



天然沸石对高浓度 NH_4^+ 吸附机理研究

刘 磐^{1,2}, 刘永军¹, 刘兴社¹, 杨 璐¹

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西西安 710055;

2. 西安航空职业技术学院, 陕西西安 710089)

[摘要] 为快速降低高 NH_4^+ 水源中的 NH_4^+ 浓度, 便于后续生化工艺处理, 本研究选用天然沸石作为吸附剂, 并考察了影响天然沸石对高浓度 NH_4^+ 吸附性能的因素; 通过研究天然沸石对高浓度 NH_4^+ 的吸附动力学、等温线和热力学特性, 并结合分子动力学模拟, 探究了天然沸石对高浓度 NH_4^+ 的吸附机理。结果表明, 当天然沸石投加量为 50 g/L、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初始质量浓度为 4 000 mg/L、温度为 35 °C、吸附时间为 3 h 时, 天然沸石对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附量可达 26.94 mg/g。吸附动力学和等温线分析表明, 天然沸石对高浓度 NH_4^+ 的吸附过程更适合用准二级动力学模型和 Freundlich 模型描述。理论计算和红外光谱表征佐证了氢键和化学吸附作用的存在。天然沸石吸附高浓度 NH_4^+ 受多重作用共同影响, 主要由离子交换过程、静电引力和化学吸附作用协同促进, 同时氢键也对天然沸石的高效吸附起辅助作用。本研究对丰富沸石吸附水体中 NH_4^+ 的吸附机理内容具有重要理论意义。

[关键词] 吸附机理; NH_4^+ ; 天然沸石; 离子交换; 化学吸附

[中图分类号] X703; TQ424 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)02-0068-08

Study on adsorption mechanism of natural zeolite to high concentration ammonium

LIU Pan^{1,2}, LIU Yongjun¹, LIU Xingshe¹, YANG Lu¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Xi'an Aeronautical Polytechnic Institute, Xi'an 710089, China)

Abstract: In order to rapidly reduce the NH_4^+ concentration in the water source with high NH_4^+ , and facilitate subsequent biochemical process treatment, the natural zeolite was selected as the adsorbent in this study, and the factors affecting the adsorption performance of the natural zeolite on high concentration of NH_4^+ was investigated. The adsorption mechanism of high concentration NH_4^+ by natural zeolite was investigated through adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic characteristics, together with molecular dynamics simulation. The results showed that the adsorption capacity of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was up to 26.94 mg/g when the condition were of the natural zeolite dosage 50 g/L, the initial $\text{NH}_4^+\text{-N}$ mass concentration 4 000 mg/L, temperature 35 °C, adsorption time 3 h. The adsorption kinetics and isotherm analysis showed that the adsorption process of natural zeolite on high concentration NH_4^+ was more suitable to be described by pseudo-second-order kinetics and Freundlich model. The results of theoretical computation and FT-IR spectra confirmed the existence of hydrogen bonds and chemical adsorption. The adsorption of high concentration NH_4^+ by natural zeolite was affected by multiple interactions, including the ion exchange process, electrostatic attraction and chemical adsorption. At the same time, the hydrogen bond also played an auxiliary role in the efficient adsorption of natural zeolite. This study had important theoretical significance for enriching and expanding the content about the adsorption mechanism investigation of high concentration NH_4^+ using natural zeolite as the adsorbent in water.

Key words: adsorption mechanism; NH_4^+ ; natural zeolite; ion exchange; chemisorption

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51978559); 陕西省重点研发项目(2019ZDLSF-06)

天然沸石作为一种优良的吸附剂,已广泛用于污水净化领域,目前主要用来去除水体中有毒有害有机物^[1-2]、重金属离子^[3-4]以及含N(主要是 NH_4^+ 和 NO_3^-)和含P(主要是 PO_3^-)等富营养化物质^[5-6]。大量研究采用天然沸石、改性沸石或合成沸石对 NH_4^+ 进行吸附去除,然而这类吸附剂主要针对的是市政污水^[7-8]、自来水厂^[9]和地下水中微量的 NH_4^+ ^[10],以天然沸石作为吸附剂、高 NH_4^+ 含量水源作为研究对象进行的吸附研究则相对较少。煤化工废水中 NH_4^+ 质量浓度很高,高者可达10 000 mg/L以上,工业上主要采用吹脱法去除 NH_4^+ ,然而,吹脱法通常需要多次升高温度和增加碱度来提高气态 NH_3 比例以使 NH_4^+ 达到排放标准,同时排放之前还需不断加酸以降低碱度,不仅运行成本增加,而且经相态转变形成的气态 NH_3 直接排入空气中将造成严重污染,对人身健康存在极大危害^[11]。天然沸石吸附剂取材广泛、成本低廉,对 NH_4^+ 吸附效率高且选择性好,易于通过再生方法进行 NH_4^+ 回收,可用性和安全性高^[12-13],这些极具竞争力的优势可使天然沸石作为煤化工废水中高浓度 NH_4^+ 去除工艺中的一个预处理操作单元,是一种值得尝试的代替方法,具有一定理论和实用价值。

大量研究报道,沸石吸附低浓度 NH_4^+ 时,离子交换过程和吸附过程是其主要吸附路径^[14-16]。离子交换过程被定义为外表面络合,包括替代沸石结构阳离子;吸附过程被定义为内表面络合,被吸附的阳离子与沸石活性官能团间成键或被静电引力吸引^[14]。高浓度 NH_4^+ 的吸附在一些文献中也有涉及,但通常都是将其作为低浓度 NH_4^+ 吸附性能研究的对照组,并未将其作为重点展开专门研究,吸附机理研究更是少之又少。Lin LIN等^[17]开展了不同质量浓度范围(10~4 000 mg/L) NH_4^+ 吸附机理的研究,发现 NH_4^+ 去除主要通过离子交换机理进行,但是不同质量浓度的 NH_4^+ 对沸石结构中金属离子的选择性不同,低质量浓度 NH_4^+ 对 Na^+ 的选择性较强,而高质量浓度(>1 000 mg/L)时 NH_4^+ 与 Ca^{2+} 的交换作用占主导地位;由此可见,沸石对不同浓度 NH_4^+ 的吸附行为是不同的,然而该研究并未对高浓度 NH_4^+ 的吸附行为及机理进行深入探究。M. J. MANTO等^[18]利用ZSM-5吸附1 000 mg/L的 NH_4^+ 溶液,发现ZSM-5对 NH_4^+ 的吸附量高于其理论交换容量(IEC),主要原因是除了静电引力之外, NH_4^+ 与ZSM-5骨架间还形成

了氢键,为沸石吸附高浓度 NH_4^+ 时有多种作用形式协同促进的吸附机制奠定基础。Lin YE等^[19]通过探测沸石中吸附态 NH_3 分子的原子位置,证实了 NH_3 上H原子与沸石骨架O原子间会形成氢键。基于以上文献研究,很有必要对天然沸石吸附高质量浓度 NH_4^+ (>1 000 mg/L)时的吸附行为及机理展开深入探究。

本研究以天然沸石吸附去除高质量浓度 NH_4^+ -N(1 000~4 000 mg/L)为研究对象,并聚焦于其吸附机理的探索。采用实验和理论计算相结合的研究方法,借助吸附动力学、等温线和热力学研究,并结合分子动力学模拟,探究天然沸石对高浓度 NH_4^+ 的吸附机理,以期丰富沸石吸附水体中高浓度 NH_4^+ 的机理研究提供理论指导。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

材料:天然沸石,采自河南郑州,粒径0.5~1.0 mm;聚偏氟乙烯(PVDF)微孔滤膜,平均孔径为0.22 μm ,天津市科亿隆实验设备有限公司;氯化铵(NH_4Cl),分析纯,天津化学试剂有限公司;实验用水为双重去离子水,电阻率为16 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

仪器:分别采用扫描电镜(ZEISS MERLIN,德国)、X射线能谱仪(Bruker,德国)和X射线粉末衍射仪(Rigaku Ultimate IV,日本)对天然沸石进行SEM、EDS和XRD表征,确定其形貌、化学成分和矿物种属;使用全自动比表面积及孔隙度分析仪(ASAP 2460)在77.35 K下测定 N_2 吸附/脱附曲线,测定天然沸石孔容和孔径分布,进而确定其BET比表面积。

1.2 吸附实验

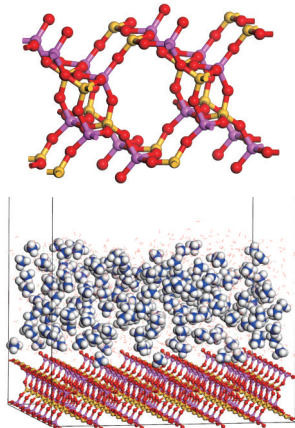
天然沸石用去离子水清洗、105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥过夜。称取一定质量的沸石投加于100 mL 1 000~4 000 mg/L(以N计)的 NH_4Cl 溶液中(未调pH),在不同温度下振荡数小时后,取上清液经0.22 μm 滤膜过滤后,采用纳氏试剂分光光度法测定溶液中剩余 NH_4^+ -N浓度。每组数据由3次平行实验取平均值所得。

1.3 理论计算

本研究中所有结构(天然沸石、 NH_4^+ 和 H_2O)都采用Materials Studio 2018软件在Dmol³程序包中应用密度泛函理论(DFT)方法进行优化。DFT的交换和相关泛函的计算采用由Perdew-Burke-Ernzerhof提出的PBE方法,该方法已成功用于研究多种小分子在限域空间内的吸附作用^[20]。能量和电子性质

的计算均采用密度泛函理论中的PBE方法。在进行能量和电子性质计算前,需对所有模型进行部分几何结构优化,并将这些稳定结构通过Forcite模块应用于动力学模拟。所有的分子动力学模拟均在COMPASS力场中进行^[21-22]。

在Materials Studio 2018软件Amorphous Cell模块中建立的天然沸石优化结构及其在高浓度 NH_4^+ 溶液中吸附后的优化结构如图1所示。模拟体系的初始立方晶胞参数为 $x=3.917\text{ nm}$ 、 $y=3.996\text{ nm}$ 、 $z=24.0\text{ nm}$,溶液上方留有 2 nm 厚的真空层以减弱沸石基质的影响。本研究主要进行高浓度 NH_4^+ 吸附于天然沸石表面的吸附能和吸附态 NH_4^+ 中H原子与沸石骨架中O原子间键长的相关计算。



黄色—Si原子;紫色—Al原子;红色—O原子;白色—H原子;蓝色—N原子。

图1 天然沸石(a)及其吸附 NH_4^+ 后的优化结构(b)

Fig. 1 Optimized structures of natural zeolite (a) and NH_4^+ adsorbed by natural zeolite (b)

2 结果与讨论

2.1 天然沸石的性质表征

天然沸石的SEM、XRD、 N_2 吸附/脱附等温线及孔径分布见图2,EDS元素组成见表1。

采用SEM分析天然沸石的微观形貌,发现沸石内部呈片层状分布,不同方向的片层间存在大孔[图2(a)]。通过XRD分析,发现该沸石主要由片沸石组成[图2(b)]。由图2(c)可见,天然沸石的 N_2 吸附等温线属IUPAC分类中的V型等温线,表明其具有介孔结构,H3型滞后环表明其内部孔隙主要为狭缝孔。采用BJH模型测定天然沸石的孔径[图2(d)],该沸石主要以介孔为主,微孔量相对较

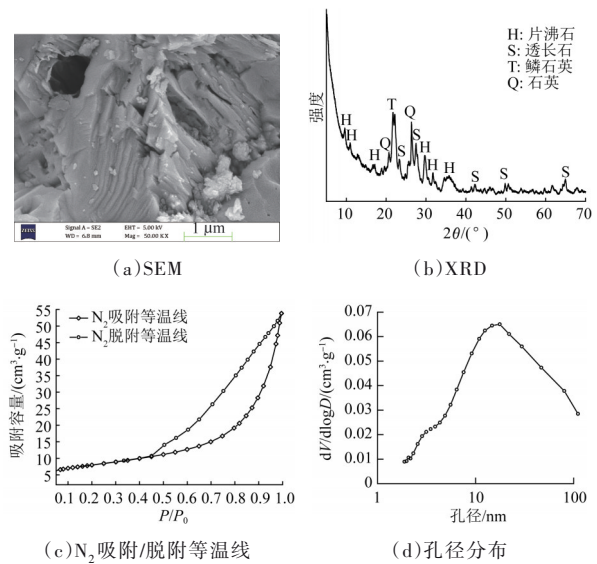


图2 天然沸石的基本特质表征

Fig. 2 Basic properties characterization of natural zeolite

表1 天然沸石EDS分析结果

Table 1 EDS analysis results of natural zeolite

化学元素	质量分数/%	化学元素	质量分数/%
O	47.12	Fe	1.40
Si	26.87	Na	0.82
Al	5.72	Ca	0.77
K	2.76	Mg	0.34
其他	14.2		

少,还存在少量大孔,这是由于天然沸石片层状结构间会产生大量狭缝孔,使得微孔数相对较少。由EDS分析(表1)可知,该天然沸石富含K元素,且由EDS结果计算得 $n(\text{Si})/n(\text{Al})=4.51$,表明该沸石内部静电场强度较大。

天然沸石与其他沸石的物理性质对比见表2,本研究选用的天然沸石具有较大的比表面积和较高的孔隙。

表2 本研究天然沸石与其他沸石的物理性质对比

Table 2 Comparison of physical properties of our natural zeolite and other zeolites

样品	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	孔隙/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	参考文献
天然沸石	28.15	11.87	0.0826	本研究
天然沸石	14.33	16.19	0.044	[15]
改性沸石	35.38	10.20	0.085	[23]

2.2 影响天然沸石吸附高浓度 NH_4^+ 的因素

2.2.1 沸石投加量

在吸附温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶液体积为 100 mL 、初始

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度为4 000 mg/L的条件下,考察了不同沸石投加量(5~20 g)对其吸附高浓度 NH_4^+ 行为的影响,结果见图3。

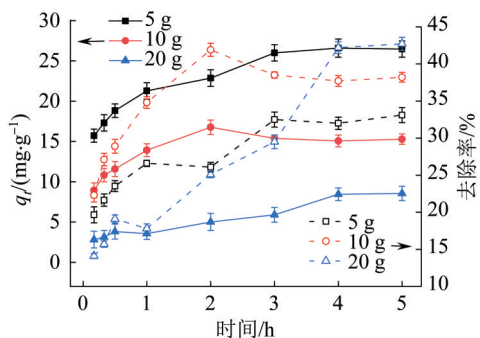


图3 不同沸石投加量对天然沸石吸附高浓度 NH_4^+ 行为的影响

Fig. 3 Effect of different zeolite dosage on adsorption behavior of high-concentration NH_4^+ by natural zeolite

由图3可见,当溶液初始 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度为4 000 mg/L时,投加量为5 g时天然沸石对 NH_4^+ 的吸附量最高,最大吸附量为26.94 mg/g(以N计,下同),该天然沸石对 NH_4^+ 有很好的吸附潜力。一般认为吸附容量与吸附剂表面的吸附位点、可交换位点和吸附剂的比表面积有关^[24]。综合考虑吸附量和吸附剂成本问题,确定沸石的最佳投加量为5 g,即50 g/L。

2.2.2 吸附温度

在初始 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度为4 000 mg/L、天然沸石投加量为50 g/L条件下,考察了吸附温度(15~80 °C)对沸石吸附高浓度 NH_4^+ 行为的影响,结果见图4。

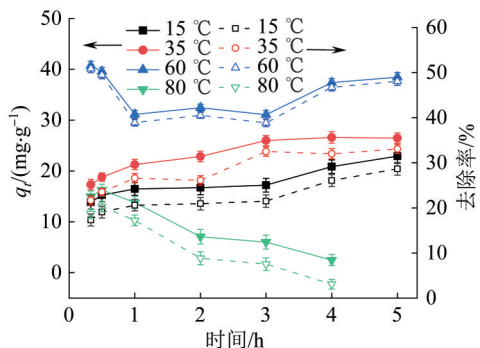


图4 不同温度对天然沸石吸附高浓度 NH_4^+ 行为的影响

Fig. 4 Effect of different temperature on adsorption behavior of high-concentration NH_4^+ by natural zeolite

由图4可知,温度对天然沸石吸附 NH_4^+ 的行为有很大影响。15~60 °C时,温度越高,沸石对 NH_4^+ 的吸附量越大,温度升至60 °C时吸附量最大,最高可

达约41 mg/g。主要原因是:一方面,温度越高, NH_4^+ 扩散动力越强,同时吸附位点活性更高^[25];另一方面,温度越高,一部分 NH_4^+ 转化成气态 NH_3 扩散进入空气中,但这会造成一定程度的空气污染。当温度超过60 °C时,沸石对 NH_4^+ 的吸附容量急剧下降,这主要是由于较高温度加剧了 NH_4^+ 的吸附不稳定性,使其从固相脱离进入液相中。综合考虑能耗及环境友好要求,本研究吸附实验都在35 °C下操作。

2.2.3 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初始浓度

为探索高浓度 NH_4^+ 对天然沸石吸附行为的影响,选用不同初始质量浓度的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 溶液开展实验,其中沸石投加量为50 g/L,吸附温度为35 °C,结果见图5。

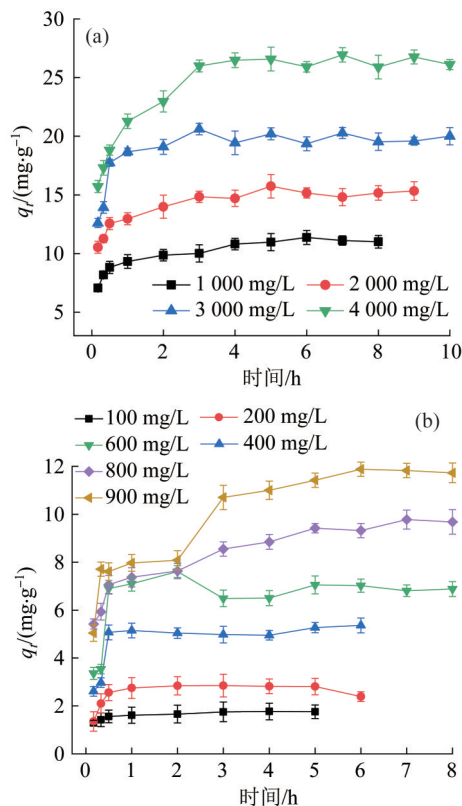


图5 不同 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度对天然沸石吸附 NH_4^+ 行为的影响

Fig. 5 Effect of different $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration on adsorption behavior by natural zeolite

由图5可见,天然沸石对高质量浓度(1 000~4 000 mg/L)与中低质量浓度(<1 000 mg/L) NH_4^+ 的吸附行为有显著差异。当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度超过1 000 mg/L时,天然沸石对 NH_4^+ 的吸附几乎很难稳定维持在一个固定容量上,预示了 NH_4^+ 吸附和脱附过程的不平衡,在某些时刻脱附速率较大,并且 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初始质量浓度越

大,脱附现象越显著;当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初始质量浓度增至4 000 mg/L时,天然沸石对 NH_4^+ 的吸附速率非常快,前10 min内沸石对 NH_4^+ 的吸附容量即可高达15.72 mg/g,与此同时脱附现象也更加明显;尽管如此,沸石对 NH_4^+ 的净吸附量还在迅速增加,3 h时吸附容量基本达到最大值,高达26.94 mg/g。因此,本研究后续的吸附时间均确定为3 h。根据Shaobin WANG等^[26]的研究结果,天然沸石对 NH_4^+ 的吸附容量在2.7~30.6 mg/g。另外,通过与其他沸石的吸附容量进行比较(表3),本研究选用的天然沸石具有很好的吸附潜能。天然沸石对不同浓度 NH_4^+ 的差异性吸附行为也说明天然沸石吸附低浓度和高浓度 NH_4^+ 时的作用方式不同。造成吸附容量不稳定和脱附现象显著的可能原因是 NH_4^+ 与沸石表面间除了存在通常认为的离子交换过程和静电引力作用之外,还存在其他相互作用使其在沸石表面不能稳定存在。

表3 天然沸石与其他报道沸石材料对 NH_4^+ 吸附性能的对比

Table 3 Comparison of NH_4^+ adsorption properties between the natural zeolite and other reported materials

样品	$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	平衡时间/min	$q_{\text{max}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	参考文献
天然沸石	1 000~4 000	180	26.94	本研究
伊朗沸石	90~3 610	60	11.5	[27]
天然沸石(承德)	50~300	180	9.41	[28]
也门钠型沸石	10~250	20	11.2	[29]
改性膨润土	0~350	60	5.85	[14]

2.3 吸附动力学、等温线和热力学研究

2.3.1 吸附动力学

当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初始质量浓度为4 000 mg/L时,最佳吸附实验条件为35℃、沸石投加量为50 g/L、吸附时间为3 h。在最佳实验条件下,在不同时间间隔内测定沸石的吸附容量,并采用常用的准一级、准二级和Elovich动力学模型评估天然沸石吸附高浓度 NH_4^+ 体系的动力学特性,结果见表4。

表4 吸附动力学拟合参数

Table 4 Theoretical parameters of kinetic models

准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich模型		
$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	R^2	$\alpha/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$\beta/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2
24.89	0.11	0.354	25.17	0.016	0.85	7.414×10^6	0.86	0.323

由表4可见,天然沸石在吸附高浓度 NH_4^+ 时,其动力学拟合偏差 R^2 较大,这是由于高浓度污染物的吸附行为复杂,存在多种吸附作用共同影响,使得在利用现有理论模型拟合时出现了较大偏差。总体而言,天然沸石对初始质量浓度为4 000 mg/L的 NH_4^+ 的吸附过程更适合用准二级动力学模型描述,说明天然沸石对高浓度 NH_4^+ 的吸附过程更符合化学吸附机理。

2.3.2 吸附等温线

在初始 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度为100~4 000 mg/L、吸附温度为35℃、沸石投加量为50 g/L、吸附时间为3 h条件下,测定不同 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 初始浓度对沸石吸附 NH_4^+ 性能的影响。采用常用的Langmuir模型和Freundlich模型评估天然沸石吸附高浓度 NH_4^+ 的吸附等温线特性,拟合参数见表5。

表5 吸附等温线拟合参数

Table 5 Fitting parameters of adsorption isotherm models

Langmuir			Freundlich		
$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
27.06	0.001 5	0.935	0.872	2.410	0.969

由表5可见,相比Langmuir模型,Freundlich模型更适合描述天然沸石对高浓度 NH_4^+ 的吸附行为,表明天然沸石吸附高浓度 NH_4^+ 的过程与Freundlich模型描述的表面不均匀、吸附位点不完全相同的化学吸附过程类似。Freundlich方程中的 $1/n$ 能够衡量吸附强度或表面不均匀性,若 $0<1/n<1$,则吸附过程可行且良好。本实验 $1/n$ 为0.415,说明该天然沸石是优良的 NH_4^+ 吸附剂。

2.3.3 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^\ominus 、 ΔH^\ominus 与 ΔS^\ominus ,可用于确定吸附过程是否符合物理吸附或化学吸附。本研究采用50 g/L的天然沸石来吸附处理初始质量浓度为4 000 mg/L的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 溶液3 h,考察了温度对其吸附行为的影响,计算得到的热力学参数见表6。

由表6可知, ΔG^\ominus 在各个温度下均为负值,表明天然沸石吸附 NH_4^+ 的行为为自发过程^[30]。 ΔS^\ominus 为正值,反映了该吸附反应的随机性随温度升高而增加,也表明天然沸石对 NH_4^+ 具有很高的亲和力^[31]。 ΔH^\ominus

表6 天然沸石对高浓度NH₄⁺的吸附热力学参数

Table 6 The thermodynamic parameters of adsorption of natural zeolite for high concentration NH₄⁺

温度/K	K_c	$\Delta G^\ominus/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H^\ominus/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
288	5.80×10^{-4}	-15.52	21.36	128.05
298	9.50×10^{-4}	-16.80		
308	1.23×10^{-3}	-18.21		
323	1.62×10^{-3}	-19.85		
338	2.42×10^{-3}	-21.89		

为21.36 kJ/mol,表明该吸附过程为吸热反应,且吸附热与化学吸附过程有关^[30]。

2.4 理论计算

本研究的理论计算选择天然沸石骨架中的O、Si和Al原子作为吸附位点,分别计算了吸附了NH₄⁺后各吸附位点的结合能,结果见表7。

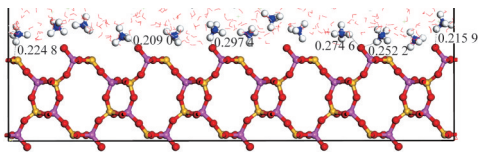
表7 NH₄⁺吸附于天然沸石的不同吸附位点处的吸附能

Table 7 The adsorption energy of NH₄⁺ on the different adsorption sites in zeolite

吸附位点	O吸附位点	Si吸附位点	Al吸附位点
$E_{ads}/(kJ \cdot mol^{-1})$	-86.77	-40.90	-61.32

由表7可见,各吸附位点上的吸附能均为负值,表明理论上NH₄⁺能自发地吸附于O、Si和Al原子附近。O原子附近的吸附能最小,表明NH₄⁺吸附在天然沸石骨架O原子附近最稳定,同时极低的吸附能也意味着O吸附位点对NH₄⁺的吸附为化学吸附^[32-33]。

本研究计算了沸石骨架O原子与吸附态NH₄⁺上H原子间的键长,结果见图6。



黄色—Si原子;紫色—Al原子;红色—O原子;白色—H原子;蓝色—N原子。

图6 天然沸石骨架O原子与吸附态NH₄⁺上H原子间键长
Fig. 6 Bond length between O atom of natural zeolite skeleton and H atom of adsorbed NH₄⁺

由图6可知,本研究计算的沸石骨架O原子与吸附态NH₄⁺上H原子间键长为0.274 6~0.297 4 nm,表明NH₄⁺与沸石骨架中O原子间存在氢键。G. GILLI等^[20]认为所有分子间N—H···O/O—H···N键中最短氢键键长均在0.253 2~0.266 0 nm之间。而本研究计算的沸石骨架O原子与吸附态NH₄⁺上H原子间还存在

0.209 0~0.252 2 nm的短键长,暗示吸附态NH₄⁺与沸石骨架O原子间还同时存在强于氢键的吸附作用,很可能是化学吸附作用。结合2.3章节的化学吸附结论,氢键键长理论计算不仅在理论上证实了NH₄⁺与天然沸石表面之间存在氢键作用,而且也辅助证明了强烈的化学吸附作用也存在于该吸附体系中。

2.5 天然沸石吸附高浓度NH₄⁺后的结构变化

为验证吸附高浓度NH₄⁺后对天然沸石结构的影响,本研究对吸附NH₄⁺前后的天然沸石进行了FT-IR表征,结果见图7。

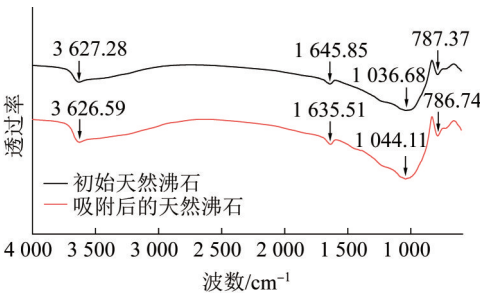


图7 天然沸石吸附高浓度NH₄⁺前后的FT-IR表征

Fig. 7 FT-IR characterization of natural zeolite before and after adsorption of high concentration NH₄⁺

如图7所示,3 000~4 000 cm⁻¹和1 600 cm⁻¹附近的吸收峰分别为吸附在沸石表面—OH的伸缩和变形振动。900~1 100 cm⁻¹处的吸收峰归属为沸石内部结构中O—Si—O或O—Al—O键的振动,750~790 cm⁻¹为Si—O或Al—O键的对称伸缩振动。吸附NH₄⁺后的曲线上未检测到N—H键的伸缩振动(3 300~3 500 cm⁻¹),表明少量的NH₄⁺很难被检测到。然而,对比吸附NH₄⁺前后的沸石在900~1 100 cm⁻¹处的吸收峰,吸附后O—Si—O或O—Al—O键的吸收峰有明显的“蓝移”现象,表明沸石在吸附NH₄⁺后基团变得更加稳定^[34]。同时,对比吸附NH₄⁺前后沸石表面—OH的变形振动,吸附后1 600 cm⁻¹附近处的吸收峰发生了一定的“红移”现象,说明吸附的NH₄⁺与—OH间会通过氢键作用使—OH键能减弱,向低频区移动。以上吸收峰位置的移动均表明确实有化学键形成,证实了前面实验和理论计算结果中关于存在化学键的推论。

2.6 天然沸石吸附高浓度NH₄⁺的吸附机理

通过结合吸附动力学、等温线、热力学分析与理论计算结果,确定天然沸石对高浓度NH₄⁺的吸附机理。天然沸石吸附高浓度NH₄⁺的机制不像吸附低

浓度 NH_4^+ 时受单一离子交换过程或静电引力作用, 其受多种作用形式共同影响, 天然沸石对高浓度 NH_4^+ 的吸附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。具体来讲, 该沸石吸附体系中的 NH_4^+ 通过与沸石结构中的可交换金属阳离子 (如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等) 进行离子交换进入沸石内孔隙, 一方面由于沸石结构内存在较强负电场, 产生较强静电引力^[35]; 另一方面, 部分吸附态 NH_4^+ 受沸石骨架 O 吸附位点的强化学吸附作用而牢固键合, 不易脱附^[31]。另外, 也有相当部分的 NH_4^+ 吸附会受到较弱的氢键作用, 这部分吸附 NH_4^+ 易受外界环境影响而断键, 表现出显著的脱附现象。化学吸附和氢键作用使得天然沸石对 NH_4^+ 的吸附容量高于自身的 IEC 而表现出良好的吸附能力。天然沸石对高浓度 NH_4^+ 的吸附机理如图 8 所示。

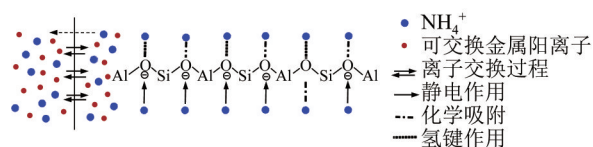


图 8 天然沸石吸附 NH_4^+ 的机理示意

Fig. 8 Mechanism of NH_4^+ adsorption by the natural zeolite

3 结论

(1) 天然沸石在吸附高质量浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (1 000~4 000 mg/L) 与中低质量浓度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (<1 000 mg/L) 时有显著差异。当初始 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度为 4 000 mg/L 时, 天然沸石对 NH_4^+ 的最大吸附量可达 26.94 mg/g。

(2) 吸附动力学和等温线分析发现, 天然沸石对高浓度 NH_4^+ 的吸附过程符合准二级动力学模型和 Freundlich 模型, 表明高浓度 NH_4^+ 在天然沸石表面以多层、化学吸附形式进行, 理论计算结果佐证了氢键和化学吸附作用的存在。

(3) 离子交换过程、静电引力和化学吸附作用协同促进是天然沸石吸附高浓度 NH_4^+ 的主要作用机制, 氢键起辅助作用。

参考文献

- [1] VALDÉS H, RIQUELME A L, SOLAR V A, et al. Removal of chlorinated volatile organic compounds onto natural and Cu-modified zeolite: The role of chemical surface characteristics in the adsorption mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 258: 118080.
- [2] VALDÉS H, SOLAR V A, CABRERA E H, et al. Control of released volatile organic compounds from industrial facilities using natural and acid-treated mordenites: The role of acidic surface sites on the adsorption mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244: 117-127.
- [3] ATES A. Effect of alkali-treatment on the characteristics of natural zeolites with different compositions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 523: 266-281.
- [4] HUDCOVÁ B, OSACKÝ M, VÍTKOVÁ M, et al. Investigation of zinc binding properties onto natural and synthetic zeolites: Implications for soil remediation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 317: 111022.
- [5] WANG Hanxi, XU Jianling, SHENG Lianxi. Purification mechanism of sewage from constructed wetlands with zeolite substrates: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120760.
- [6] LIN Lin, WAN Chunli, LEE D J, et al. Ammonium assists orthophosphate removal from high-strength wastewaters by natural zeolite[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 133: 351-356.
- [7] GUO Junyuan. Adsorption characteristics and mechanisms of high-levels of ammonium from swine wastewater using natural and MgO modified zeolites[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(12): 5452-5463.
- [8] 吴永明, 邓利, 赵红, 等. 人造沸石去除高速公路服务区污水氨氮的实验研究[J]. 工业水处理, 2022. DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2022-0745.
- [9] WU Yongming, DENG Li, ZHAO Hong, et al. Experimental study on the removal of ammonia nitrogen from sewage in service area of the highway by artificial zeolite[J]. Industrial Water Treatment, 2022. DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2022-0745.
- [10] DU Qi, LIU Shijun, CAO Zhonghong, et al. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 44(3): 229-234.
- [11] ALSHAMERI A, YAN Chunjie, AL-ANI Y, et al. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(2): 554-564.
- [12] SANTOS H A P, CASTILHOS JÚNIOR A B, NADALETI W C, et al. Ammonia recovery from air stripping process applied to landfill leachate treatment[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(36): 45108-45120.
- [13] ZHANG Wei, ZHOU Zhen, AN Ying, et al. Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant[J]. Chemosphere, 2017, 178: 565-572.
- [13] 张帅, 叶芳芳, 李长刚, 等. 饱和吸附氨氮沸石的化学再生方法研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(8): 73-76.
- [13] ZHANG Shuai, YE Fangfang, LI Changgang, et al. Study on chemical regeneration method of saturated zeolite adsorbed ammonia ni-

- trogen[J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(8): 73–76.
- [14] ABUKHADRA M R, MOSTAFA M. Effective decontamination of phosphate and ammonium utilizing novel muscovite/phillipsite composite; equilibrium investigation and realistic application[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 667: 101–111.
- [15] ZHANG Wenlong, WANG Zhenyu, LIU Yunpeng, et al. Effective removal of ammonium nitrogen using titanate adsorbent: Capacity evaluation focusing on cation exchange[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 144800.
- [16] CHENG Houming, ZHU Qi, XING Zipeng. Adsorption of ammonia nitrogen in low temperature domestic wastewater by modification bentonite[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 233: 720–730.
- [17] LIN Lin, LEI Zhongfang, WANG Li, et al. Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 103: 15–20.
- [18] MANTO M J, XIE Pengfei, KELLER M A, et al. Recovery of ammonium from aqueous solutions using ZSM-5[J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 501–509.
- [19] YE Lin, LO B T W, QU Jin, et al. Probing atomic positions of adsorbed ammonia molecules in zeolite[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(16): 3422–3425.
- [20] GILLI G, GILLI P. Towards an unified hydrogen-bond theory[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2000, 552(1/2/3): 1–15.
- [21] SUN H, REN P, FRIED J R. The COMPASS force field: Parameterization and validation for phosphazenes[J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1998, 8(1/2): 229–246.
- [22] SUN H. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications—Overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(38): 7338–7364.
- [23] 董颖博, 林海, 刘泉利. 化学改性对沸石去除水中碳、氮污染物的影响[J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2015, 47(3): 193–199.
- DONG Yingbo, LIN Hai, LIU Quanli. Effects of chemical modification on removal of pollutants with carbon and nitrogen from aqueous solution by zeolite[J]. *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*, 2015, 47(3): 193–199.
- [24] ALSHAMERI A, HE Hongping, ZHU Jianxi, et al. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 159: 83–93.
- [25] ZHAO Yafei, ZHANG Bing, ZHANG Xiang, et al. Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/2/3): 658–664.
- [26] WANG Shaobin, PENG Yuelian. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 11–24.
- [27] MALEKIAN R, ABEDI-KOUPAI J, ESLAMIAN S S, et al. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite[J]. *Applied Clay Science*, 2011, 51(3): 323–329.
- [28] HUANG Haiming, XIAO Xianming, YAN Bo, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/2/3): 247–252.
- [29] ALSHAMERI A, IBRAHIM A, ASSABRI A M, et al. The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics[J]. *Powder Technology*, 2014, 258: 20–31.
- [30] LIMA E C, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, MORENO-PIRAJÁN J C, et al. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 273: 425–434.
- [31] SHABAN M, ABUKHADRA M R, SHAHIEN M G, et al. Novel bentonite/zeolite–NaP composite efficiently removes methylene blue and Congo red dyes[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16(1): 275–280.
- [32] LI Xia, ZHANG Dan, SHENG Fei, et al. Adsorption characteristics of copper(II), zinc(II) and mercury(II) by four kinds of immobilized fungi residues[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 147: 357–366.
- [33] ALASADI A, KHAILI F, AWWAD A. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) ions by nano kaolinite: Thermodynamics and kinetics studies[J]. *Chemistry International*, 2019, 5(4): 258–268.
- [34] RAKHYM A B, SEILKHANOVA G A, MASTAI Y. Physicochemical evaluation of the effect of natural zeolite modification with didodecyltrimethylammonium bromide on the adsorption of bisphenol-A and propranolol hydrochloride[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 318: 111020.
- [35] BENHAMMOU A, YAACOUBI A, NIBOU L, et al. Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: Kinetic and isotherm studies[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 282(2): 320–326.
- [作者简介] 刘磐(1987—), 在读博士。E-mail: liupan0212@163.com。通讯作者: 刘永军, 博士, 教授。E-mail: liuyongjun@xauat.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-11-24(修改稿)