



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202202009 中图分类号 X703 文献标识码 A

宋雪宁, 邢玉坤, 何秋杭, 等. 磁致自辅热沸石控温载体构建及其氨氮吸附再生调控机制[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2178-2187. [SONG Xuening, XING Yukun, HE Qiuhan, et al. Preparation of a magnetically-induced self-heating zeolite carrier and the corresponding regulation mechanism on ammonia adsorption and regeneration[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2178-2187.]

磁致自辅热沸石控温载体构建及其氨氮吸附再生调控机制

宋雪宁^{1,2}, 邢玉坤^{1,2}, 何秋杭³, 陈舒婷^{1,2}, 王潼语^{1,2}, 金正宇^{1,2,✉}

1. 中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081; 2. 中央民族大学民族地区生态环境国家民委重点实验室, 北京 100081; 3. 北京市市政工程设计研究总院有限公司, 北京 100089

摘要 为解决常规沸石再生过程药耗较高的问题, 满足当下双碳目标的要求, 构建了结构化磁致自辅热沸石控温载体, 利用磁热效应实现沸石氨氮原位吸附过程调控, 避免再生过程中的药剂消耗。在优化筛选磁场条件与发热内核构型基础上, 应用 Langmuir、Freundlich 模型、动力学模型及粒子内扩散模型考察了局部自辅热对沸石氨氮原位吸附及解吸过程的影响。结果表明, 局部自辅热使沸石氨氮吸附行为更满足 Freundlich 模型, 以物理吸附为主, 动力学过程为准二级动力学模型, 以粒子内扩散和液膜扩散为主。同时, 局部自辅热使沸石氨氮 12 h 解吸率提升约 29%, 动力学拟合更满足准二级动力学模型, 为化学解吸过程, 扩散方式以粒子外部扩散为主。最终证实, 磁致自辅热可以有效调控沸石氨氮吸附解吸过程, 可为沸石可控再生提供一种低耗高效途径。

关键词 磁热效应; 局部自辅热; 沸石再生; 氨氮吸附/解吸调控

沸石是一种水合铝硅酸盐的包合物, 晶格内部孔穴比表面积大, 晶格内部水分子与金属离子同矿物骨架的联结较松弛, 使得骨架孔道内阳离子出入较为自由, 形成较高的离子交换吸附容量, 故对氨氮吸附能力较强, 常用于富氨氮(NH_4^+)废水的快速处理^[1]。然而, 吸附过程因其存在饱和和吸附容量, 在实际应用中使用寿命较短, 故吸附材料的广泛应用常受再生方法便利性及材料替换经济性的制约。传统的沸石再生方法常利用高盐或酸碱溶液^[2-4]对吸附位点上的 NH_4^+ 进行离子交换而实现吸附能力再生, 但此类方法的效率有限, 大量的药剂使用也使得再生成本较高, 在我国已确立“双碳目标”的背景下, 沸石的再生仍需寻找一种高效低耗的技术手段。有研究表明, 影响沸石对氨氮吸附平衡过程的主要因素包括沸石粒径、沸石投加比、溶液 pH、初始氨氮浓度、反应时间、反应温度等^[5-6]。从实操性的角度考虑, 粒径和沸石投加比受沸石选型和吸附能力的制约很难受人为调控^[7-8]; 调节溶液 pH 会显著增加药剂消耗及再生成本并产生附加废弃物^[9]; 初始氨氮浓度和反应时间受处理化合物自身特性及化学性质制约而不宜调控^[10]。而反应温度调控属于可控性较高、副产物少且环境友好性较佳的再生手段, 但能效的保障是主要难点, 结合当下“双碳目标”

收稿日期: 2022-02-07; 录用日期: 2022-06-09

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51608298); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放课题(19K06ESPCT); 中央民族大学青年教师科研能力提升项目(2020QNPY91); 中国博士后科学基金面上项目(2017M610925)

第一作者: 宋雪宁(1993—), 女, 硕士研究生, songxueningtx@163.com; ✉通信作者: 金正宇(1986—), 男, 博士, 副教授, jzy@muc.edu.cn

的要求，值得进一步探索与优化^[11-12]。

在传统的温度调控方式中，蒸汽、加热夹套或浸没式换热管等间接接触传热是大规模工程中较常用的手段，使用较为成熟，但间接传热常会发生2种以上相界面的传热过程，相间传热损失与环境热量散失较难忽略，热效率与热选择性不高^[13]。传统的直接加热方法一般通过电阻加热元件加热接触介质达到升温目的，但电阻丝构型较固定，满足局部微环境需求的形态可调节性较差，在污水环境中电路接口密封性要求较高，故使用过程中也较难抑制加热元件在环境介质中的热损失，限制了吸附剂的再生效率及系统经济性^[14]。较传统加热方法而言，微波具有直接快速加热内部物料的优点，微波能通过分子振动和摩擦转化为热量，能效高，但微波对场域内材料无差别作用，沸石再生时微波辐射区域内的水体不可避免被加热，能量损耗较大，可操作性大幅降低^[15-16]。而光热技术利用光热转换材料可将光能转换为热能实现可控区域的加热，具有低功耗、光学简单等特点，但目前该技术尚处研发阶段，且光热转换材料制备价格昂贵，在环境领域的应用较为受限^[17]。因此，通过温度调控沸石再生的方法仍需进一步优化，以寻求技术效率、经济与可操作性的平衡点。

磁热效应可以通过导体在交变磁场下产生涡旋电流而实现焦耳热快速加热的效果，是一种磁能高效实现热量转化的加热方式^[18]。磁热效应加热较电阻加热有更强的构型灵活性和微型化潜力，较微波加热有更多的材料选择性，较光热技术有更佳的经济性。本研究拟将沸石与微型化磁热导体耦合成圈层结构，实现结构化的沸石载体局部磁致自辅热，通过对交变磁场的调控实现结构化沸石载体局部温度的精确调控，并辅助传质较好但导热系数较低的保温层材料设计，有效减少局部控温过程中的热量损失，提高沸石载体在自辅热系统中的热利用率、再生效率及经济性，实现低耗、高效、可控的沸石载体再生过程，从而可促进环境材料绿色循环利用。

本研究通过筛选优化的磁热导体与磁场条件，考察了结构化沸石载体的局部自辅热特性及水中保温特性，并在不同初始氨氮浓度条件下研究了磁致自辅热沸石在局部加热下的吸附及解吸动力学特征，探明了磁致自辅热效应对沸石再生过程的影响机制，以期为应用过程中实现低耗高效解决沸石再生难题提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验选用商品级人造沸石，粒径为1.6~2.5 mm，沸石经去离子水洗涤后放入干燥箱中105℃烘干备用；磁热升温材料选用表面经防水处理的磁热导体，直径分别为2、4、6、7 mm，长度分别为4、6、8、10 cm；局部自辅热保温材料选用聚氨酯。

1.2 实验方法

1) 磁热导体的筛选及载体升温特性测试。在恒温($T=25^{\circ}\text{C}$)环境中，将磁热导体放置于不同磁场强度中，每隔5 min记录其在交变磁场中的温度直至温度达到平衡，其发热功率密度根据式(1)进行计算^[19]。

$$k = \frac{P}{V_c} = \frac{cm\Delta T}{tV} \quad (1)$$

式中： k 为发热功率密度，表示单位体积发热功率， $\text{kW}\cdot\text{m}^{-3}$ ； c 为磁热导体比热， $\text{J}\cdot(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})^{-1}$ ； m 为磁热导体质量， kg ； ΔT 为平衡时温度变化， $^{\circ}\text{C}$ ； t 为达到平衡所需时间， s ； V_c 为磁热导体体积， m^3 ； P 为磁热导体发热功率， kW 。

称取人造沸石35 g，将其与筛选出的磁热导体及聚氨酯组装成如图1(a)所示载体形式。载体为圈层结构设计，最外层为传质性较好传热系数较低的聚氨酯保温层，中间层为用作氨氮吸附剂

的人造沸石，最内层为磁热导体。导体在交变磁场中引起局部加热，通过热传递将温度传递至吸附剂层，导致吸附剂层升温，而外层含有隔热聚氨酯材料，因此，热量被保存在中间层，而外部溶液始终保持温度恒定状态，吸附剂在升温作用下进行氨氮吸附，达到局部加热的目的。将载体放置于装有 1 L 水的容器中，外设循环装置保持恒温状态 ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)，实验装置如图 1(b)，每隔 10 min 记录其在磁场中的升温情况至温度达到平衡。

2) 结构化载体材料吸附特征。载体固定在盛有 1 L 初始质量浓度为 300、400、500、600 和 700 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 N 计) NH_4Cl 标准溶液的反应容器中，分别放置于交变磁场与恒温环境，连续搅拌 ($150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 12 h，每 1 h 取 1 次样，采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮质量浓度，实验重复 3 次。氨氮吸附量计算方法如式 (2) 所示^[20]。

$$q_e = \frac{V_1(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

式中： q_e 为吸附平衡时的氨氮吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； C_0 为溶液中氨氮初始质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； C_e 为平衡时溶液中氨氮质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； V_1 为反应溶液体积，L； m 为吸附剂质量，g。

3) 等温吸附实验分析。分别采用 Langmuir^[21] (式 (3)) 和 Freundlich^[22] (式 (4)) 方程对式 (2) 所得结果进行拟合。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3)$$

$$\lg q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

式中： q_{\max} 为最大吸附能力， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； K_L 为 Langmuir 常数； K_F 为 Freundlich 常数； $\frac{1}{n}$ 是与吸附强度有关的参数，吸附强度随吸附材料的非均质性而变化。

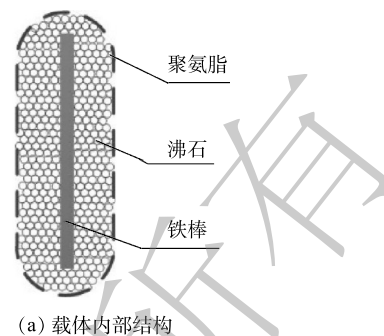
4) 吸附动力学实验。载体固定在盛有 1 L 初始质量浓度为 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 N 计) NH_4Cl 标准溶液的反应容器中，分别放置于磁场与恒温环境，连续搅拌 ($150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)，吸附 12 h，实验平行重复 3 次。分别采用准一级动力学方程 (式 (5))^[23]、准二级动力学方程 (式 (6))^[24]、Weber-Morris 模型 (式 (7))^[25-26] 进行吸附动力学方程拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (6)$$

$$q_t = K_1 t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

式中： q_t 为 t 时刻单位吸附剂的吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； K_1 为准一级吸附速率常数， min^{-1} ； K_2 为准二级吸附速率常数， $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ； K_1 为粒子吸附内扩散常数， $\text{mg}\cdot(\text{min}^{0.5}\cdot\text{g})^{-1}$ ； C 为常数。



(a) 载体内部结构



(b) 磁致自辅热特性与吸附解吸动力学研究反应系统

图 1 载体及吸附解吸研究实验装置图

Fig. 1 Carrier and adsorption-desorption reactor

5) 载体解吸再生实验。将在不同质量浓度 NH_4Cl 标准溶液中吸附饱和的载体放置于 1 L 纯水中, 分别放置于交变磁场与恒温环境, 连续搅拌 ($150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 解吸 12 h, 每 1 h 取 1 次样, 采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮质量浓度, 实验平行重复 3 次。氨氮解吸量根据式 (8) 进行计算^[27]。

$$q'_e = \frac{V_1(C'_e - C'_0)}{m} \quad (8)$$

式中: q'_e 为氨氮解吸量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C'_0 为溶液中氨氮初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C'_e 为平衡时溶液中氨氮质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; m 为吸附剂质量, g 。

6) 解吸动力学实验。将在 $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 N 计) NH_4Cl 标准溶液中吸附饱和的载体放置于 1 L 去离子水中, 分别放置于交变磁场与恒温环境, 连续搅拌 ($150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 解吸 12 h, 每 1 h 取 1 次样, 采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮浓度, 实验平行重复 3 次。解吸动力学采用准一级 (式 (9))^[23]、准二级 (式 (10))^[24] 动力学方程及 Weber-Morris 模型 (式 (11))^[25-26] 进行拟合。

$$\ln(q'_e - q'_t) = \ln q'_e - K'_1 t \quad (9)$$

$$\frac{t}{q'_t} = \frac{1}{K'_2 q_e'^2} + \frac{1}{q'_e} t \quad (10)$$

$$q'_t = K'_1 t^{\frac{1}{2}} + C' \quad (11)$$

式中: q'_t 为 t 时刻单位吸附剂的解吸量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K'_1 为准一级解吸速率常数, min^{-1} ; K'_2 为准二级解吸速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$; K'_1 为粒子解吸内扩散常数, $\text{mg}\cdot(\text{min}^{0.5}\cdot\text{g})^{-1}$; C' 为常数。

2 结果与讨论

2.1 磁热导体筛选及局部自辅热测试

不同规格磁热导体在不同交变磁场中发热功率密度情况如图 2 所示。X、Y、Z 轴分别代表导体长度、直径及交变磁场强度, 球体体积大小代表导体在磁场中发热功率密度数值。由图 2 可见, 发热功率密度随着磁热导体长度增长而增加, 10 cm 导体发热功率密度最大值可达 $52.3 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$, 较长为 8 cm 的导体高 $8.9 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$, 提升了 20.5%。这表明导体长度是发热功率密度的关键影响因素之一。这是由于发热功率与加热导体的长度成正相关, 相同条件, 长度越长, 涡流产热越大, 发热功率越高^[28]。同时, 通过 X-Y 面数据可以发现, 交变磁场强度亦与发热功率密度呈显著正相关性。这是由于涡流产热量与正弦交变磁场场强的平方成正比^[29]。由图 2 可见, 导体直径对发热功率密度未产生显著影响。这是由于发热功率密度计算中体积因素已被折算, 因此, 导体直径为 4 mm 时已能达到相同长度导体的最优发热功率密度。综上所述, 在 55 Gs 条件下, 直径 4 mm、长度 10 cm 的磁热导体可达最大发热功率密度为 $52.3 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

为识别结构化载体实现可保温的局部自辅热的可行性, 载体磁热导体在空气与水中的升温情况与裸露磁热导体在水中的升温情况进行了对比。由图 3 可见, 裸露磁热导体在交变磁场中产生的热量被周围水体迅速吸收, 温度升高仅有 0.9°C 。此结果突破了以升温法为调控手段的主要技术难点。当磁热导体在结构化载体中时, 磁热效应的保温效果得以实现, 空气中载体磁热导体的最高升温可达 46.7°C , 水中

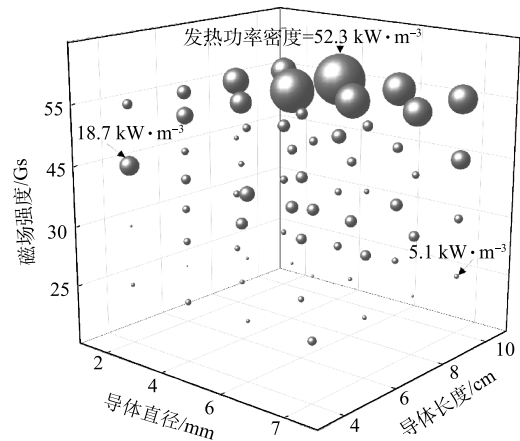


图 2 不同规格磁热导体在磁场中发热功率密度情况
Fig. 2 Temperature rise of metal conductors in magnetic fields

载体磁热导体的升温幅度有所降低,但最高升温也可达 31°C ,结构化载体在水中的保温效果得以证实。水中的升温效率可在后续实验中进一步优化。

2.2 载体吸附特性

恒温及局部自辅热条件下结构化载体对不同氨氮初始质量浓度的吸附性能如图4所示。可见,随着氨氮初始质量浓度升高,恒温及局部自辅热的载体吸附量整体呈上升趋势,12 h恒温及局部自辅热载体对氨氮的吸附量分别可达 $12.18\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $9.25\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,且后者始终比前者的吸附量低。有研究表明,在溶液温度升高情况下, NH_4^+ 吸热运动速率加快,克服沸石表面阻力的能力随之增加,促使沸石表面吸附的氨氮向沸石内部迁移,导致沸石吸附量增大^[30]。而磁致自辅热局部升温过程中,溶液温度并未升高,吸附量低于恒温状态。这可能是由于载体吸附过程中热传递方向发生改变,由吸热转换为放热,致使 NH_4^+ 离子脱附到水溶液中^[34],从而导致吸附量降低,说明载体局部自辅热作用对氨氮的吸附存在削弱作用。

2.3 等温吸附特性

为了更好地研究局部自辅热过程对载体吸附特性的影响,利用Langmuir及Freundlich模型对载体氨氮吸附量进行拟合,2种模型的相对参数分别由拟合方程的斜率和截距计算得到,拟合结果如图5所示,相应参数如表1所示。

Langmuir模型用于描述均匀的单分子层吸附,吸附剂的每个吸附位点均有相同的吸附能力且各位点之间相互不受影响,吸附类型为化学吸附, K_L 值反映吸附质吸附氨氮的能级,代表吸附质

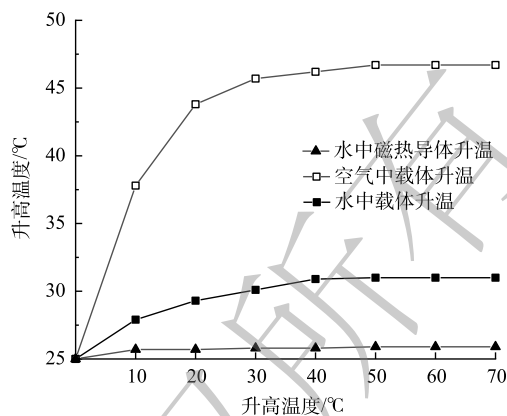


图3 局部自辅热效果验证

Fig. 3 Verification of local magnetic self-heating effect

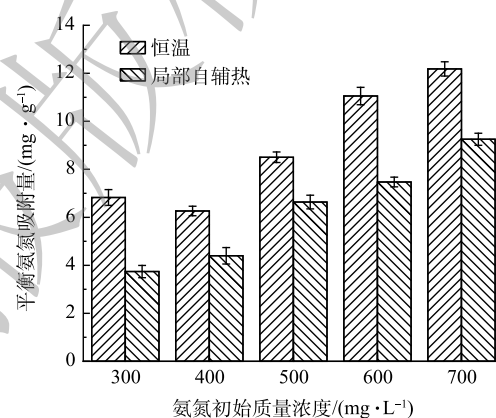
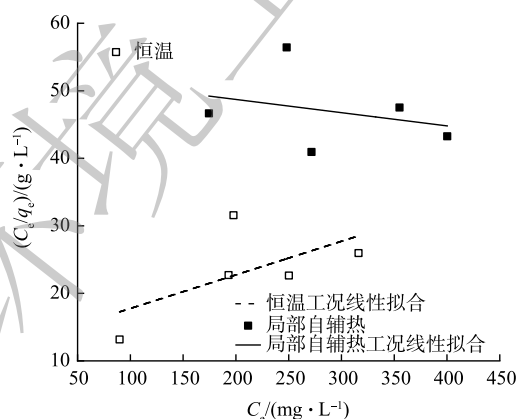
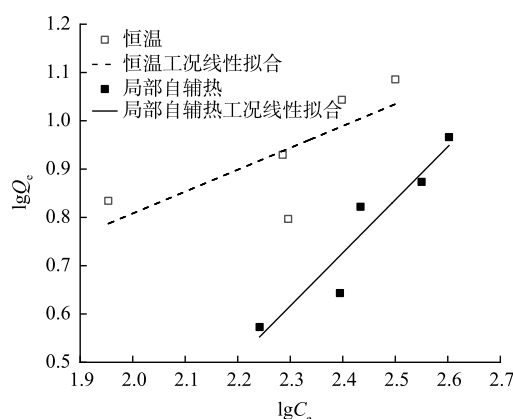


图4 不同氨氮初始质量浓度下吸附量对比

Fig. 4 Comparison of adsorption capacity at different initial concentration of ammonia nitrogen



(a) Langmuir模型线性拟合



(b) Freundlich模型线性拟合

图5 恒温与局部自辅热条件下氨氮等温吸附拟合曲线

Fig. 5 Fitting curves of adsorption isotherm of $\text{NH}_3\text{-N}$ by two scenarios

与氨氮之间的结合能， K_L 值越大，结合越稳定^[32]。Freundlich 模型则表示非均匀的多分子层吸附，代表物理吸附过程， K_F 表示吸附质吸附氨氮能力的大小， K_F 越大，吸附能力越强^[32]； $\frac{1}{n}$ 的大小代表着吸附反应发生的难易程度， $\frac{1}{n}$ 小于 0.5 说明吸附较容易进行，其值越大吸附越困难^[33]。2 种情况中 Freundlich 方程的 R^2 均优于 Langmuir 方程，说明 Freundlich 模型拟合效果好，多分子层的物理吸附过程占主导。Freundlich 模型中对比恒温中载体吸附， K_F 值较小且局部自辅热过程的 $\frac{1}{n} > 1$ ，说明载体吸附能力较弱，物理吸附过程存在阻碍。这是由于磁场局部自辅热使载体内部温度升高，放热吸附的吸附量随温度的升高而降低，此外吸附强度 K_F 较小，也证明其物理吸附能力受到影响。

2.4 吸附动力学

为更好了解在局部自辅热时载体对氨氮的吸附动态，采用准一级及准二级吸附动力学模型对吸附数据进行拟合分析。动力学模型拟合结果如图 6 所示，相应的参数如表 2 所示。

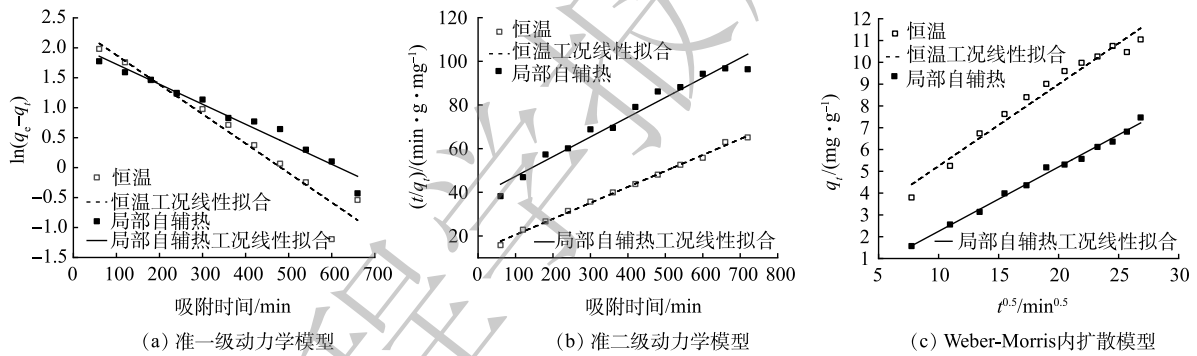


图 6 吸附动力学模型

Fig. 6 Kinetic models of adsorption process

表 2 吸附动力学模型相关参数

Table 2 Parameters of adsorption kinetics model

类型	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Weber-Morris模型	
	K_1	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_2	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_i	R^2
恒温	0.004 92	10.690 9	0.941 7	0.000 40	13.676 1	0.996 1	0.375 56	0.964 2
局部自辅热	0.003 34	7.848	0.963 3	0.000 21	11.080 3	0.964 7	0.295 44	0.992 3

准一级动力学模型指吸附速率受扩散作用控制，适用于描述只存在物理吸附的吸附和释放行为^[34]。准二级动力学模型指吸附速率受化学吸附控制，吸附过程中吸附质与吸附剂之间存在电子共用及电子转移作用^[35]。由表 2 可见，恒温下载体的准二级模型 $R^2=0.996 1$ 高于准一级模型 ($R^2=0.941 7$)。这说明准二级方程对实验数据的拟合较好。添加磁场对载体进行局部升温后，准二级模型 $R^2=0.964 7$ 高于准一级模型 ($R^2=0.963 3$)。说明准二级模型能更好地描述局部自辅热过程中载体的吸附过程，吸附过程中存在着电子共用或电子转移的情况。

由于准一级及准二级动力学模型不能描述扩散机制，因此，采用 Weber-Morris 模型进行拟

表 1 恒温与局部自辅热条件下吸附过程 Langmuir 及 Freundlich 模型相关参数

Table 1 Langmuir and Freundlich model parameters of adsorption process

类型	Langmuir参数			Freundlich参数		
	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
恒温	20.10	0.003 9	0.384 2	0.906 7	0.453	0.544 0
局部自辅热	—	—	0.087 0	0.148 1	1.099	0.902 4

合。Weber-Morris 模型用于表述吸附质的扩散类型，其定义粒子内扩散是速率限制的渐进吸附步骤，拟合直线如果经过原点，说明吸附过程主要受粒子内扩散控制^[36]，若未经过原点则说明存在液膜扩散并伴随着颗粒内扩散，截距的值与液膜扩散强度呈正相关^[37]。如图 6(c) 和表 2 所示，恒温工况下内扩散模型的 R^2 大于 0.95，说明拟合程度较好。而局部自辅热工况下内扩散模型的 R^2 大于 0.99，说明拟合程度更好，粒子内扩散显著。但其拟合直线未经过原点 ($C \neq 0$)，证明扩散机制较为复杂，说明氨氮在孔隙中的扩散并不是控制吸附过程的唯一决定因素，实际吸附过程主要受粒子的内扩散和液膜扩散共同控制^[38]且液膜扩散更为显著。

2.5 载体解吸特性

载体解吸过程中吸附量随时间的变化情况如图 7 所示。可见，解吸量随时间延长而波动。说明解吸过程是与吸附相结合的一个动态过程。同时，局部自辅热载体的解吸量始终比恒温下的解吸量高，12 h 时的解吸量分别为 $0.89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.69 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此证明载体的局部自辅热有利于加速沸石内部 NH_4^+ 离子脱附到水溶液中，对沸石吸附解吸氨氮起到有效调控作用。

2.6 解吸动力学

解吸动力学拟合情况及相关参数如图 8 及表 3 所示。准一级方程对恒温中载体实验数据拟合程度较好 ($R^2=0.6705$)；而局部自辅热工况下载体解吸动力学行为则与准二级模型 ($R^2=0.8195$) 更吻合，说明氨氮解吸过程主要受化学作用控制^[27]。与吸附过程的 Weber-Morris 模型拟合结果相比， R^2 均小于 0.95，说明 2 种工况解吸过程拟合程度较差。此外，局

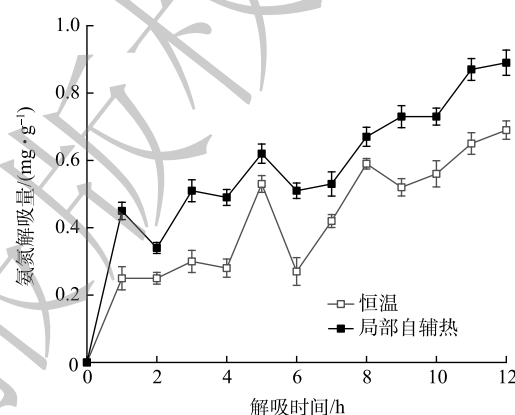


图 7 不同工况下氨氮解吸量随时间变化情况

Fig. 7 Change of ammonia nitrogen desorption capacity with time under two scenarios

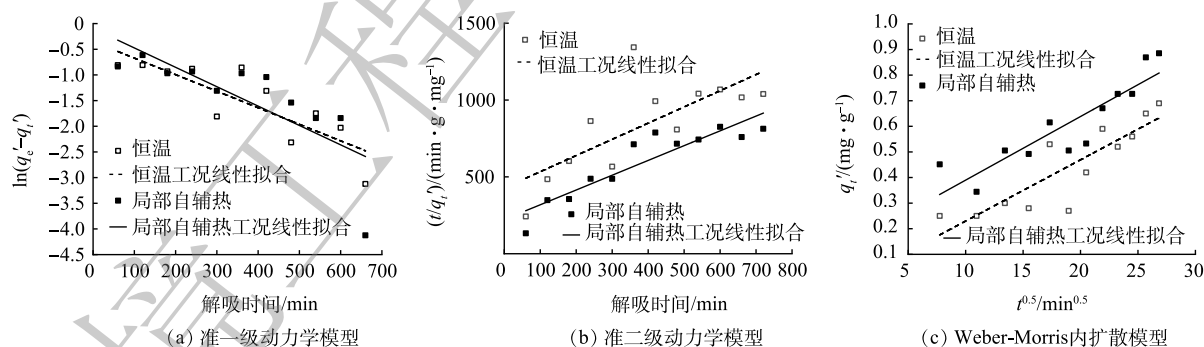


图 8 解吸动力学模型

Fig. 8 Kinetic models of desorption process

表 3 解吸动力学模型相关参数

Table 3 Parameters of desorption kinetics model

类型	准一级解吸动力学模型			准二级解吸动力学模型			Weber-Morris模型	
	K_1'	$q_e'/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_2'	$q_e'/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_1'	R^2
恒温	0.003 22	0.704 5	0.670 5	0.002 59	0.949 3	0.495 2	0.023 94	0.732 9
局部自辅热	0.003 78	0.907 7	0.551 7	0.004 16	1.039 7	0.819 5	0.024 85	0.777 9

部自辅热中的线性拟合偏移原点较远,说明粒子的外部扩散在解吸过程中起主要作用。

3 结论

1) 规格 4 mm×10 cm 的磁热导体由于其合适的高度及直径发热功率密度较大,可达 52.3 kW·m⁻³,以其做发热内核的结构化载体在聚氨酯包裹下放入水中能够起到良好的升温及保温效果,最大升温可达 31℃。

2) 局部自辅热情况下的载体由于放热作用,致使 NH₄⁺离子脱附到溶液中,吸附量相对减少,其吸附与 Freundlich 模型拟合较好, K_F 值较小且局部自辅热过程的 $\frac{1}{n} > 1$,说明载体吸附能力较弱,物理吸附过程存在阻碍。准二级模型能更好的诠释局部自辅热过程中载体的吸附行为,实际吸附过程主要受粒子的内扩散和液膜扩散共同控制。

3) 局部自辅热载体解吸过程符合准二级动力学方程,说明氨氮解吸过程主要受化学作用控制,载体的局部自辅热有利于 NH₄⁺离子脱附到溶液中。粒子的外部扩散在解吸过程中起重要作用,说明局部自辅热可以起到调控氨氮吸附的作用。

参考文献

- [1] WIJESINGHE D T N, DASSANAYAKE K B, SCALES P, et al. Removal of excess nutrients by Australian zeolite during anaerobic digestion of swine manure[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2018, 53(4): 362-372.
- [2] HUANG H, YANG L, XUE Q, et al. Removal of ammonium from swine wastewater by zeolite combined with chlorination for regeneration[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 160: 333-341.
- [3] DU Q, LIU S, CAO Z, et al. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 44(3): 229-234.
- [4] JORGENSEN S E, LIBOR O, LEA GRABER K, et al. Ammonia removal by use of clinoptilolite[J]. *Water Research*, 1976, 10(3): 213-224.
- [5] HUANG H, XIAO X, YAN B, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1): 247-252.
- [6] CHEN Z, ZHENG X, CHEN Y, et al. Nitrite accumulation stability evaluation for low-strength ammonium wastewater by adsorption and biological desorption of zeolite under different operational temperature[J]. *Science of the Total Environment*, 2020: 704.
- [7] KARADAG D, KOC Y, TURAN M, et al. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 604-609.
- [8] HUANG H, XIAO X, YAN B, 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.
- [9] SALTALI K, SAN A, AYDIN M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1): 258-263.
- [10] 崔天顺,周文剑,李云亭.天然沸石处理氨氮废水的吸附性能及再生研究[J].*能源与环境*, 2011(1): 2.
- [11] 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.
- [12] Experimental studies on 3A and 4A zeolite molecular sieves regeneration in TSA process: Aliphatic alcohols dewatering-water desorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 232-242.
- [13] ZADRAZIL A, STEPANEK F. Remote control of desorption by radiofrequency heating: Single pellet experiments[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 101: 382-389.
- [14] ELLISON C, HOFFMAN J, SHEKHAWAT D. Comparison of microwave and conventional heating for CO₂ desorption from zeolite 13X[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 107: 103311.
- [15] SHEN H, FAN D, HUANG L, et al. Effects of microwaves on molecular arrangements in potato starch[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(24): 14348-14353.
- [16] KUBOTA M, HANADA T, YABE S, et al. Water desorption behavior of desiccant rotor under microwave irradiation[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2011, 31(8/9): 1482-1486.
- [17] LIN L, HILL E H, PENG X, et al. Optothermal manipulations of colloidal particles and living cells[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(6): 1465-1474.
- [18] GREFF J, BABADAGLI T. Use of nano-metal particles as catalyst under electromagnetic heating for in-situ heavy oil recovery[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, 112: 258-265.
- [19] HAN M, WEE D. On the volume power density of radial thermoelectric

- generators[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44: 6049-6057.
- [20] 连神海, 张树楠, 刘锋, 等. 不同生物炭对磷的吸附特征及其影响因素[J/OL]. *环境科学*: 1-10
2-06-17]. DOI:10.13227/j.hjcx.202109156.
- [21] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1917: 40.
- [22] MARAÑÓN E, ULMANU M, FERNÁNDEZ Y, et al. Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(3): 1402-1409.
- [23] SUN N, SHI W, MA L, et al. Investigations on the mechanism, kinetics and isotherms of ammonium and humic acid co-adsorption at low temperature by 4A-molecular sieves modified from attapulgite[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(28): 17095-17106.
- [24] KAVITHA D. Equilibrium, kinetics, thermodynamics and desorption studies of pentachlorophenol onto agricultural waste activated carbon[J]. *Materials Today:Proceedings*, 2020, 33: 4746-4750.
- [25] WEBER W, MORRIS J. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1963, 1: 1-2.
- [26] KUMAR P S, RAMALINGAM S, KIRUPHA S D, et al. Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 167(1): 122-131.
- [27] 谢好, 宋卫军. 稻壳基A型沸石的表征及其对NH₃-N的吸/脱附动力学研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(7): 43-48.
- [28] TARAN N, IONEL D, RALLABANDI V, et al. An overview of methods and a new 3D FEA and analytical hybrid technique for calculating AC winding losses in PM machines[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2021, 57(1): 352-362.
- [29] 汤平华, 漆亚梅, 黄国辉, 等. 定子无铁心飞轮电机绕组涡流损耗分析[J]. *电工技术学报*, 2010, 25(3): 27-32.
- [30] 姜霞, 周小宁, 丁明玉, 等. 天然沸石及改性沸石去除低浓度氨氮的研究[J]. *环境科学研究*, 2008(5): 37-42.
- [31] LIU H, PENG S, SHU L, et al. Effect of Fe₃O₄ addition on removal of ammonium by zeolite NaA[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 390(1): 204-210.
- [32] 赵桂瑜. 人工湿地除磷基质筛选及其吸附机理研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [33] 饶力. 天然沸石对氨氮废水吸附特性及再生工艺的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [34] 黎铮. 紊动条件下泥沙纵向分布及氨氮吸附释放特性研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2020.
- [35] 程宇. 混凝-吸附工艺对养猪废水处理效果的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
- [36] 杜兆林, 陈洪安, 秦莉, 等. 纤维素基吸附材料除污工艺及吸附模型研究进展[J]. *农业资源与环境学报*, 2020, 37(1): 6-16.
- [37] LIU X, TU Y, LIU S, et al. Adsorption of ammonia nitrogen and phenol onto the lignite surface: An experimental and molecular dynamics simulation study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125966.
- [38] AYDIN TEMEL F, KULEYIN A. Ammonium removal from landfill leachate using natural zeolite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(50): 23873-23892.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of a magnetically-induced self-heating zeolite carrier and the corresponding regulation mechanism on ammonia adsorption and regeneration

SONG Xuening^{1,2}, XING Yukun^{1,2}, HE Qiuhan³, CHEN Shuting^{1,2}, WANG Tongyu^{1,2}, JIN Zhengyu^{1,2,*}

1. College of Life & Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 10081, China; 2. Key Laboratory of Ecology and Environment in Minority Areas, Minzu University of China, Beijing 10081, China; 3. Beijing General Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Beijing 10089, China

*Corresponding author, E-mail: jzy@muc.edu.cn

Abstract In order to resolve the problems of high reagent-consuming in conventional regeneration of zeolite and meet the current global trends of emission peak and carbon neutrality, a layered-structure magnetically-induced self-heating zeolite carrier was built to regulate the in-situ ammonia adsorption/desorption process and avoid the extra reagents consumption for material regeneration. Langmuir model, Freundlich model, chemical kinetics, and intraparticle diffusion model were used to study the effect of local self-heating on the mechanism of in-situ ammonia adsorption/desorption process on zeolite. The result showed that local self-heating led to a better fit of ammonia adsorption behavior on the self-heating zeolite carrier by Freundlich model than others, which was dominated by physical adsorption process. The adsorption kinetics could be well fitted by pseudo-second-order dynamic model which is dominated by intraparticle and liquid-film diffusion. Meanwhile, the desorption capacity of the self-heating zeolite carrier increased by 29% within 12 h compared to the common zeolite carrier, the former could be better fitted by pseudo-second-order dynamic model, and the chemical desorption process was promoted, which implied that an elevated desorption process was controlled by external particle diffusion. In general, the self-heating zeolite carrier could effectively regulate in-situ ammonia adsorption/desorption process, provide a controllable regeneration approach with low-carbon and cost-effectiveness for zeolite.

Keywords magnetocaloric effect; magneto-induced self-heating; zeolite regeneration; ammonia adsorption/desorption control