

沸石吸附制氢尾液中 NH_4^+ 和 K^+ 的动力学与热力学分析

周小楷, 张 凯, 荆艳艳, 张全国, 路朝阳

(河南农业大学农业农村部可再生能源新材料与装备重点实验室, 郑州 450002)

摘 要: 为实现光发酵制氢尾液营养物质的回收利用, 以天然沸石为吸附材料, 采用动力学和热力学分析方法, 研究沸石吸附光发酵制氢尾液中 NH_4^+ 和 K^+ 的能力。研究发现, 在吸附时间和温度分别为 2 h、35 °C 时, 沸石对 NH_4^+ 的吸附能力较强, 吸附量为 1.82 mg/g; 当吸附时间为 3 h、温度为 45 °C 时, K^+ 在沸石上的吸附最佳, 为 7.11 mg/g。准二级动力学更适合描述 NH_4^+ 和 K^+ 在沸石上的吸附, 且 K^+ 在沸石上的吸附是非自发的吸热熵增反应, 而 NH_4^+ 的吸附是非自发的放热熵减反应。

关键词: 氢气; 吸附; 动力学; 热力学; 沸石; 光发酵制氢尾液

中图分类号: X71

文献标志码: A

0 引 言

氢气热值较高, 燃烧过程只产生水, 与化石燃料相比优势巨大^[1]。目前, 规模化制氢技术大都依赖化石燃料的使用, 可靠性差且会对环境造成污染^[2]。风能和太阳能制氢受自然条件的影响, 随机性较大且成本高^[3]。微生物发酵制氢具有反应条件温和、耗能低、污染少等优点, 是实现清洁可持续发展的有效途径^[4]。其中光发酵制氢不仅可去除有机物, 且能量利用率较高^[5], 发酵制氢尾液中还含有氮、磷、钾、糖类等大量营养物质, 直接排放会造成营养物质浪费、环境污染及水生生态环境破坏^[6]。因此, 需对制氢尾液中的营养物质进行回收利用。

回收废水中营养物质的方法有吸附法、生物法、化学沉淀法和反渗透法等^[7]。吸附法主要利用多孔吸附剂的孔道结构和离子交换特性进行吸附, 操作方法简单、吸附去除性能优异且不产生二次污染。常用多孔吸附剂包括沸石、活性炭和生物炭等^[8]。活性炭可作为催化剂结合其他技术提高吸附性能, 且其表面性质稳定, 对氨氮和重金属离子吸附效果好^[9]。生物炭内部孔道结构丰富, 表面褶皱结构较多, 且具有大量官能团, 能通过孔道结构的物理过程及官能团转换的化学过程吸附 K^+ ^[10]。尽管活性炭和生物炭具有优异的吸附能力^[11], 但存在生产成本较高、再生性能差和易造成重金属污染等劣势^[12]。与之相比, 天然沸石成本低、再生性好, 三维骨架和笼状通道使其具有强大的离子交换特性和吸附性^[6]。沸石良好的稳定性和丰富的表面官能团可同时去除废水中的氨氮和磷, 且不受共存条件的影响^[13]。添加适当量的天然沸

石可有效回收黄水中的氮磷, 回收率分别达到 74.14% 和 62.35%, 且可降低黄水的酸碱度^[14]。在 pH 值由低到高的过程中, 氨氮在沸石上的吸附呈先升后降的趋势, 在中性条件下吸附率达到最大值^[15]。这是因为 pH 值较低时, H^+ 含量较高, 而 H^+ 和氨氮存在竞争吸附行为^[16]。而当 pH 值较高时, 溶液中更易出现 OH^- 和 NH_4^+ 生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 且 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 更易被沸石吸附^[16]。同时, 也可采用酸、碱、盐等方法改性沸石以提高沸石的吸附效果^[17]。沸石对钾离子的吸附具有较高的选择吸附性, 提高钾离子的浓度可增强沸石与钾的选择交换能力^[18]。粉煤灰沸石是有效的磷钾双重吸附剂, 其中的沸石部分可增强对钾的吸附^[19]。

已有研究关注了沸石粒径等条件对光发酵制氢尾液模拟液中 NH_4^+ 和 K^+ 吸附的影响^[6], 但光发酵制氢尾液与模拟液的多组分差异对养分吸附能力的影响暂未得到充分探讨。本文以天然沸石为研究对象, 探讨其在光发酵制氢尾液中对 NH_4^+ 和 K^+ 的共吸附能力, 并进行吸附动力学和热力学分析、吸附表征分析及吸附机理探索, 为光发酵制氢尾液中养分的回收利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

天然沸石: 购自河南信阳华申矿物制品厂, 经高速粉碎机(北京中兴伟业仪器有限公司 FW-100 型)粉碎后, 筛选粒径为 88~105 μm 的沸石备用^[6]。使用比表面积(BET)分析仪(美国 Micromeritics ASAP 2460)测定沸石的平均孔径为

收稿日期: 2025-01-23

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFE0206600)

通信作者: 荆艳艳(1982—), 女, 博士、教授、博士生导师, 主要从事废弃物资源化利用方面的研究。jingyanyan123@126.com

5.89 nm,比表面积为 7.91 m²/g。

光发酵制氢尾液:150 mL 反应瓶中加入 5 g 玉米芯、45 mL 光发酵产氢菌群^[20]、柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液 100 mL 及纤维素酶 3 mL。调节 pH 值为 7 后,将反应瓶放在 3000 lx 光照的恒温(30 ℃)培养箱(常州金坛良友仪器有限公司 250HL 型)中发酵制氢,发酵完成后收集上清液备用。经测定发酵液中 NH₄⁺和 K⁺的质量浓度分别为 154.20 和 840.00 mg/L。

1.2 实验方法

吸附实验:150 mL 三角瓶中加入 2 g 天然沸石和 100 mL 光发酵制氢尾液后,密封并放入恒温摇床(上海长肯试验设备有限公司 THZ-320 型)中振荡吸附(200 r/min)。吸附时间设置为 5、15、30、60、120、180、360、720 和 1440 min。NH₄⁺和 K⁺在沸石上的吸附率和吸附量根据式(1)和式(2)计算。吸附热力学研究中,温度设置为 25、35、45 和 55 ℃。

$$\eta_x = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_x = \frac{V_x(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

式中: η_x ——吸附率,%; C_0 ——吸附前制氢尾液中的离子浓度,mg/L; C_e ——制氢尾液剩余的离子浓度,mg/L; Q_x ——吸附量,mg/g; V_x ——所用制氢尾液量,mL; m ——沸石添加量,g。

1.3 测定与表征

NH₄⁺浓度测定:待测液经聚醚砜(津腾实验设备有限公司,天津)过滤后,采用纳氏试剂比色,记录其在 420 nm 波长处分光光度计(菁华科技仪器有限公司,上海)的吸光值。最后根据标准曲线计算 NH₄⁺浓度^[6]。

K⁺浓度测定:待测液经聚醚砜过滤后,采用火焰原子吸收式光谱仪(岛津企业管理(中国)有限公司 AA-6880 型)测定吸光度值^[6]。根据标准曲线计算 K⁺浓度。

表征分析:采用傅立叶变换红外光谱仪(天津瑞岸科技有限公司 IR-960 型)和扫描电镜(捷克 TESCAN MIRA LMS)测定沸石吸附前后的红外光谱和 SEM-EDS。

1.4 吸附动力学

由于准一级和准二级动力学模型能提升 K 和 Q_e 的计算精度,因此在吸附动力学研究中被广泛采用^[21]。动力学方程式(3)和式(4)^[6]分别为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} - \frac{1}{K_2 Q_e^2} \quad (4)$$

式中: Q_t —— t 时刻吸附量,mg/g; Q_e ——平衡吸附量,mg/g; K_1 ——准一级动力学常数,min⁻¹; K_2 ——准二级动力学常数,g/(mg·min)。

1.5 吸附热力学

热力学研究有助于分析吸附发生的程度和驱动力,为探

索沸石/NH₄⁺和沸石/K⁺界面上发生的相互作用和热力学行为。热力学方程式(5)和式(6)^[22]分别为:

$$\ln K_q = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5)$$

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

式中: K_q ——沸石分布系数,L/g; ΔS^0 ——熵变,J/(mol·K); R ——气体常数,8.314 J/(mol·K); ΔH^0 ——焓变,kJ/mol; T ——开氏温度,K; ΔG^0 ——自由能变,kJ/mol。

2 结果与分析

2.1 沸石对光发酵制氢尾液中 NH₄⁺和 K⁺的吸附动力学

光发酵制氢尾液中 NH₄⁺和 K⁺在沸石上的吸附随时间变化如图 1 所示。NH₄⁺和 K⁺在沸石上的吸附初期反应迅速,之后减缓直至平衡。沸石对 NH₄⁺和 K⁺的吸附率在 0.5 h 内迅速增加。这是由于吸附开始初期离子浓度梯度相差较大,且沸石上具有大量吸附位点^[23];在 0.5~2.0 h 内沸石吸附 NH₄⁺和 K⁺的上升趋势逐渐减缓,并在 2 h(NH₄⁺)和 3 h(K⁺)基本达到吸附平衡,NH₄⁺的平衡吸附率/量为 21.72% 和 1.67 mg/g,K⁺的平衡吸附率/量为 10.80% 和 4.54 mg/g。这是因为吸附一段时间后,NH₄⁺和 K⁺浓度梯度缩小且沸石吸附位点大都已被占据^[24],NH₄⁺和 K⁺沿沸石内部孔道的扩散速度减慢。另外少部分沸石上的 NH₄⁺和 K⁺重新释放回溶液中,吸附趋于平衡^[6]。

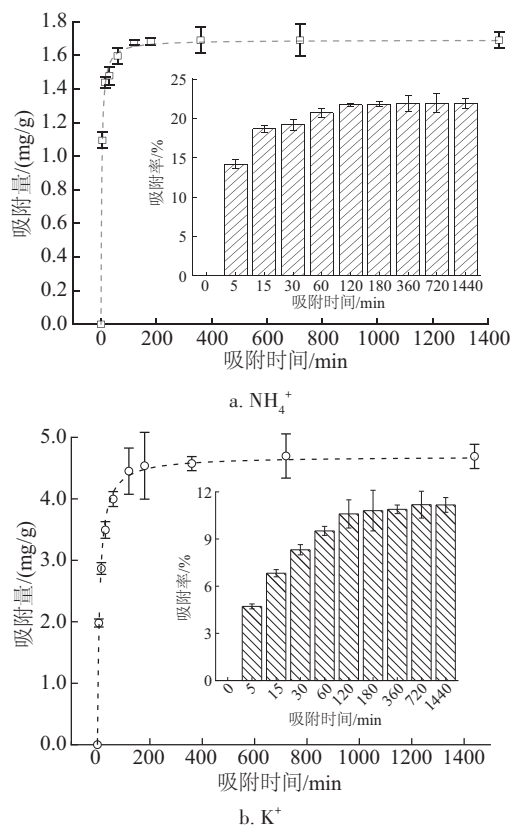


图 1 NH₄⁺和 K⁺在沸石上的吸附随时间的变化

Fig. 1 Changes of adsorption amount of NH₄⁺ and K⁺ in zeolite

NH₄⁺和K⁺在沸石上吸附的动力学相关系数如表1所示。

表1 动力学相关系数

Table 1 Correlation coefficient for kinetic fitting

准一级动力学			
	$Q_e/(mg/g)$	$K_1/(min^{-1})$	R^2
NH ₄ ⁺	0.4468	0.0246	0.9659
K ⁺	1.4613	0.0088	0.7838
准二级动力学			
	$Q_e/(mg/g)$	$K_2/[g/(mg \cdot min)]$	R^2
NH ₄ ⁺	1.7164	0.3394	0.9975
K ⁺	4.7733	0.0306	0.9940

准二级动力学的 R^2 值比准一级动力学的 R^2 值大,也更接近1,再加上根据动力学方程式(4)计算得到的理论平衡吸附量与实验值更加接近。因此,准二级动力学模型更适合描述沸石对光发酵制氢尾液中NH₄⁺和K⁺的吸附行为。这表明NH₄⁺和K⁺在沸石上的吸附是复杂的吸附过程。刘丽芳等^[25]与石勤等^[26]也得到相同结论。

2.2 沸石吸附光发酵制氢尾液中NH₄⁺和K⁺热力学分析

温度对离子的物理化学特性有重大影响。吸附热力学能反应吸附温度与反应发生之间难易程度^[27]。设定吸附时长为吸附达到平衡的2 h(NH₄⁺)和3 h(K⁺),研究沸石吸附NH₄⁺和K⁺受温度的影响,如图2所示。

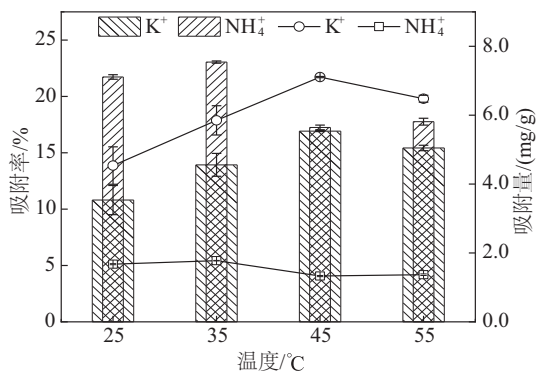


图2 温度对沸石吸附光发酵制氢尾液中NH₄⁺和K⁺的影响

Fig. 2 Effect of temperature on adsorption of NH₄⁺ and K⁺ in photo-fermentation hydrogen production tailing liquid by zeolite

在温度逐渐升高的过程中,NH₄⁺和K⁺在沸石上的吸附表现为先上升后降低的趋势。沸石对K⁺的吸附率在温度25℃升至45℃的过程中呈逐渐上升趋势,这归功于提高温度降低了K⁺向沸石内部孔隙扩散的阻力^[28]。而当温度超过45℃时,沸石对K⁺的吸附率开始下降,这是因为沸石的溶胀反应在高温环境中过于剧烈,导致吸附在沸石中的K⁺脱落。在

45℃时沸石对K⁺的吸附效果最佳,吸附率达到16.92%,吸附量为7.11 mg/g。

在温度由25℃升至35℃的过程中,沸石对NH₄⁺的吸附率逐渐提高,这是由于提高温度促进了NH₄⁺向沸石内部孔隙的扩散。而当温度继续升高(35~55℃)时,沸石对NH₄⁺的吸附率开始下降,一方面是因为溶胀反应剧烈,沸石上吸附的NH₄⁺脱落,一方面因为较高温度下溶液中部分NH₃·H₂O挥发,降低了NH₄⁺的含量^[29]。此外,共存阳离子对吸附NH₄⁺影响的顺序为K⁺>Ca²⁺>Na⁺^[30]。而光发酵制氢尾液中NH₄⁺的浓度远低于K⁺浓度,在沸石上的吸附竞争中NH₄⁺处于相对劣势^[6]。因此,温度变化对沸石吸附NH₄⁺的影响不明显。NH₄⁺在沸石上的最佳吸附率/量分别为23.55%、1.82 mg/g,此时的吸附温度为35℃。

在不同温度(NH₄⁺:308、318和328 K,K⁺:298、308和318 K)下,对沸石吸附光发酵制氢尾液中NH₄⁺和K⁺进行热力学分析,热力学参数见表2。在选定的温度范围内,自由能(ΔG^0)大于0说明光发酵制氢尾液中NH₄⁺和K⁺在沸石上的吸附是非自发进行的。NH₄⁺在沸石上的吸附在选定温度下 $\Delta H^0 < 0$,代表NH₄⁺吸附在沸石上的过程是放热的,进一步说明低温有利于NH₄⁺在沸石上吸附的发生。 $\Delta S^0 < 0$,说明NH₄⁺吸附在沸石上的过程中熵是减小的。在吸附反应发生过程中界面随机性较小,体系混乱程度较低有利于吸附NH₄⁺。

沸石对K⁺的吸附过程中焓变 $\Delta H^0 > 0$,代表K⁺吸附在沸石的过程是吸热的,进一步说明温度升高促进了K⁺在沸石上吸附的发生。 $\Delta S^0 > 0$,说明K⁺吸附在沸石上的过程熵是增大的。在吸附发生的过程中界面随机性较大,体系混乱程度较高有利于吸附K⁺。

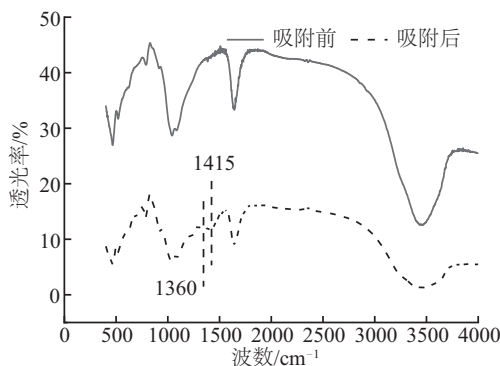
表2 热力学模型参数

Table 2 Thermodynamic model parameters

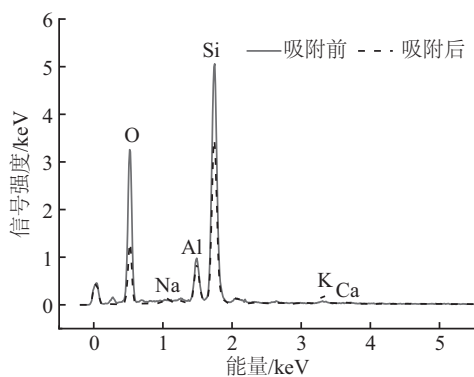
参数	T/K	$\Delta G^0/(kJ/mol)$	$\Delta H^0/(kJ/mol)$	$\Delta S^0/[J/(mol \cdot K)]$
NH ₄ ⁺	308	12.13140		
	318	12.78875	-12.70550	-80.48780
	328	13.74747		
K ⁺	298	14.87042		
	308	14.10450	30.04513	51.19429
	318	13.85778		

2.3 沸石吸附前后的表征分析

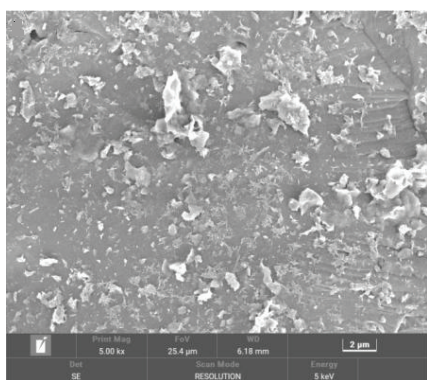
沸石吸附光发酵制氢尾液前后傅立叶变换红外光谱如图3a所示。沸石吸附前后红外透射率发生显著变化,但峰的位置基本未发生变化。沸石吸附光合制氢尾液后约在1390 cm⁻¹出现两处NH₄⁺的变形振动,形成NH₂氢氧键振动峰。说明NH₄⁺在沸石上的吸附主要以离子形态与沸石上的官能团结合。



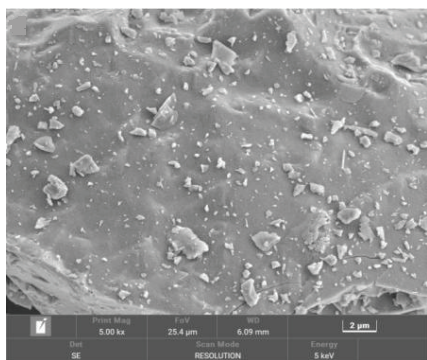
a. FTIR



b. EDS



c. 吸附前SEM



d. 吸附后SEM

图3 沸石表征

Fig. 3 Zeolite characterization

沸石吸附前后的 SEM-EDS 如图 3b~图 3d 所示。在未吸

收 NH_4^+ 和 K^+ 的情况下,沸石具有蓬松、多孔的褶皱结构(图 3c),说明沸石具有良好吸附能力。吸附后沸石表面较为光滑饱满(图 3d),褶皱明显减少。吸附后沸石的 EDS 光谱(图 3b)信号强度明显减弱,其中 Si 和 O 信号强度的下降最为明显,这说明沸石的晶体结构并未改变,只是阻碍了部分射线。吸附后沸石显示出了 K 的信号峰,表明沸石对 K^+ 的吸附发生在沸石的表面,也可能发生在材料的孔隙中。

3 结 论

沸石是吸附光发酵制氢尾液中营养物质的有效吸附剂。沸石对光发酵制氢尾液中 NH_4^+ 和 K^+ 的吸附前期表现为快速吸附,之后分别在 2 和 3 h 时达到吸附平衡,更符合准二级动力学模型。同时高温有利于沸石对 K^+ 的吸附,但不利于 NH_4^+ 的吸附。当温度为 35 °C 时, NH_4^+ 在沸石上的吸附量最高为 1.82 mg/g,而 K^+ 的吸附量最高 7.11 mg/g,出现在温度 45 °C 时。在选定温度范围内, NH_4^+ 在沸石上的吸附是放热熵减反应,而 K^+ 在沸石上的吸附是吸热熵增反应。

[参考文献]

- [1] ISHAQ H, DINCER I, CRAWFORD C. A review on hydrogen production and utilization: challenges and opportunities[J]. International journal of hydrogen energy, 2022, 47(62): 26238-26264.
- [2] RITTMANN S, HERWIG C. A comprehensive and quantitative review of dark fermentative biohydrogen production[J]. Microbial cell factories, 2012, 11(1): 115.
- [3] 冯雷, 鲁家彤, 徐洪涛, 等. 不同地区太阳能光伏电解水制氢与储氢系统模拟研究[J]. 太阳能学报, 2023, 44(12): 481-486.
- [4] FENG L, LU J T, XU H T, et al. Simulation study of hydrogen production and storage system by solar photovoltaic electrolysis water in different regions[J]. Acta energiae solaris sinica, 2023, 44(12): 481-486.
- [5] LU C Y, WANG G T, ZHANG Q G, et al. Comparison of biorefinery characteristics: photo-fermentation biohydrogen, dark fermentation biohydrogen, biomethane, and bioethanol production[J]. Applied energy, 2023, 347: 121463.
- [6] 金鹏, 张全国, 路朝阳, 等. 楸叶泡桐叶光合生物产氢实验研究[J]. 太阳能学报, 2021, 42(7): 444-449.
- [7] JIN P, ZHANG Q G, LU C Y, et al. Study on photofermentative hydrogen production from Paulownia catalpifolia leaves[J]. Acta energiae solaris sinica, 2021, 42(7): 444-449.
- [8] ZHOU X K, LI C J, LU C Y, et al. Adsorption and recovery nutrient from the tail liquid of biohydrogen

- production by zeolite [J]. *Environment, development and sustainability*, 2024, 26(11): 28859-28875.
- [7] WANG B, MA Y N, LEE X, et al. Environmental-friendly coal gangue-biochar composites reclaiming phosphate from water as a slow-release fertilizer [J]. *Science of the total environment*, 2021, 758: 143664.
- [8] ZHANG Y Z, ZHAO M W, CHENG Q, et al. Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: a review [J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130927.
- [9] 贾彪. 低温下载铁活性炭吸附氨氮性能与机理研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2020.
- JIA B. Study on adsorption performance and mechanism of ammonia nitrogen by iron activated carbon at low temperature [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2020.
- [10] 彭启超, 刘小华, 罗培宇, 等. 不同原料生物炭对氮、磷、钾的吸附和解吸特性 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2019, 25(10): 1763-1772.
- PENG Q C, LIU X H, LUO P Y, et al. Adsorption and desorption characteristics of nitrogen, phosphorus and potassium by biochars from different raw materials [J]. *Journal of plant nutrition and fertilizers*, 2019, 25(10): 1763-1772.
- [11] 刘成, 兰童, 陈卫. 水厂生物活性炭失效判定的几个关键问题及建议 [J]. *净水技术*, 2022, 41(12): 1-8, 158.
- LIU C, LAN T, CHEN W. Key factors and suggestion on failure judgement for spent BAC in WTP [J]. *Water purification technology*, 2022, 41(12): 1-8, 158.
- [12] 臧金秋, 杨传玺, 王小宁, 等. 生物炭吸附水中污染物的性能、机理和环境风险 [J]. *工业水处理*, 2023, 43(12): 1-13.
- ZANG J Q, YANG C X, WANG X N, et al. Performance, mechanism and environmental risk on adsorption removal of pollutants in water using biochar [J]. *Industrial water treatment*, 2023, 43(12): 1-13.
- [13] WU K, LI Y, LIU T, et al. Evaluation of the adsorption of ammonium-nitrogen and phosphate on a granular composite adsorbent derived from zeolite [J]. *Environmental science and pollution research*, 2019, 26(17): 17632-17643.
- [14] 杨延梅, 吕远洋, 陈可, 等. 天然斜发沸石和人类粪生物炭吸附回收黄水中氮磷 [J]. *工业水处理*, 2025, 45(8): 104-112.
- YANG Y M, LYU Y Y, CHEN K, et al. Adsorption and recovery of nitrogen and phosphorus in yellow water by natural clinoptilolite and human manure biochar [J]. *Industrial water treatment*, 2025, 45(8): 104-112.
- [15] ENGLERT A H, RUBIO J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite [J]. *International journal of mineral processing*, 2005, 75(1/2): 21-29.
- [16] 鲍慧敏. 粉煤灰基沸石吸附废液中氨氮化物与铜离子的试验研究 [J]. *矿冶工程*, 2024, 44(4): 253-258.
- BAO H M. Experimental study on adsorption of ammonia nitride and copper ions in wastewater by fly ash-based zeolite [J]. *Mining and metallurgical engineering*, 2024, 44(4): 253-258.
- [17] 王建辉, 朱星宇, 李广, 等. 改性天然斜发沸石去除氨氮的工艺 [J]. *长春工程学院学报(自然科学版)*, 2024, 25(3): 96-104.
- WANG J H, ZHU X Y, LI G, et al. Technology for removing ammonia nitrogen by modified natural clinoptilolite [J]. *Journal of Changchun Institute of Technology (natural sciences edition)*, 2024, 25(3): 96-104.
- [18] 程国斌, 韩梅, 王刃, 等. NH_4^+ 型斜发沸石吸附钾离子 [J]. *应用化学*, 2005, 22(10): 1092-1095.
- CHENG G B, HAN M, WANG R, et al. Adsorption of potassium on NH_4^+ -pretreated clinoptilolite [J]. *Chinese journal of applied chemistry*, 2005, 22(10): 1092-1095.
- [19] MITROGIANNIS D, PSYCHOGIOU M, MANTHOS G, et al. Phosphorus and potassium recovery from anaerobically digested olive mill wastewater using modified zeolite, fly ash and zeolitic fly ash: a comparative study [J]. *Journal of chemical technology & biotechnology*, 2022, 97(7): 1860-1873.
- [20] ZHOU X K, LI F, LI C J, et al. Effect of deep eutectic solvent pretreatment on biohydrogen production from corncob: pretreatment temperature and duration [J]. *Bioengineered*, 2023, 14(1): 2252218.
- [21] 胡启立, 何智浩, 张帅, 等. 吸附动力学模型拟合优度的统计评估及模型比较研究 [J]. *水处理技术*, 2025, 51(3): 23-30.
- HU Q L, HE Z H, ZHANG S, et al. Statistical evaluation of adsorption kinetic models: goodness of fit and model comparison [J]. *Technology of water treatment*, 2025, 51(3): 23-30.
- [22] YANG W L, LU C Y, LIANG B, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution and adsorption kinetics of corn stalk biochar [J]. *Separations*, 2023, 10(8): 140894.
- [23] WAN C L, DING S, ZHANG C, et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: mechanism and application [J]. *Separation and purification technology*, 2017, 180: 1-12.

- [24] 周传庭, 安莹, 羌佳鑫, 等. 盐改性方法对沸石吸附氨氮性能的影响[J]. 净水技术, 2024, 43(9): 80-86.
ZHOU C T, AN Y, QIANG J X, et al. Effect of salt modification method on performance of ammonia nitrogen adsorption by zeolite [J]. Water purification technology, 2024, 43(9): 80-86.
- [25] 刘丽芳, 林子厚, 杨克敏, 等. 改性沸石滤料吸附氨氮性能研究[J]. 给水排水, 2022, 58(S1): 679-686.
LIU L F, LIN Z H, YANG K M, et al. Experimental study on adsorption of ammonia nitrogen by modified zeolite filter material [J]. Water & wastewater engineering, 2022, 58(S1): 679-686.
- [26] 石勤, 黄雪莉. 钡十字沸石吸附 K^+ 的热力学模拟及动力学实验[J]. 无机盐工业, 2016, 48(11): 12-16.
SHI Q, HUANG X L. Thermodynamic simulation and kinetics experiment of K^+ adsorption by merlinoite [J]. Inorganic chemicals industry, 2016, 48(11): 12-16.
- [27] ZHANG H, YU X J, CHEN L, et al. Study of $63Ni$ adsorption on NKF-6 zeolite [J]. Journal of environmental radioactivity, 2010, 101(12): 1061-1069.
- [28] KIM J R, HULING S G, KAN E. Effects of temperature on adsorption and oxidative degradation of bisphenol A in an acid-treated iron-amended granular activated carbon [J]. Chemical engineering journal, 2015, 262: 1260-1267.
- [29] 邢赭. 沼液营养物的沸石吸附回收与利用[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
XING Z. Adsorption and its utilization of nutrient from biogas slurry by zeolite [D]. Chongqing: Southwest University, 2013.
- [30] 李佳. 改性沸石对水中氮磷和菲吸附作用及对底泥中氮磷固定作用研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2014.
LI J. Study on adsorption of phosphate, ammonium and phenanthrene from aqueous solution and immobilization of phosphate and ammonium in sediment by modified zeolite [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2014.

KINETIC AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF NH_4^+ AND K^+ IN TAILING LIQUID OF ZEOLITE ADSORPTION HYDROGEN PRODUCTION

Zhou Xiaokai, Zhang Kai, Jing Yanyan, Zhang Quanguo, Lu Chaoyang

(Key Laboratory of New Materials and Equipment for Renewable Energy, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In order to achieve the recycling of nutrients in photo-fermentation hydrogen production tailing liquid, the adsorption capacity of zeolite on NH_4^+ and K^+ in photo-fermentation hydrogen production tailing liquid was investigated using natural zeolite as adsorbent and kinetic and thermodynamic analyses were carried out. It is found that the adsorption of zeolite on NH_4^+ and K^+ in photo-fermentation hydrogen production tailing liquid exhibits a tendency of accelerated adsorption, then gradually reaches balance, which is attained at 2 h and 3 h of adsorption, respectively. When adsorption time is 2h and adsorption temperature is 35 °C, zeolite demonstrates stronger adsorption capacity for NH_4^+ with an adsorption of 1.82 mg/g. When adsorption time is 3 h and adsorption temperature is 45 °C, zeolite exhibits its maximum adsorption capacity for K^+ , reaching 7.11 mg/g. The quasi-secondary kinetic model provides a superior description for the adsorption process. The adsorption process of zeolite on NH_4^+ and K^+ in the tailing liquid of photo-fermentation hydrogen production is non-spontaneous. The adsorption of NH_4^+ by zeolite is characterised as an exothermic entropy reduction reaction, while the adsorption of K^+ is identified as an adsorptive entropy increase reaction.

Keywords: hydrogen; adsorption; kinetics; thermodynamics; zeolite; photo-fermentation hydrogen production tailing liquid