

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.09.010

NaCl/高温复合改性沸石对氨氮的吸附性能

林圻壅¹, 张嘉乐¹, 陈霞智¹, 张翔², 陈建军³, 杨长明¹

(1. 同济大学 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300350; 3. 中铁四局集团第四工程有限公司, 安徽 合肥 230078)

摘要: 改性沸石因其优异的吸附能力,常被用于吸附去除水体中的氨氮。本研究通过盐酸、高温、钠盐以及钠盐/高温对天然沸石进行改性,得出NaCl/高温复合改性为最佳改性方式;然后,重点考察了NaCl/高温复合改性沸石(Na/C-Z)对氨氮的吸附性能。结果表明,经过复合改性以后,Na/C-Z对氨氮的吸附容量得到了有效提高,通过吸附等温线拟合得到最大吸附容量可达到8.64 mg/g。Na/C-Z对氨氮的吸附能力随温度的升高而提高;中性环境更利于Na/C-Z吸附氨氮;阳离子的存在会降低Na/C-Z对氨氮的吸附性能,其中K⁺的影响最大。Na/C-Z对氨氮的吸附主要为化学吸附,通过离子交换作用来实现;经复合改性后,沸石的孔径增大、比表面积略有降低。

关键词: 改性沸石; 氨氮; 吸附特性; 氯化钠; 高温; 黑臭水体

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)09-0066-07

Adsorption Performance of NaCl/High-temperature Composite Modified Zeolite for Ammonia Nitrogen

LIN Qiyong¹, ZHANG Jiale¹, CHEN Xiaozhi¹, ZHANG Xiang², CHEN Jianjun³, YANG Changming¹

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment <Ministry of Education>, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China; 3. The Fourth Engineering Co. Ltd. of CTCE Group, Hefei 230078, China)

Abstract: Modified zeolite is commonly used for the adsorption and removal of ammonia nitrogen from water due to its excellent adsorption capacity. In this study, natural zeolite was modified using hydrochloric acid, high-temperature calcination, sodium salt, and sodium salt combined with high-temperature treatment, respectively. The results showed that NaCl/high-temperature composite modification was the most effective method. Subsequently, the adsorption performance of the NaCl/high-temperature composite modified zeolite (Na/C-Z) for ammonia nitrogen was systematically investigated. The results indicated that after composite modification, the adsorption capacity of Na/C-Z for ammonia nitrogen was effectively enhanced, with a maximum adsorption capacity of 8.64 mg/g obtained from adsorption isotherm fitting. The adsorption capacity of Na/C-Z for ammonia nitrogen increased with rising temperature; a neutral environment was more favorable for ammonia nitrogen adsorption by Na/C-Z; the presence of coexisting cations reduced the adsorption performance, with K⁺ exhibiting the most significant

基金项目: 中国中铁股份有限公司重点项目(ZTKJ-ZD-2023-19); 国家水污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07603003)
通信作者: 杨长明 E-mail: cmyang@tongji.edu.cn

inhibitory effect. The adsorption of ammonia nitrogen by Na/C-Z was mainly chemisorption, primarily achieved through ion exchange. After composite modification, the pore size of the zeolite increased, while the specific surface area slightly decreased.

Keywords: modified zeolite; ammonia nitrogen; adsorption characteristics; sodium chloride; high temperature; black-odorous water body

农村黑臭水体主要由生活污水、畜禽养殖废水和农业面源污染等造成。氨氮是农村黑臭水体的关键指标之一,目前已开发出多种技术来去除黑臭水体中的氨氮,其中,吸附技术因操作简单、效率高优点,成为治理黑臭水体的重要手段之一^[1]。开发高吸附性能、低成本材料是当前黑臭水体治理的重要研究方向。

天然沸石是一种硅铝酸盐矿物,其独特的结构与表面电荷特性,使其具有显著的阳离子交换能力和吸附性能,同时还具有价格低廉、可再生利用等优点,因此被广泛用于吸附去除水体中的重金属离子和氨氮^[2]。然而,在实际应用中天然沸石的阳离子交换容量较低,主要是由于其内部存在的杂质导致孔道易堵塞,因此需要对其进行改性,以提高离子交换和吸附能力。本研究利用盐酸、高温、钠盐以及钠盐/高温复合改性对天然沸石的结构进行调控改善,优选出具有最优吸附能力的改性沸石;然后,考察最佳改性沸石在不同投加量、温度、pH、共存离子条件下对模拟黑臭水体中氨氮的吸附性能,由此获得最佳吸附条件;同时,结合吸附动力学和吸附等温线拟合结果以及相关表征结果,分析改性沸石对氨氮的吸附机理,以期为农村黑臭水体治理提供技术支撑。

1 材料与方 法

1.1 实验材料和试剂

实验所用天然沸石购自巩义市元亨净水材料厂。所有试剂均为分析级,包括氯化铵、酒石酸钾钠、氢氧化钠、盐酸、氯化钠、碳酸钠、六水氯化镁、氯化钙、氯化钾、连二亚硫酸钠等。

实验用水为自配的模拟农村黑臭水体,通过添加氯化铵使其氨氮浓度为10 mg/L,其他水质指标如下:pH为7.76、SS为38.5 mg/L、COD为65.5 mg/L、TP为0.95 mg/L。

1.2 沸石改性条件优化

盐酸改性:称取2 g沸石粉末置于100 mL锥形

瓶中,分别加入50 mL不同浓度(0.25%、0.5%、1%、2%、5%、10%、15%)的盐酸,置于恒温振荡箱中以180 r/min的速度振荡6 h,之后过0.45 μm滤膜,用清水洗涤固体材料至上清液呈中性,然后将固体材料放入80 °C烘箱中恒温烘干,研磨过100目筛,于塑封袋中保存备用。

高温改性:称取适量的沸石粉末加入陶瓷坩埚中,将其置于马福炉中以5 °C/min的速度升温至一定温度,恒温煅烧1.5 h,温度梯度设置为100、200、300、400、500、600和700 °C。

钠盐改性:分别采用碳酸钠和氯化钠对沸石进行改性。称取2 g沸石粉末置于100 mL锥形瓶中,然后分别加入50 mL不同浓度的碳酸钠(0.05、0.1、0.2、0.3、0.5、0.7、1.0 mol/L)和氯化钠(0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2和1.5 mol/L)溶液。其他条件同盐酸改性。

复合改性:称取适量上述经不同浓度氯化钠改性的沸石粉末加入陶瓷坩埚中,将其置于马福炉中以5 °C/min的速度升温至200 °C,恒温煅烧1.5 h,得到钠盐和高温复合改性沸石,保存备用。

称取0.1 g以上不同改性沸石粉末加入到250 mL锥形瓶中,然后加入100 mL模拟黑臭水体,在200 r/min、25 °C恒温振荡箱中进行静态吸附实验,反应12 h后静置,用一次性注射器吸取适量混合液,过0.45 μm滤膜后测定滤液中剩余的氨氮浓度,并计算氨氮吸附量和去除率。以上吸附实验各设置3组平行。

1.3 复合改性沸石吸附氨氮实验

投加量影响实验:将最佳改性沸石以不同的投加量(0.02、0.05、0.08、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30和0.40 g)加入到250 mL锥形瓶中,然后加入100 mL模拟黑臭水体并混合均匀,在25 °C、200 r/min条件下恒温振荡12 h,然后静置、过0.45 μm滤膜,测定滤液中剩余的氨氮浓度,并计算氨氮吸附量和去除率。

温度影响实验:将最佳改性沸石按最佳投加量加入到250 mL锥形瓶中,加入100 mL模拟黑臭水体并混合均匀,调节恒温振荡箱的温度分别为10、15、20、25、30和35 °C,其他条件同上。

pH影响实验:将最佳改性沸石按最佳投加量加入到250 mL锥形瓶中,加入100 mL模拟黑臭水体并混合均匀,调节溶液初始pH为3~11,其他条件同投加量影响实验。

共存离子影响实验:在锥形瓶中加入100 mL模拟黑臭水体,然后分别加入一定量的氯化钠、氯化钾、氯化镁、氯化钙溶液,使混合溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度均为0.01 mol/L,再将最佳改性沸石按最佳投加量加入到混合溶液中,其他条件同投加量影响实验。

1.4 吸附动力学和吸附等温线实验

吸附动力学实验在最优条件下进行,初始氨氮浓度为10 mg/L,设置反应时间为5~720 min;吸附等温线实验设置初始氨氮浓度为5~120 mg/L,均采用常规批处理方法,重复3次并取平均值。

1.5 吸附材料表征分析

改性前后及吸附前后的沸石样品分别通过X射线荧光光谱仪(XRF)、比表面积分析仪(BET)、扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)及X射线衍射仪(XRD)等手段进行元素组成、比表面积、形貌结构及晶型的表征分析。

1.6 数据处理

氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法测定,吸附性能评估基于吸附量、去除率、吸附动力学和等温热力学模型进行拟合与分析。

2 结果与讨论

2.1 改性沸石的制备与优化

在不同条件下对沸石进行改性后,其对氨氮的吸附性能如图1所示。由图1(a)可知,酸改性沸石对氨氮的吸附量和去除率随着盐酸浓度的升高呈现先升后降的趋势,最佳盐酸浓度为0.5%,此时沸石对氨氮的吸附量为3.25 mg/g。这是因为低浓度盐酸可以清除沸石中的杂质,增加其孔道通畅度,而高浓度盐酸一方面会破坏沸石的结构,另一方面 H^+ 与沸石的金属阳离子发生交换,导致后期能与 NH_4^+ 交换的金属阳离子减少,而 H^+ 由于半径小于 NH_4^+ 而不易与其发生交换,最终造成吸附效果的下

降^[3]。因此,酸改性对沸石的吸附性能提升有限,并且需要严格控制盐酸的浓度范围。

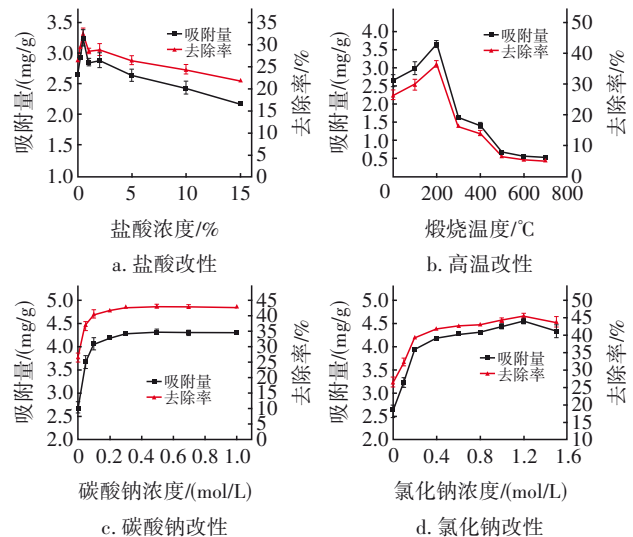


图1 不同改性沸石对氨氮的吸附性能

Fig.1 Adsorption performance of different modified zeolites for ammonia nitrogen

图1(b)显示,高温改性沸石对氨氮的吸附性能随煅烧温度的升高呈现先升后降的趋势,最佳温度为200 °C。这是由于适当的温度煅烧可以清除沸石中的碳酸盐、有机质等杂质,增加其孔道通畅度;而过高的温度煅烧则会破坏沸石的硅铝酸盐结构,减弱其对氨氮的吸附能力^[4]。另外,在改性过程中发现沸石的表现颜色随着温度升高逐渐由浅绿色变成黄褐色,这进一步证明了高温煅烧对沸石结构的破坏。

由图1(c)和(d)可知,两种钠盐改性都能提升沸石的吸附性能,但碳酸钠改性的提升效果随着其浓度的增加而趋于平缓。低浓度氯化钠改性沸石对氨氮的吸附效果较差,随着氯化钠浓度的增大,改性沸石对氨氮的吸附效果保持稳步上升趋势,当氯化钠浓度达到1.2 mol/L时,改性沸石对氨氮的吸附量和去除率均达到最大,分别为4.57 mg/g、45.68%。钠盐改性对沸石吸附效果的提升,一方面是因为离子半径较小的 Na^+ 可以跟天然沸石中的 Ca^{2+} 、 K^+ 等离子半径较大的阳离子发生交换,增大沸石的孔径,进而减小吸附氨氮时的阻力;另一方面, Na^+ 与 NH_4^+ 的交换能力更强,因此也会促进钠盐改性沸石对氨氮的吸附^[5]。此外,有研究表明^[6],碱改性可以增强沸石的吸附效果,但碱性过强可能会破坏沸石结构,因此随着碳酸钠溶液浓度的升高,改

性沸石对氨氮的吸附效果趋于平稳。虽然碳酸钠改性可以使氨氮吸附量达到天然沸石的1.5倍,但需要大量的清洗,增加了改性的程序。此外,氯化钠价格较低,从经济和节能角度考虑,本研究选择氯化钠作为钠盐改性试剂。

进一步采用氯化钠和高温对沸石进行复合改性,其对氨氮的吸附效果见图2。可以看出,复合改性沸石对氨氮的吸附效果相比单一改性沸石有了明显提升,在200℃、1.2 mol/L氯化钠溶液改性条件下,对氨氮的吸附量达到最大(5.63 mg/g),将该条件下制得的复合改性沸石记作Na/C-Z。Na/C-Z对氨氮的吸附量分别是天然沸石、酸改性沸石、高温改性沸石、碳酸钠改性沸石以及氯化钠改性沸石的2.12、1.73、1.54、1.30、1.23倍。复合改性沸石具有更加优越的吸附性能,得益于氯化钠改性使沸石变成钠型沸石,交换能力增强;此外,高温煅烧可以将氯化钠溶液改性时引入的多余水分子以及天然沸石通道中的杂质清除,从而进一步增强其对氨氮的交换和吸附能力。因此,将Na/C-Z用于后续的吸附特性及机理研究。

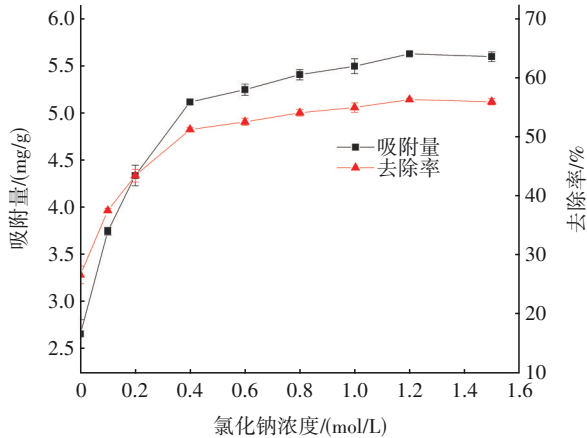


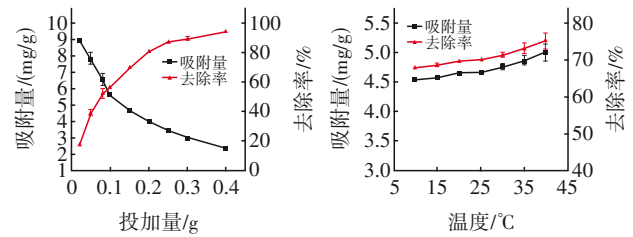
图2 复合改性对沸石吸附氨氮的影响

Fig.2 Effect of composite modification on adsorption of ammonia nitrogen by zeolite

2.2 Na/C-Z对氨氮的吸附特性

分析不同投加量与温度对Na/C-Z吸附氨氮的影响,结果如图3所示。Na/C-Z可有效去除水中的氨氮,且去除率随着投加量的增加而提高,但单位吸附量却随之降低。这是由于当沸石投加量较低时,每个沸石颗粒周围富集了足够的 NH_4^+ ,从而实现了沸石颗粒的充分利用,增加了总吸附量;然而,随着投加量的增加,过量的沸石颗粒可能会导致吸

附位点的重叠,进而降低单位质量沸石的吸附容量^[7]。另外,随着吸附反应环境温度的升高,Na/C-Z对氨氮的吸附量和去除率逐渐增大,当温度从15℃升至40℃时,吸附量由4.52 mg/g增至5.00 mg/g,这与前人的研究结果相似^[7],表明Na/C-Z对氨氮的吸附为吸热反应,并且可能是因为环境温度升高使得 NH_4^+ 的扩散系数和动能增大,更容易与沸石中的活性位点发生碰撞结合。



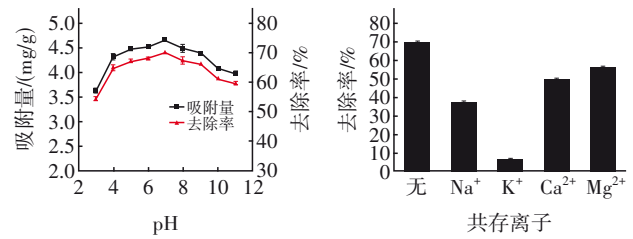
a. 投加量的影响

b. 温度的影响

图3 投加量和温度对Na/C-Z吸附氨氮的影响

Fig.3 Effect of dosage and temperature on adsorption of ammonia nitrogen by Na/C-Z

溶液的pH可以影响吸附剂表面电荷性质以及改变吸附质的存在形式^[8]。为此,探究了不同pH下Na/C-Z对氨氮的吸附能力,结果如图4(a)所示。在中性条件下,Na/C-Z表现出最佳吸附能力,在极酸和极碱环境中吸附能力都受到限制。究其原因, H^+ 和 NH_4^+ 在酸性环境中存在竞争吸附,而在碱性环境中, NH_4^+ 会转化为 NH_3 分子, NH_3 为中性分子,与沸石的亲和力较差,难以与沸石发生离子交换。根据以上实验结果猜测离子交换是氨氮去除的主要机制,因此后续实验中溶液初始pH均设置为7.0。



a. pH的影响

b. 共存离子的影响

图4 pH和共存离子对Na/C-Z吸附氨氮的影响

Fig.4 Effect of pH and coexisting ions on adsorption of ammonia nitrogen by Na/C-Z

另外,天然水体中的阳离子可能会影响沸石对氨氮的吸附能力,因此考察了不同阳离子影响下Na/C-Z对氨氮的吸附效果,结果见图4(b)。可知,不同阳离子均会降低改性沸石对氨氮的吸附性能,其中 K^+ 的影响最大, Na^+ 次之, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的影响相

对较小。这是由于沸石对阳离子的选择性交换顺序为 $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, 且 K^+ 的水合半径最小^[8], 更容易争夺沸石的离子交换位点而被吸附。该实验结果证实了 Na/C-Z 是通过离子交换来去除氨氮。

2.3 吸附动力学与吸附等温线

用准一级和准二级动力学方程对 Na/C-Z 的吸附动力学过程进行拟合, 结果如图 5 所示。Na/C-Z 对氨氮的吸附非常迅速, 在初始 5 min 内吸附量迅速达到饱和吸附量的 81.58%, 但在后期吸附量增加缓慢, 并逐渐趋于平衡。这是由于氨氮初始浓度较高, 能够被 Na/C-Z 快速进行表面吸附或离子交换, 后期由于活性位点被充分占据或置换, 氨氮浓度降低, 吸附速率减缓。实验数据与拟合结果表明, 准二级动力学的平衡吸附量 (Q_{e2}) 为 4.547 mg/g, 比准一级动力学的 Q_{e1} (4.461 mg/g) 更接近实测值 (4.67 mg/g), 且准二级动力学的 R^2 (0.995) 非常接近 1, 准二级动力学模型更符合 Na/C-Z 对氨氮的吸附特性, 表明 Na/C-Z 对氨氮的吸附速率主要受到其化学吸附机理的控制, 因此离子交换是 Na/C-Z 吸附氨氮的主要机制^[7]。

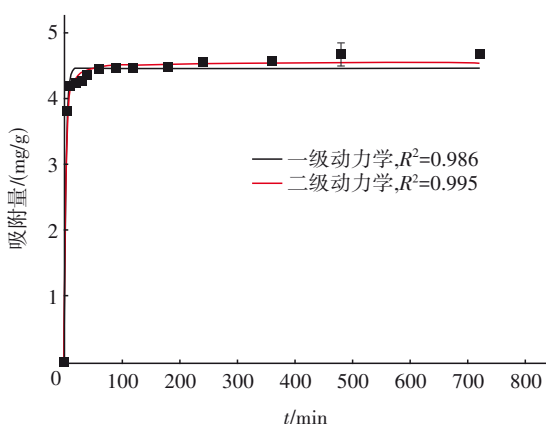


图5 Na/C-Z对氨氮的吸附动力学曲线

Fig.5 Adsorption kinetic curves of Na/C-Z on ammonia nitrogen

用 Langmuir 方程及 Freundlich 方程对 Na/C-Z 的吸附数据进行拟合 (见图 6), 二者都能较好地描述吸附过程, R^2 分别为 0.939 和 0.993, 说明 Na/C-Z 的吸附等温线更符合 Freundlich 方程, 吸附过程较为复杂, 存在多分子层吸附, 对氨氮的吸附极其容易进行, 表明 Na/C-Z 具有不均匀的吸附表面和复杂的吸附机制。此外, 该实验在温度为 25 °C、Na/C-Z

投加量为 1.5 g/L、pH 为 7.0、氨氮最大初始浓度为 120 mg/L 的条件下, 氨氮吸附量可达到 8.64 mg/g, 远大于 Xiong 等^[9]制得的低 Na/La 负荷的海泡石 (2.87 mg/g), 也优于 Feng 等^[10]制得的碱改性高岭土 (6.82 mg/g) 的吸附能力。说明复合改性后沸石的吸附能力得到了极大提高, 对氨氮具有很高的去除效率。又因为 $1/n$ (0.182) < 1, 所以 Na/C-Z 对氨氮的吸附极其容易进行, 且由于 Na/C-Z 仅采用氯化钠和高温煅烧复合改性, 所以该材料在实际应用时对自然环境的影响较小, 具有良好的应用前景。此外, 本研究对比了 7 种再生剂 (HCl、CaCl₂、NaOH、NaCl、Na₂S₂O₈、Na₂CO₃ 和 NaClO) 对吸附饱和 Na/C-Z 的再生效果, 结果表明, NaClO 的再生效果最佳。经 0.1 mol/L NaClO 溶液处理 45 min 后, Na/C-Z 的再生率可达 94.5%, 并可将 NH₄⁺-N 高效转化为 N₂, 选择性达到 58.2%, 实现了无二次污染的可持续再生。

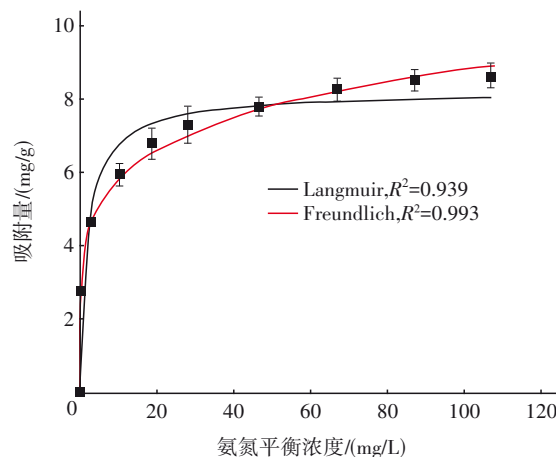


图6 Na/C-Z对氨氮的吸附等温线

Fig.6 Adsorption isotherm of Na/C-Z on ammonia nitrogen

2.4 沸石改性前后与吸附前后的表征分析

对天然沸石 (RZ) 以及 Na/C-Z 的主要成分进行分析, 结果见表 1。可知, RZ 和 Na/C-Z 的主要成分均为 SiO₂ 和 Al₂O₃, 对比发现, 经复合改性后, 沸石中的 CaO、Fe₂O₃ 及 MgO 等含量减少, Na₂O 含量大幅增加, 这主要是 Na⁺ 与沸石中 Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 及 Fe³⁺ 发生置换导致的结果。由此表明, 钠元素成功负载到了沸石上。同时, 有研究表明, 半径较小的 Na⁺ 与 Al³⁺、Fe³⁺ 等金属阳离子发生置换后, 可以拓宽沸石的孔道并增大其离子交换容量, 有利于对其他阳离子尤其是 NH₄⁺ 的去除^[11], 因此 Na/C-Z 比天然沸石对氨氮具有更大的吸附容量。

表1 RZ及Na/C-Z的主要成分

Tab.1 Main components of RZ and Na/C-Z %

项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	其他
RZ	68.06	15.61	6.32	3.24	3.22	1.71	0.86	0.98
Na/C-Z	70.37	14.93	4.06	3.30	2.94	1.32	2.16	0.92

RZ和Na/C-Z的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布如图7所示。两者都属于IV型等温线,具有H3型回滞留环,表明它们主要由介孔和大孔结构组成;相比天然沸石,Na/C-Z出现了59.46~68.86 nm范围内的大孔,导致孔体积和平均孔径增大(分别从0.045 9 cm³/g、10.3 nm增至0.046 9 cm³/g、13.0 nm),但比表面积略微降低(从15.1 m²/g降至12.1 m²/g)。Liu等人^[12]发现,Na⁺的引入可能会降低沸石的比表面积;而高温煅烧则有助于形成更多的大孔,使得孔径变大,更有利于NH₄⁺等阳离子进入沸石孔径内部进行离子交换^[3]。因此,Na/C-Z的比表面积降低与孔径增大是钠离子载入和高温煅烧共同作用的结果。尽管天然沸石的比表面积较大,但前期实验结果表明,Na/C-Z的吸附能力更强,从侧面说明由比表面积引起的物理吸附不是Na/C-Z吸附氨氮的主要原因。

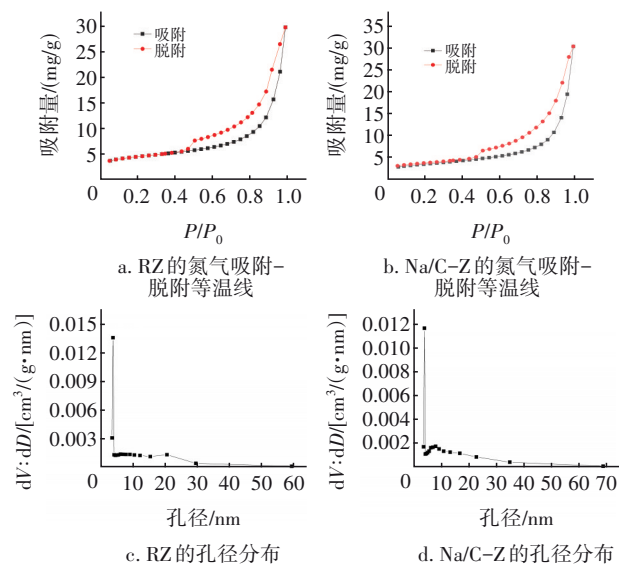


图7 RZ和Na/C-Z的氮气吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig.7 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of RZ and Na/C-Z

沸石改性前后及吸附前后的扫描电镜图像如图8所示。天然沸石具有紧密的块状结构,表面较粗糙,有成块的碎片;经过复合改性后,块状结构发生断裂,变得更加疏松,孔道结构更为丰富。可能是高温作用导致有机物等杂质挥发,同时对天然沸

石的块状结构造成一定破坏,使其发生坍塌,但坍塌破碎的结构之间堆叠形成更多大孔,这与BET分析结果相符。吸附氨氮后的复合改性沸石(Ads-Na/C-Z)与吸附前的SEM图像变化不大,整体形貌相似。另外,Ads-Na/C-Z的EPS能谱图上发现了N峰,元素分析显示其N元素含量较高(3.16%),表明氨氮成功吸附到沸石上;Na/C-Z的Na元素含量从0.20%升至1.54%,表明改性后Na⁺成功交换其他阳离子进入沸石,但吸附氨氮后其Na元素含量下降至0.50%,同时其他金属元素含量也有不同程度的下降,进一步证实Na/C-Z吸附氨氮通过和其他阳离子交换来实现。

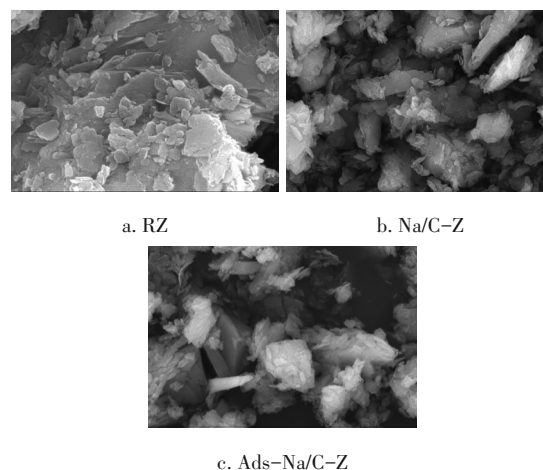


图8 沸石改性前后及吸附前后的扫描电镜图像

Fig.8 SEM images of zeolite before and after modification and adsorption

XRD分析结果显示,天然沸石的主要衍射峰出现位置与石英(46-1045)以及片状沸石(41-1357)相匹配,表明天然沸石的晶体结构主要由这两者组成;经过钠盐/高温复合改性后,沸石在27.80°处的衍射峰强度变弱,可能在Na⁺置换或高温煅烧作用下沸石中某些矿物杂质晶体发生了改变。但整体而言,改性及吸附后沸石的石英晶体及片状沸石晶体结构依旧保存,这说明改性和吸附氨氮不会破坏沸石的主体晶型结构。

3 结论

① NaCl/高温复合改性可显著提高沸石对氨氮的吸附性能,在200℃高温煅烧、1.2 mol/L氯化钠溶液改性条件下,复合改性沸石(Na/C-Z)对氨氮的吸附容量可达到5.63 mg/g,是天然沸石的2.12倍。反应条件显著影响Na/C-Z对氨氮的吸附能力,提高

反应温度可以增强Na/C-Z的吸附能力;酸性或碱性环境会在不同程度上降低Na/C-Z的吸附能力;不同阳离子的干扰会降低Na/C-Z的吸附性能,其中K⁺的影响最大。

② Na/C-Z对氨氮的吸附过程更符合准二级动力学方程,Na/C-Z的吸附行为用Freundlich方程描述更为精确。在反应温度为25℃、Na/C-Z投加量为1.5 g/L、初始pH为7.0、初始氨氮浓度为5~120 mg/L的条件下,通过吸附等温线拟合得到最大吸附容量可达8.64 mg/g。

③ Na/C-Z对氨氮的吸附主要通过离子交换作用来实现。经复合改性后,沸石的孔径增大、比表面积略有降低。

参考文献:

- [1] YADAV V, RANI M, KUMAR L, et al. Effect of surface modification of natural zeolite on ammonium ion removal from water using batch study: an overview [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2022, 233(11): 465.
- [2] TAHER T, MELATI E K A, FEBRINA M, et al. Effect of desilication on Indonesian natural zeolite for the enhancement of ammonium ion removal from aqueous solutions[J]. *Silicon*, 2024, 16(3): 1309–1319.
- [3] CHEN Y, XU W, WANG N, et al. Synthesis of hierarchical porous ceramsites loaded with GIS-P1 zeolite crystals for removal of ammonia nitrogen from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110221.
- [4] 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.
- [5] 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 B F, LIN H, DONG Y B. 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 (in Chinese).
- [6] 黄添浩, 王趁义, 徐耀阳, 等. 改性绿沸石的制备及其吸附氨氮的性能研究[J]. *非金属矿*, 2019, 42(2): 20–23.
- HUANG T H, WANG C Y, XU Y Y, et al. Study on modification of green zeolite and its adsorption of ammonia nitrogen [J]. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42(2): 20–23 (in Chinese).
- [7] 李文静, 李军, 张彦灼, 等. NaCl改性沸石对水中氨氮的吸附机制[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(12): 3567–3575.
LI W J, LI J, ZHANG Y Z, et al. Adsorption mechanism of ammonium from aqueous solutions by NaCl modified zeolite[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(12): 3567–3575 (in Chinese).
- [8] SANG W J, MEI L J, HAO S W, 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.
- [9] XIONG S, MA L, JIANG L, et al. Low-grade sepiolite with low loading of Na/La salts for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858: 160127.
- [10] FENG L, QIU T, LIU C. Study on adsorption of ammonia nitrogen by sodium-modified kaolin at calcination temperature[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(43): 97063–97077.
- [11] 张芙蓉, 雷行, 常冰, 等. 铝锰复合氧化物负载沸石对氨氮和磷的同步吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2163–2169.
ZHANG F R, LEI H, CHANG B, et al. Characteristics of simultaneous adsorption of phosphate and ammonia nitrogen onto aluminum-manganese bimetal oxide coated zeolite[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(4): 2163–2169 (in Chinese).
- [12] LIU Q L, LIN H, DONG Y B, et al. Anion effect and mechanism of sodium modified clinoptilolite for ammonia nitrogen removal from aqueous solution [J]. *Environmental Engineering Science*, 2018, 35(7): 710–719.

作者简介:林圻壘(2002—),男,福建福安人,硕士研究生,研究方向为污染水体修复。

E-mail:phdhd@tongji.edu.cn

收稿日期:2025-03-17

修回日期:2025-05-10

(编辑:刘贵春)