加均匀;图 1(d)与图 1(a)相比较,表面孔隙中杂质减少了[7],这主要是因为 Na^+ 与 Mg 、 Ga 的交换作用;图 1(e)与图 1(a)相比较,结构变得均匀且光滑,图 1(f)相对于图 1(b)来说孔结构变宽,相对于图 1(c)来说孔道数量减少,说明复合改性结合了酸碱改性的特点[8]。

3.1.2. BET 分析

实验结果表明,沸石的结构主要为介孔结构[9]。柠檬酸改性沸石和复合改性沸石的比表面积较天然沸石比表面积增加较大,而 NaCl 改性沸石和氢氧化钠改性沸石的平均孔径增加较大(表 1)。氯化钠改性沸石和复合改性沸石孔道容积增大, Na^+ 进入沸石内部与金属阳离子发生置换反应;氢氧化钠使沸石发生局部坍塌,孔径变大,因而比表面积有所降低。B-ZEN 与 A-ZEN 相比、E-ZEN 和 C-ZEN 相比,说明柠檬酸的改性会使平均孔径降低[10],但是比表面积大幅度增加,说明柠檬酸负载对比表面积和微孔有很大的影响,主要负载到微孔孔道内,结合所有数据可以发现,复合改性沸石结合了柠檬酸改性和氢氧化钠改性的优点,比表面积和孔道容积都出现大幅增加,平均孔径也有所提高,因此其吸附效果较优。

Table 1. BET analysis results of modified zeolite
表 1. 改性沸石的 BET 分析结果

改性沸石材料	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔道容积/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	平均孔径(nm)
A-ZEN	17.6632 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	0.0560 cm^3/g	12.6817 nm
B-ZEN	23.9621 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	0.0571 cm^3/g	9.5317 nm
C-ZEN	12.1553 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	0.0500 cm^3/g	16.4537 nm
D-ZEN	18.1423 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	0.0690 cm^3/g	15.2131 nm
E-ZEN	22.5845 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	0.0759 cm^3/g	13.4428 nm

3.1.3. X 衍射分析和 FTIR 分析

图 2(a)为 A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 的 XRD 图谱。天然斜发沸石主要晶相为石英。4 种改性的沸石的衍射峰峰形较天然沸石在 20.856° 和 26.64° 的衍射峰有所降低,说明发生离子交换反应,使沸石的结晶程度有所降低,增大了沸石的晶格缺陷,增强了沸石的表面活性[11],尤其 NaCl 改性和复合改性的沸石相对降低得更多,因此其吸附效果相对更好。

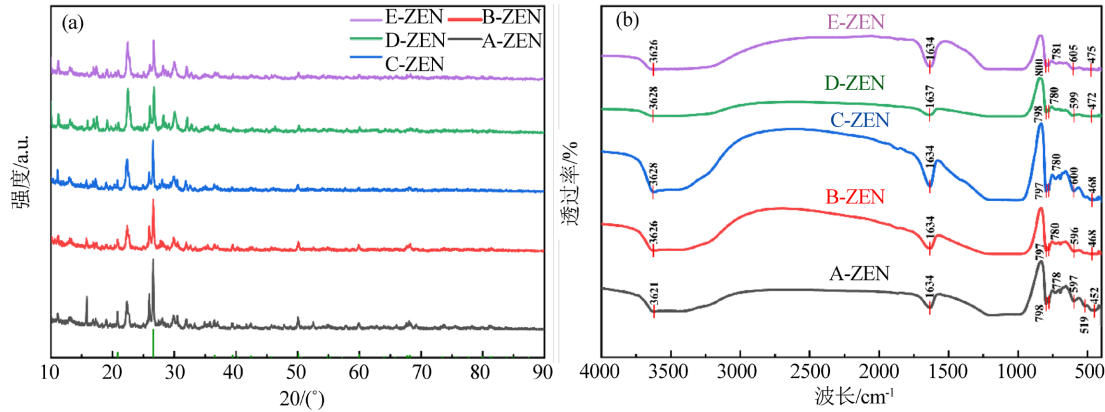


Figure 2. XRD patterns of modified zeolite and FTIR spectra of modified zeolite
图 2. 改性沸石的 XRD 图谱和改性沸石的 FTIR 图谱

4种改性的沸石 FTIR 图谱与天然沸石相比(图 2(b)), 其伸缩振动峰和弯曲振动吸收峰特征相似, 没有出现新的特征谱带, 复合改性沸石和 NaCl 改性沸石图谱在 3628 cm^{-1} 、 1634 cm^{-1} 处含水晶沸石中 O-H 伸缩振动吸收峰、弯曲振动吸收峰较天然沸石图谱中相似位置 3628 cm^{-1} 、 1634 cm^{-1} 处的强度较弱, 改性过程中发生了离子交换, 提高了吸附能力; B-ZEN 与 A-ZEN 相比在 798 cm^{-1} 、 780 cm^{-1} 、 599 cm^{-1} 、 472 cm^{-1} 处的 Si-O 或 Al-O 吸收峰的强度均变弱, 酸改性过程使沸石内部进行离子交换; 柠檬酸在 80°C 处理过程中, 其羧基部分接枝到沸石表面, 形成羧基化沸石, 产生羧基(-COOH)与羟基(-OH), 提高沸石的吸附性能, 与 XRD 结果一致。

由图 2(b)可知, E-ZEN 图谱相比 B-ZEN 图谱在 798 cm^{-1} 、 780 cm^{-1} 、 599 cm^{-1} 、 472 cm^{-1} 处的 Si-O 或 Al-O 吸收峰的强度均变弱, 表明碱改性过程对沸石进行了脱硅, 使沸石的孔道容积增加, 提高了沸石吸附能力, 在 $3300\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 处含水晶沸石中 O-H 伸缩振动吸收峰、弯曲振动吸收峰较天然沸石图谱中相似位置 $3300\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 处的强度较弱, 说明 Na^+ 取代了 OH 基团的 O 和 H 之间的 H^+ , 强化对 NH_4^+ 的静电吸引, 提高氨氮的吸附能力, 与 eds 和 BET 结论一致, 羧基(-COOH)在 $1725\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ 并没有大幅下降, 说明改性过程并没有降低羧基(-COOH), 从而能通过络合作用对氨氮进行化学吸附。

3.2. 静态吸附试验

3.2.1. 受沸石粒径的影响

由图 3 可知, 粒径为 $0.125\sim 0.25\text{ mm}$ 的沸石粉, NH_4^+ 去除率达 79.56%, 粒径为 $0.25\sim 0.5\text{ mm}$ 、 $0.5\sim 1\text{ mm}$ 、 $1\sim 2\text{ mm}$ 和 $>2\text{ mm}$ 的沸石, NH_4^+ 去除率分别为 73.60%、66.01%、54.13%和 40.35%。随着沸石粒径的增大, NH_4^+ 去除率降低明显; 但由于沸石粉堆积在一起遇水后容易泥化, 考虑到后期沸石的保存及水的浊度等问题, 因此, 在后续实验中考虑采用粒径较大的沸石, 最终选择 $0.5\sim 1\text{ mm}$ 的天然沸石为实验研究材料。

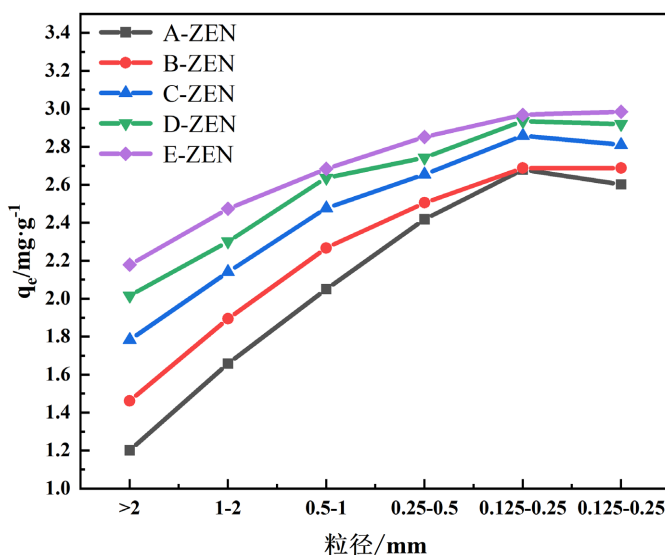


Figure 3. Influence of particle size on adsorption effect
图 3. 粒径对吸附效果的影响

3.2.2. 受污染物 pH 的影响

关于沸石吸附效果受污染物浓度的影响, 取不同污染物的浓度, 分别为 $\text{pH} = 2$ 、 $\text{pH} = 4$ 、 $\text{pH} = 7$ 、 $\text{pH} = 9$ 、 $\text{pH} = 12$, 实验结果如图 4 所示。当溶液 pH 为 $2\sim 5$ 时, NH_4^+ 去除率仅从 46.69% 增到 54.21%, 吸附

容量从 1.167 mg/g 增到 1.1355 mg/g, 当溶液 pH 为 6~8 时, NH_4^+ 去除率较高且相对稳定, 去除率最高达 70.21%, 吸附容量为 1.7552 mg/g, 当溶液 pH 为 9~12 时, NH_4^+ 去除率从 36.71% 降到 25.51%, 吸附容量从 0.9178 mg/g 降到 0.6378 mg/g。综合考虑, 本实验选定 NH_4^+ 废水的最佳 pH 为 7 [12]。

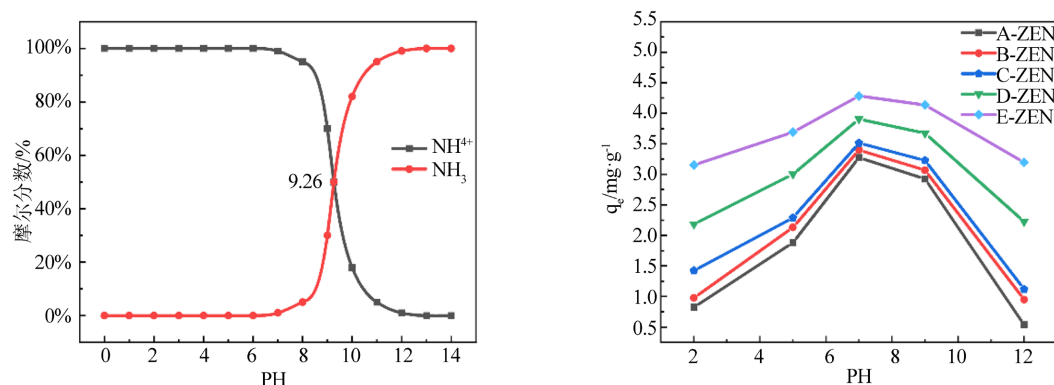


Figure 4. Influence of pH on NH_4^+ adsorption effect

图 4. pH 对 NH_4^+ 吸附效果的影响

3.2.3. 吸附动力学

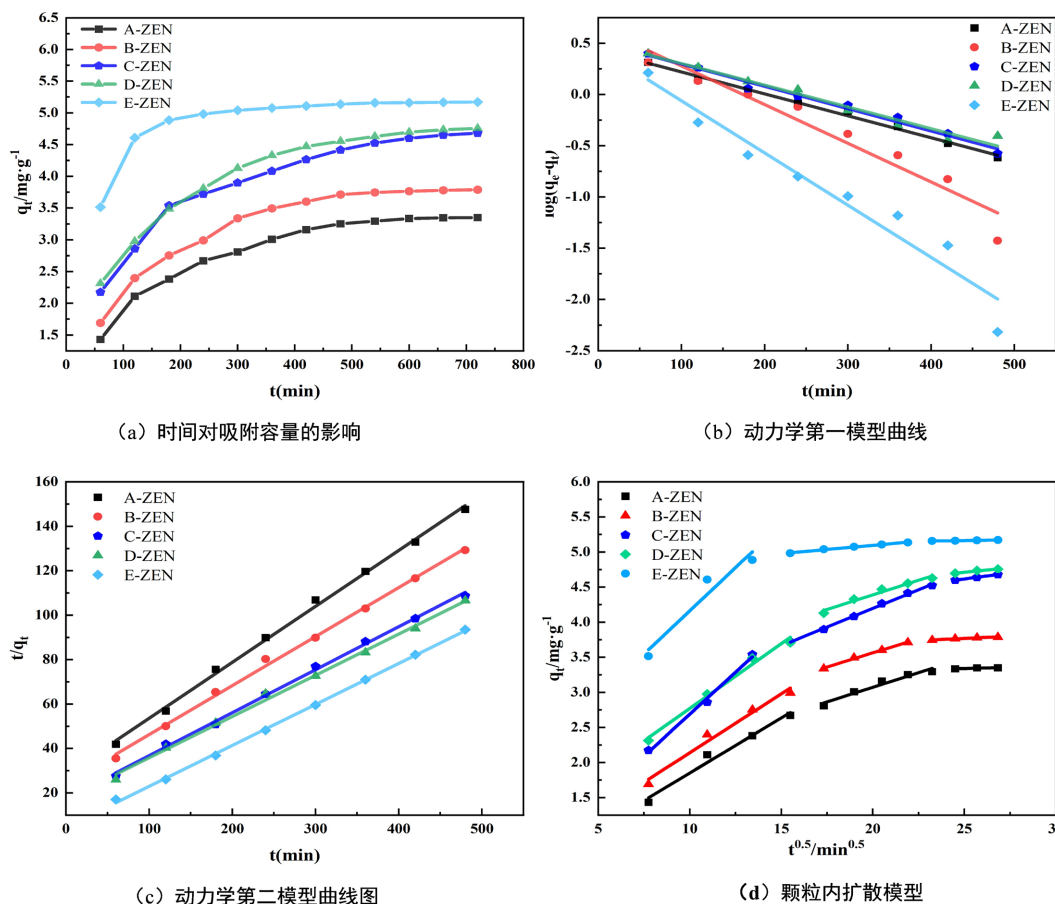


Figure 5. Kinetic model for NH_4^+ adsorption by modified zeolite

图 5. 改性沸石吸附 NH_4^+ 的动力学模型

随着时间的延长, 合成沸石对 NH_4^+ 的吸附容量逐渐增加(图 5(a)), 在 120 min 以后吸附达到平衡, A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 的平衡吸附容量分别为 3.971 mg/g、4.533 mg/g、5.171 mg/g、5.389 mg/g 和 5.623 mg/g。如图 5(b)和图 5(c)为动力学第一模型和动力学第二模型, 拟合参数如表 2, A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 的动力学第二模型相关系数(R_2^2)均高于动力学第一模型的相关系数(R_1^2), 动力学第二模型的理论平衡吸附容量(q_e)更接近实验值[13]。因此, 动力学第二模型适合描述 A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 的吸附动力学行为, 表明吸附过程为化学吸附[14]。如图 5(d)所示, 颗粒内扩散模型将吸附过程分为三个阶段。拟合参数如表 3 所示, 第一阶段在最初的 120 min, NH_4^+ 从溶液中快速扩散到合成沸石的外表面, 表面活性位点的占据是限速步骤。在第二阶段, NH_4^+ 从合成沸石表面扩散到内部孔隙中, 随着传质阻力的增强, 吸附速率有降低的趋势。在第三阶段, 由于吸附位点和 NH_4^+ 浓度的降低, 吸附达到平衡。此外, A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 的 5 段拟合数据的 C 值不为 0, 表明颗粒内扩散不是唯一的限速步骤, 沸石的吸附过程由内扩散和外扩散共同控制。

Table 2. Kinetic model parameters of modified zeolite
表 2. 改性沸石的动力学模型参数

改性沸石材料	动力学第一模型			动力学第二模型		
	k_1/min^{-1}	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R_1^2	$k_2/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R_2^2
A-ZEN	-0.00214	1.541	0.99216	0.00223	3.971	0.99713
B-ZEN	-0.00377	1.926	0.92856	0.00201	4.533	0.99727
C-ZEN	-0.00218	1.672	0.98364	0.00214	5.171	0.99751
D-ZEN	-0.00212	1.673	0.96501	0.00199	5.389	0.99587
E-ZEN	-0.00509	1.564	0.93457	0.00703	5.623	0.99909

Table 3. Parameters of intraparticle diffusion curves of modified zeolite
表 3. 改性沸石的内扩散曲线参数

动力学模型		A-ZEN	B-ZEN	C-ZEN	D-ZEN	E-ZEN	
颗粒内扩散模型	阶段一	$k_{p1}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.15711	0.16806	0.23949	0.18483	0.24642
		$C_1/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.27859	0.45809	0.29333	0.92146	1.69803
		R_1^2	0.96744	0.96747	0.9893	0.97957	0.87303
	阶段二	$k_{p2}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.08309	0.08066	0.10655	0.08341	0.02354
		$C_2/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	1.41044	1.95006	2.06579	2.72138	4.62437
		R_2^2	0.93942	0.99376	0.99737	0.96108	0.98794
	阶段三	$k_{p3}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.00647	0.01208	0.03472	0.02612	0.004
		$C_3/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	3.17751	3.46677	3.74779	4.05803	5.0632
		R_3^2	0.68638	0.96373	0.99918	0.95866	0.99433

3.2.4. 吸附等温线

吸附等温线如图 6(b)、图 6(c)、图 6(d)、图 6(e)和图 6(f)所示, 吸附等温线的相关参数如表 4 所示。由表 4 可知, Freundlich 模型的 R^2 高于 Langmuir。可以看出, 5 种沸石的 Freundlich 模型的相关系数(R^2)在 0.96279~0.977, 均大于 Langmuir 模型, 更适合描述 5 种沸石的吸附等温规律[15], 说明沸石的吸附位

点是不均匀的, 吸附过程以多分子层吸附为主[16]。Freundlich 模型中, $1/n$ 均介于 0.1~1.0 之间, 结合图 6(a)说明 5 种沸石均具有较好的氨氮吸附性能。可以看出, B-ZEN 的吸附容量稍微大于 A-ZEN, 表明改性提高了 A-ZEN 的吸附性能; C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 的吸附容量远大于 A-ZEN, 表明改性提高了 A-ZEN 的吸附性能。本研究合成的 C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 两种沸石对 NH_4^+ 表现出良好的吸附性能。

Table 4. Parameters of isothermal curves of modified zeolite
表 4. 改性沸石的等温曲线参数

合成沸石 材料	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$1/n$	$k_F/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
A-ZEN	7.450	0.01638	0.98175	0.549	0.362	0.99229
B-ZEN	6.435	0.026	0.96834	0.465	0.540	0.99406
C-ZEN	10.290	0.014	0.97474	0.602	0.374	0.9911
D-ZEN	7.747	0.039	0.97692	0.453	0.796	0.99052
E-ZEN	7.568	0.075	0.9683	0.366	1.332	0.99374

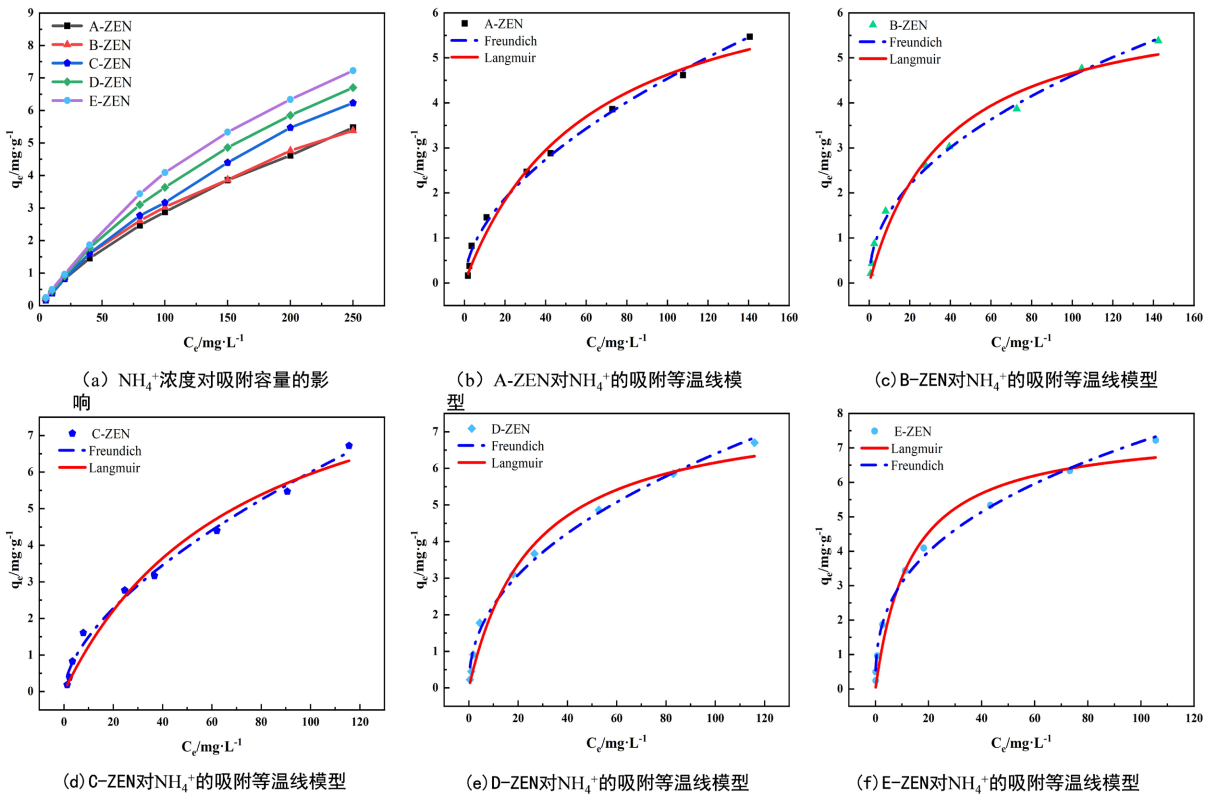


Figure 6. Isothermal adsorption model for NH_4^+ adsorption by modified zeolite
图 6. 改性沸石吸附 NH_4^+ 的等温吸附模型

3.2.5. 吸附热力学

A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 吸附 NH_4^+ 热力学线性拟合结果表明, 拟合热力学相关系数分别为 $R^2 = 0.99542$ 、 0.95204 、 0.95826 、 0.92789 和 0.97985 。热力学相关参数表明, $\Delta G > 0$ 说明合成沸石吸附 NH_4^+ 是非自发的过程。此外, ΔG 随着温度升高而降低, 说明升高温度有利于吸附。 $\Delta H > 0$

表明合成沸石的吸附本质是吸热, 升高温度有利于吸附容量的增加。 $\Delta S > 0$ 表明吸附过程是熵增过程, 溶液的混乱度增加, 吸附时固液体界面的无序性增加。以上结果表明 A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 三种合成沸石对 NH_4^+ 的吸附过程是自发、吸热[17]。

3.3. 改性沸石重复再生实验分析

A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 连续吸附 3 次的吸附 - 脱附循环实验(图 7), 改性沸石对 NH_4^+ 的去除率分别从 63.77% 降到 24.72%、71.60% 降到 46.38%、69.44% 降到 40.12%、78.02% 降到 48.45%、85.57% 降到 47.35%。

D-ZEN 再生效果最好的原因主要是 NaCl 改性时, Na^+ 取代沸石中原有的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等大半径阳离子, 形成更多的 Na^+ 交换位点, 使沸石的阳离子交换量大幅增加[18]。这种以 Na^+ 为主的交换位点对 NH_4^+ 的吸附是可逆的离子交换过程, 使用低浓度 NaCl 溶液即可将 NH_4^+ 重新置换出来[19]。有机酸改性过程中, 在沸石表面形成了新的阳离子或阴离子吸附位点, 对 NH_4^+ 的吸附伴随着电荷吸引或疏水作用, 导致吸附后难以通过单纯盐洗脱完全解吸。氢氧化钠(NaOH)改性过程使沸石结构改变, 去除沸石中的部分硅、铝, 改变 Si/Al 比, 比表面积增大导致孔道结构不均匀, 形成更强的化学吸附或表面羟基与 NH_4^+ 的氢键作用, 使离子交换不可逆。五种样品相比, D-ZEN 的去除率最高且具有较好的可重复使用性。

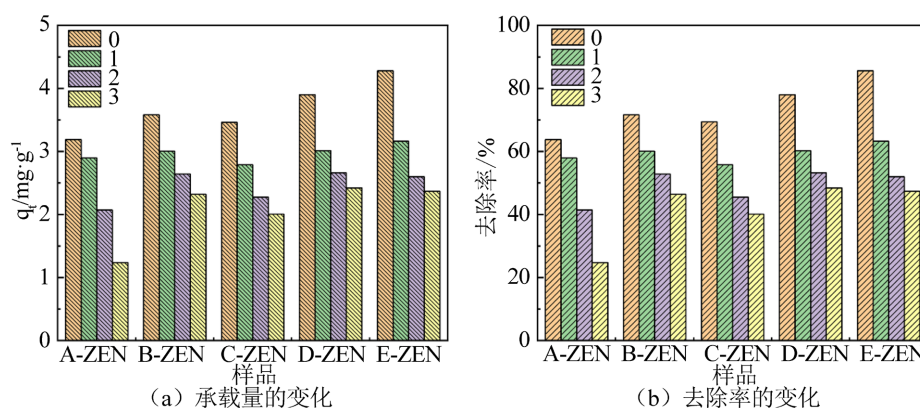


Figure 7. Reusability of modified zeolite for NH_4^+ adsorption

图 7. 改性沸石吸附 NH_4^+ 的可重复使用性

4. 结论

(1) 氨氮吸附容量与比表面积、总孔容积、平均孔径、硅含量有较强的相关性, 沸石比表面积、总孔容积、平均孔径的权重明显高于其他指标, 是影响氨氮吸附性能的关键性指标。结果表明, 复合改性沸石结合了柠檬酸改性和氢氧化钠改性的优点引入了羟基和羧基, 并且避免了柠檬酸堵塞孔隙和氢氧化钠破坏结构的缺点。

(2) 改性沸石对 NH_4^+ 溶液表现出良好的吸附性能, A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 对 NH_4^+ 最大吸附容量分别为 3.971 mg/g、4.533 mg/g、5.171 mg/g、5.389 mg/g 和 5.623 mg/g, 表明 4 种改性方法均使沸石的吸附容量增加。并且在 3 次吸附 - 脱附后, A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 去除率分别为 24.72%、46.38%、40.12%、48.45% 和 47.35%。

(3) 改性沸石的吸附动力学用伪二级模型描述, 属于化学吸附; 等温线研究表明 Freundlich 方程较好地描述在改性沸石上的吸附行为为不均匀多分子层吸附作用为主, 吸附过程为吸热非自发反应。

(4) A-ZEN、B-ZEN、C-ZEN、D-ZEN 和 E-ZEN 对 NH_4^+ 吸附机理是静电吸引、离子交换和化学络合

三者的协同作用。

基金项目

辽宁省科学技术计划重点项目(2024JH2/102400019); 国家自然科学基金面上项目(41977074)资助。

参考文献

- [1] Muscarella, S.M., Badalucco, L., Cano, B., Laudicina, V.A. and Mannina, G. (2021) Ammonium Adsorption, Desorption and Recovery by Acid and Alkaline Treated Zeolite. *Bioresource Technology*, **341**, Article ID: 125812. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125812>
- [2] Moshoeshe, M., Nadiye-Tabbiruka, M.S. and Obuseng, V. (2017) A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*, **7**, 196-221.
- [3] Guida, S., Conzelmann, L., Remy, C., Vale, P., Jefferson, B. and Soares, A. (2021) Resilience and Life Cycle Assessment of Ion Exchange Process for Ammonium Removal from Municipal Wastewater. *Science of the Total Environment*, **783**, Article ID: 146834. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146834>
- [4] Revellame, E.D., Fortela, D.L., Sharp, W., Hernandez, R. and Zappi, M.E. (2020) Adsorption Kinetic Modeling Using Pseudo-First Order and Pseudo-Second Order Rate Laws: A Review. *Cleaner Engineering and Technology*, **1**, Article ID: 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
- [5] Lv, B., Deng, X., Jiao, F., Dong, B., Fang, C. and Xing, B. (2023) Removal of Pb^{2+} in Aqueous Solutions Using Na-Type Zeolite Synthesized from Coal Gasification Slag in a Fluidized Bed: Hydrodynamic and Adsorption. *Process Safety and Environmental Protection*, **174**, 869-881. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.04.055>
- [6] Kotoulas, A., Agathou, D., Triantaphyllidou, I.E., Tatoulis, T.I., Akratos, C.S., Tekerlekopoulou, A.G., et al. (2019) Zeolite as a Potential Medium for Ammonium Recovery and Second Cheese Whey Treatment. *Water*, **11**, Article No. 136. <https://doi.org/10.3390/w11010136>
- [7] Bařkan, G., Aćikel, U. and Levent, M. (2023) Oksitetrasiklin hidroklorürün doğal zeolit ile sulu çözeltilerden giderimi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **38**, 1505-1518. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.1008501>
- [8] Yadav, V., Kumar, L., Saini, N., Yadav, M., Singh, N., Murugasen, V., et al. (2023) Effective Removal of Ammonia from Water Using Pre-Treated Clinoptilolite Zeolite—A Detailed Study. *Water, Air, & Soil Pollution*, **234**, Article No. 435. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06469-4>
- [9] Boruntea, C., Lundegaard, L.F., Corma, A. and Vennestrøm, P.N.R. (2019) Crystallization of AEI and AFX Zeolites through Zeolite-to-Zeolite Transformations. *Microporous and Mesoporous Materials*, **278**, 105-114. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.002>
- [10] Wu, H.M., Xu, J.W., Guo, Y., et al. (2024) Characterization of Schiff Base Modified MCM-41 Molecular Sieve for Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solution. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **2024**, 102-112.
- [11] Gili, M.B.Z. (2023) Photon-Shielding Properties of Alkali- and Acid-Treated Philippine Natural Zeolite. *Clay Minerals*, **58**, 258-266. <https://doi.org/10.1180/clm.2023.25>
- [12] Zhang, S., Fan, Y., Dong, X., Ma, X., Yang, M. and Xiao, W. (2024) Preparation and NH_4^+ Adsorption Performance of Ultrafine Lignite-Based Porous Materials. *Separations*, **11**, Article No. 40. <https://doi.org/10.3390/separations11020040>
- [13] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., et al. (2015) Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **87**, 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [14] Naghipour, D., Taghavi, K., Ashourmia, M., Jaafari, J. and Arjmand Movarreh, R. (2018) A Study of Cr(VI) and NH_4^+ Adsorption Using Greensand (Glauconite) as a Low-Cost Adsorbent from Aqueous Solutions. *Water and Environment Journal*, **34**, 45-56. <https://doi.org/10.1111/wej.12440>
- [15] Shao, X., Peng, C., Wang, G., Qin, L. and Long, P. (2024) Adsorption Behavior of NH_4^+ and Mg^{2+} at Kaolinite Surfaces: Effect of the Ion Concentration, NH_4^+/Mg^{2+} Mixing Ratio, and Layer Charge. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **19**, e3106. <https://doi.org/10.1002/apj.3106>
- [16] Wang, R., Yu, J., Chen, Y., Li, X., Zhang, Z., Xiao, C., et al. (2025) The Adsorption Mechanism of NH_4^+ on Clay Mineral Surfaces: Experimental and Theoretical Studies. *Separation and Purification Technology*, **354**, Article ID: 128521. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128521>
- [17] Kukućka, M., Stojanović, N.K. and Foglar, L. (2017) Enhancement of Synthetic Zeolite (Crystal-Right) Adsorption Characteristics toward NH_4^+ by Regeneration. *Desalination and Water Treatment*, **80**, 326-336. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20967>

-
- [18] 金燕, 蒋文举, 姚露. 由工业废弃物制备沸石及吸附水溶液中氨氮的综合性实验[J]. 实验科学与技术, 2021, 19(6): 62-69.
- [19] 张新颖, 余杨波, 王美银, 等. 天然斜发沸石的氨氮改性吸附与化学再生[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 1058-1066.