

Research progress of ammonia adsorption materials

Junli WANG^{1,2}, Shaojuan ZENG^{1*}, Neng CHEN³, Dawei SHANG¹, Xiangping ZHANG^{1*}, Jianwei LI²

1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

3. School of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

Abstract: Ammonia is a typical toxic pollutant and also one of the main causes of the formation of PM_{2.5}. The emission of industrial tail gases containing a large amount of ammonia not only seriously affects the environment and health of human beings, but also results in serious waste of ammonia sources if directly discharged into the atmosphere. Because of their abundant pore structures and large specific surface areas, good adsorption characteristics and mechanical stability, porous materials have attracted a lot of attention in gas adsorption, especially in ammonia removal. Different porous materials can effectively absorb ammonia through the physical or chemical interaction between ammonia and their special pore structures or action sites. The adsorption method for ammonia removal has the several advantages, such as high selectivity, easy recovery and low energy consumption, so it is widely used in many industrial processes. In this review, the recent research status and progress of ammonia removal using different porous materials were reviewed, mainly focused on the research around the ammonia adsorption performances of zeolite, silica gel, activated carbon, graphene oxide, porous organic polymer, covalent organic frameworks (COFs), metal-organic frameworks (MOFs) materials before and after modification, and the research progress of supported ionic liquids materials for ammonia separation in recent years was also introduced. Ionic liquids, as a class of green medium, have several unique advantages for ammonia removal, such as low vapor pressure, high gas selectivity, high thermal stability, tunable structures and properties. Supported ionic liquids materials can combine the characteristics of both ionic liquids and porous materials, which can break the traditional restriction of ionic liquids in industrial applications and providing a novel pathway for ammonia removal applications. Finally, given the main problems of the current development on ammonia removal and recovery using porous materials, the future research directions and solutions had been put forward.

Key learning points:

- (1) Different porous materials can effectively absorb ammonia through the physical or chemical interaction between ammonia and their special pore structures or action sites.
- (2) Supported ionic liquids materials can combine the characteristics of both ionic liquids and porous materials, breaking the traditional restriction of ionic liquids in industrial applications and providing a novel pathway for NH₃ removal applications.
- (3) Given the main problems such as the unknown adsorption mechanism and the difficulty of large-scale preparation of the current development on NH₃ removal and recovery using porous materials, the future research directions and solutions had been put forward.

Key words: ammonia; gas separation; adsorption; ionic liquid; porous materials

收稿: 2018-04-16, 修回: 2018-05-10, 网络发表: 2018-08-25, Received: 2018-04-16, Revised: 2018-05-10, Published online: 2018-08-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21425625; U1662122; 21506219); 北京市自然科学基金资助项目(编号: 2182071)

作者简介: 王均利(1992-), 男, 河南省商丘市人, 硕士研究生, 化学工程与技术专业; 通讯联系人, 曾少娟, E-mail: sjzeng@ipe.ac.cn; 张香平, E-mail: xpzhang@ipe.ac.cn.

引用格式: 王均利, 曾少娟, 陈能, 等. 氨气吸附材料的研究进展. 过程工程学报, 2019, 19(1): 14-24.

Wang J L, Zeng S J, Chen N, et al. Research progress of ammonia adsorption materials (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(1): 14-24, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218171.

氨气吸附材料的研究进展

王均利^{1,2}, 曾少娟^{1*}, 陈能³, 尚大伟¹, 张香平^{1*}, 李建伟²

1. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

2. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

3. 中国石油大学(北京)化学工程学院, 北京 102249

摘要: 氨是一种典型的有毒有害气体碱性污染物, 也是 PM_{2.5} 二次颗粒物的主要成因之一, 大量含氨尾气排放不仅严重影响人类健康和生活环境, 还会造成氨资源浪费。本工作综述了近年来多孔材料用于氨气吸附分离的研究现状和进展, 重点论述了沸石、硅胶、活性炭、氧化石墨烯、多孔有机聚合物、共价有机骨架和金属-有机骨架材料改性前后对氨气的吸附性能, 总结了吸附材料的改性方法, 分析了该领域发展面临的主要问题, 对未来的研究方向提出了建议。

要点:

- (1) 不同的多孔材料可通过其特殊的孔结构或作用位点与氨气之间会发生物理或化学作用, 从而达到脱除氨气的目的。
- (2) 离子液体负载材料可将离子液体与多孔材料二者的优势相结合, 突破了传统离子液体在工业应用中的限制, 为未来的氨气分离方法提供了新途径。
- (3) 针对多孔材料分离氨气领域目前面临的主要问题, 如吸附机理不明、规模化制备困难等提出了未来的重点研究方向。

关键词: 氨气; 气体分离; 吸附; 离子液体; 多孔材料

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2019)01-0014-11

1 前言

随着工业的高速发展, 大气污染问题愈发突出, 严重制约着经济和社会的进一步发展。氨气(NH₃)作为一种典型的具有污染性和强腐蚀性的碱性气体, 对人体和环境都有极大的危害。空气中 NH₃ 含量大于 0.02vol% 即可引起人体慢性中毒。短期(少于 8 h)暴露在 NH₃ 环境中可能会刺激呼吸道、眼睛和皮肤, 而长时间暴露在 NH₃ 浓度高于 300×10⁻⁶(vol)的环境中则会导致严重的疾病甚至死亡^[1]。大量 NH₃ 排放是雾霾形成的主要原因之一, 其经一系列物化作用形成的硫酸铵、硝酸铵等颗粒物占大气中 PM_{2.5} 含量的约 30wt%, 峰值甚至达 60wt%。2015 年国家无机化学工业污染物排放标准(GB31573-2015)规定排放尾气中 NH₃ 含量须低于 20 mg/m³。NH₃ 作为一种重要的化工原料, 可用于生产氮肥和硝酸等化工产品。直接排放或燃烧等不仅会产生二次污染, 还会造成 NH₃ 资源严重浪费。从环境保护和资源节约的角度, NH₃ 净化分离与回收都具有非常重要的意义^[2]。

目前 NH₃ 回收工艺主要包括溶剂吸收法、催化转化法和吸附法。溶剂吸收法又分为化学吸收法和物理吸收法。化学吸收法主要是利用 NH₃ 的碱性与酸性物质发生化学反应生成氮肥, 具有吸收快、净化度高及操作方便等优点, 但存在腐蚀性强和难再生等缺点, 正逐渐被淘汰。物理吸收法主要是指水洗法, 即先用软水吸收 NH₃, 再通过蒸馏得到浓氨水, 进而得到 NH₃, 最后加压冷凝制成液氨等加以利用。物理吸收法是目前脱除 NH₃ 最普遍的方法, 技术较成熟, 但也存在耗水量大、能耗高、

回收率低等缺点, 限制了其工业应用^[3]。催化分解法是将 NH₃ 催化分解为 N₂ 和 H₂, 存在催化能耗高、不易回收及运行成本高等不足, 一定程度上制约了其商业化应用^[4,5]。吸附法将 NH₃ 组分积聚或浓集在多孔固体吸附剂表面, 达到分离 NH₃ 的目的。根据作用力的不同, 吸附可分为化学吸附和物理吸附, 依靠分子间范德华力发生的吸附为物理吸附, 由物质表面化学键引起的吸附为化学吸附。工业吸附剂一般具有如下优势: (1) 吸附能力较大; (2) 选择性高; (3) 能再生和重复使用; (4) 机械强度足够高; (5) 化学性质稳定; (6) 供应量大、价格低。吸附法可有效去除低浓度 NH₃, 设备简单, 去除效率高且可回收有用组分^[1]。随着环境保护和绿色可持续发展及对吸附材料研究的深入, 多孔吸附材料在气体分离领域展现出越来越重要的应用前景, 开发新型 NH₃ 吸附分离技术成为该领域的重要发展方向。吸附法主要基于吸附剂的孔道与 NH₃ 相互作用, 选择高性能的吸附剂是开发吸附新工艺的关键。

2 多孔材料吸附 NH₃ 研究进展

目前国内外用于氨净化回收的吸附材料主要有沸石、活性炭、氧化石墨烯、氧化铝、硅胶、金属有机框架(MOFs)材料及多孔有机聚合物等, 对这些材料进行功能改性和设计, 可衍生出更多 NH₃ 吸附性能好、稳定性高的新型材料, 其中活性炭为基底的改性材料报道最多, 如与金属氯代物、离子液体等结合。

2.1 沸石

沸石(Zeolite)是一种含碱土金属或碱金属的硅铝酸

盐晶体,独特的四面体骨架结构和丰富的均匀微孔使其具有离子交换性、吸附选择性、催化活性、高热稳定性、耐酸性及吸附效率高等特点。晶态沸石是一种特殊的吸附材料,其内部具有较大的空腔和通道入口,直径较小的分子可通过孔道或被吸附在孔道中。沸石中的孔道具有独特的几何结构,可对小分子选择性吸附。其孔道有一定尺寸,因此沸石亦具有分子筛的性能,目前已用于气体净化、污染控制等环境保护领域^[6,7]。

Bernal 等^[8]研究了 4 种天然沸石对 NH₃ 的吸附性能,吸附量为 6.225~14.155 mg/g。Helminen 等^[9]测定了 10 种脱铝沸石及合成沸石在 298.15 K 及不同压力下对 NH₃ 的吸附数据,结合文献数据所得吸附等温线见图 1,方向性合成的 13X-沸石的吸附量达 9.326 mmol/g (93.8 kPa),高于 4A-沸石(8.717 mmol/g, 97.8 kPa)和 5A-沸石(7.674 mmol/g, 97.6 kPa),且合成沸石对 NH₃ 的吸附量均高于天然沸石(5.904 mmol/g, 97.9 kPa)。这是因为脱铝可增加沸石的比表面、内部空间和表面活性^[10],提高了对 NH₃ 的吸附能力。Glover 等^[11]的研究表明,4A-沸石、5A-沸石和 13X-沸石在接近大气压下比大孔树脂-15 的氨氮负荷更低。在更低压力下,沸石能更有效吸附 NH₃。但在水汽存在时,沸石对 NH₃ 的吸附性能显著下降,Witter 等^[12]认为这是由于沸石中存在的水分子堵塞了内部通道,使吸附速率和吸附容量显著降低。

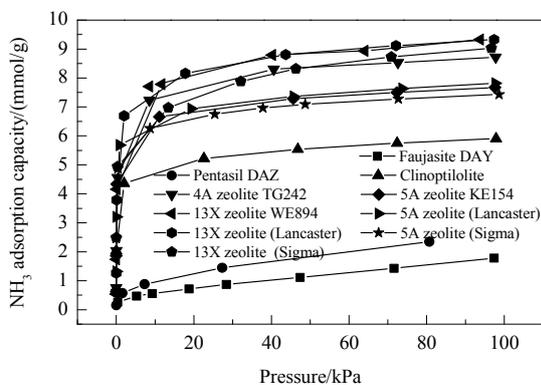


图 1 298.15 K 及不同压力下不同沸石的 NH₃ 吸附量^[9]
Fig.1 NH₃ adsorption capacities of different zeolites at 298.15 K and different pressures^[9]

万政钰^[13]对人工沸石进行了酸浸改性和 CuCl₂、ZnCl₂、NiCl₂ 浸渍改性,评价了改性前后对 NH₃ 的吸附性能,发现改性后的沸石与原人工沸石相比,吸附性能显著提高,结果见表 1。从表可以看出,改性后吸附性能明显增加,且用金属氯化物改性后的吸附效果比 HCl 改性的高。从吸附前后的颜色变化可推测沸石改性后强烈的吸附作用是由于浸渍在沸石表面的金属氯化物与

NH₃ 发生了化学络合反应。

表 1 人工沸石改性前后对 NH₃ 的吸附性能^[13]

Table 1 NH₃ adsorption properties of artificial zeolite before and after modification^[13]

Sample	Time of breakthrough adsorption column/min	Saturation time of adsorption column/min	Adsorption capacity/(mg/g)	
			Before modification	After modification
Z-D	15	20	1.86	0.91
Z-M	60	80	7.43	3.64
Z-20wt%HCl-D	50	80	6.64	3.38
Z-20wt%HCl-M	180	230	20.93	10.67
Z-20wt%ZnCl ₂ -D	120	140	11.48	6.77
Z-20wt%ZnCl ₂ -M	550	580	49.9	29.42
Z-20wt%NiCl ₂ -D	110	140	11.31	6.51
Z-20wt%NiCl ₂ -M	570	610	53.37	30.72
Z-20wt%CuCl ₂ -D	150	200	14.92	9.11
Z-20wt%CuCl ₂ -M	620	650	54.13	33.06
Z-10wt%CuCl ₂ -D	140	170	13.44	8.07
Z-10wt%CuCl ₂ -M	390	450	36.41	21.87

Note: Z. Artificial zeolite, D. Dry, M. Moisture.

沸石铝硅比和孔径不同及孔道内存在可被交换的金属阳离子,使其对某些特定分子有特殊的吸附作用。改性可改变沸石的电性、孔径和离子交换能力等,在吸附气体及废水中氨氮方面有价格低的优势,但吸附容量往往不高。

2.2 氧化铝

氧化铝是氧化铝水合物加热脱水形成的多孔物质。目前已发现的氧化铝有 8 种晶型^[14],通常所说的活性氧化铝是指 γ -Al₂O₃ 或 χ -、 η -、 γ -型 Al₂O₃ 的混合物。活性氧化铝多孔、比表面积大、吸附性能良好,常用作干燥剂、气体吸附剂、工业污水颜色消除剂、除氟剂和气味消除剂等^[15]。但活性氧化铝的热稳定性较差,主要用碱土金属、稀土金属、过渡金属和其它氧化物等改性,使其在较高的稳定能力下仍具有较大的比表面积^[16,17]。

Helminen 等^[9]测定了氧化铝 VPO₂、氧化铝 1593、氧化铝 1597 三种含铝吸附剂在 0~100 kPa 压力下对 NH₃ 的吸附量,结果如图 2 所示。在 298.15 K 和 100 kPa 下,3 种氧化铝对 NH₃ 的吸附量约为 2~3 mmol/g,低于相同条件下沸石的吸附量(7~9 mmol/g)。

为进一步提高氧化铝对 NH₃ 的吸附量,将金属无机盐与 NH₃ 反应形成固体络合物。Sharonov 等^[18]采用浸渍法将 5.7wt% CaCl₂、5.4wt% MgCl₂ 和 5.9wt% BaCl₂ 载到氧化铝上,制成复合吸附剂,通过固定床吸附实验评价其吸附性能,结果如图 3 所示。可见经浸渍改性的材料吸附性能都有大幅度提高,动力学吸附量 BaCl₂<CaCl₂<MgCl₂,吸附量随温度升高逐渐降低,负载 MgCl₂ 的吸附剂对 NH₃ 的吸附量从 298.15 K 时的 58.6 mg/g 降至 573.15 K 时的 11.6 mg/g。Saha 等^[19]采用溶胶-凝胶法制备了活性氧化铝,测定了其对于 NH₃ 的吸附曲线,发

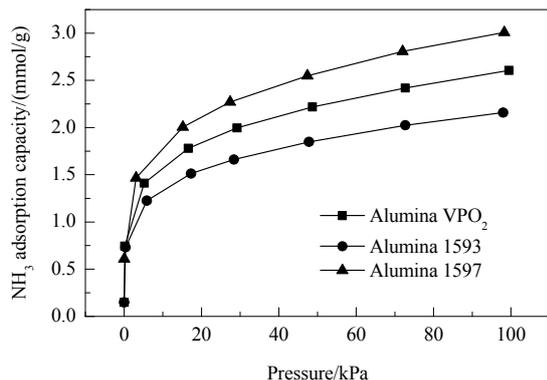


图 2 298.15 K、不同压力下氧化铝的 NH₃ 吸附量^[9]
Fig.2 NH₃ adsorption capacities for different alumina at 298.15 K and different pressures^[9]

现在 108 kPa 下, 273, 298 和 323 K 时对 NH₃ 的吸附量分别为 3.13, 2.53 和 1.89 mmol/g。

介孔氧化铝具有较理想的气体吸附剂的孔隙特性, 如孔径分布均匀、海绵状孔隙体系相通、比表面积大等。为进一步改善氧化铝孔径结构以提高其 NH₃ 吸附量, Yeom 等^[20]采用水解法制备了介孔氧化铝, 测量了其等温吸附曲线, 在 300 kPa 内 NH₃ 吸附量随压力增加而稳定增加, 而活性炭、沸石和硅质在 150 kPa 时吸附基本达到饱和。介孔氧化铝的最大吸附量为 214.8 mg/g, 是活性炭(45.8 mg/g)、沸石(43.3 mg/g)和硅质材料(33.0 mg/g)最大吸附量的 4.7~6.5 倍, 高于商业用活性炭和沸石材料(37~144 mg/g)^[9]。虽然活性炭的比表面积(1024.2 m²/g)远高于介孔氧化铝(334.2 m²/g), 但后者的吸附效果却比前者高很多, 主要原因是前者孔道结构规整性远不及后者, 表明不规则的孔结构对 NH₃ 分子进入内部孔道有一定的抑制作用。尽管硅材料的比表面积(365.8 m²/g)与介孔硅材料相近, 但由于纳米 SiO₂ 颗粒间聚集体的形成, 降低了吸附效果, 可见吸附剂的比表面积对 NH₃ 吸附没有显著影响。此外, 氧化铝对 H₂S, PH₃, SO₂ 和 CO 也有很好的吸附效果, 作为气体吸附材料具有很好的发展前景。

尽管如此, 目前改性氧化铝对气体的吸附研究尚处于起始阶段, 研究最多的主要是对室内挥发性有机气体 (VOCs) 的吸附^[21], 因此对改性氧化铝吸附的研究还需进一步深入。

2.3 硅质材料

硅质材料是一种典型的高活性多孔吸附材料, 具有丰富的孔道结构和大的比表面积, 属于非晶态物质, 其分子式为 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (结晶水), 水以羟基形式与硅原子相连覆盖于硅胶表面。硅胶的化学组分和物理结构决定了其具有其它同类材料难以取代的优点, 如吸附性能高、

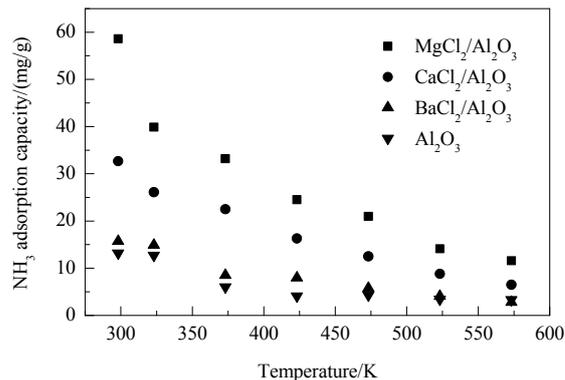
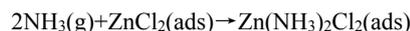


图 3 100 kPa、不同温度下改性活性氧化铝的 NH₃ 吸附量^[18]
Fig.3 NH₃ adsorption capacities of active alumina modified materials at 100 kPa and different temperatures^[18]

热稳定性好、化学性质稳定、机械强度较高等, 使其在气体分离方面展现出良好的应用潜力。

由于硅表面的羟基与 NH₃ 间的氢键作用, 硅质材料对 NH₃ 有较强的吸附作用^[22]。在气体净化方面, 通常将硅质材料以浸渍方式吸附某种物质如金属氯化物或氧化物等进行改性, 增加活性吸附位点, 通过污染物与浸渍物在吸附剂表面上发生物理和化学作用等, 有针对性地降低污染物含量, 净化气体。Furtado 等^[23]采用蒸发浸渍方法将锌、铜和铁的硝酸盐、氯化物、硫酸盐和碳酸盐浸渍到介孔 SiO₂ 中, ZnCl₂ 改性后材料的 NH₃ 吸附量高达 8.8 mol/kg (室温, NH₃ 体积含量 1500×10⁻⁶), 是改性前的 4 倍。Fortier 等^[24]提出负载于活性炭上的 ZnCl₂ 与 NH₃ 可形成络合物 ZnCl₂(NH₃)_x, 且 x 受 NH₃ 分压影响, 对其吸附机理进行分析发现, 阴阳离子对吸附都有重要作用, 推测发生如下络合反应:



Furtado 等^[25]将有机烷氧基硅烷嫁接到纳米 SiO₂ 载体上以提高对 SO₂ 和 NH₃ 的吸附量, SiO₂ 提供初始的吸附量, 接枝的氨基和羧基提供提高吸附量所需的官能团, 其中甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MAPS)-MCM-41 对 NH₃ 的吸附量最高, 在 296.15 K 和 NH₃ 浓度 1500×10⁻⁶ (vol) 时达 7 mol/kg, 3-氨丙基三乙氧基硅烷的 SO₂ 吸附能力最高, 在 296.15 K 和 SO₂ 浓度 500×10⁻⁶ (vol) 时吸附量达 0.85 mol/kg。该类材料对酸性和碱性气体均具有较高的吸附性能, 在处理有毒有害工业气体方面具有很好的发展潜力。Furtado 等^[26]还以 MCM-41 和蔗糖基及碳化糖醇基两种碳源制备了纳米碳硅复合材料用于吸附酸性和碱性气体 SO₂ 和 NH₃, 在室温及 NH₃ 流量为 1133 mg/m³ 的条件下, 复合材料对 NH₃ 的吸附容量 (1.3~2.2 mol/kg) 均高于活性炭 (0.1 mol/kg)。此

外, Furtado 等^[27]用 MCM-41 浸渍 Cu 活性位点后, 再用 1,3,5-三羧基苯对其功能化, 其中 1,3,5-三羧基苯是金属有机框架 CuBTC 的衔接物, 结果表明, 硅相提供了增强金属有机相水热稳定性的工程相, 金属有机相为化学吸附提供了活性中心, 铜活性位点及完整 1,3,5-三羧基苯(BTC)的存在提高了材料对 NH_3 的吸附容量(5.2 mol/kg), 比介孔 SiO_2 的吸附容量(2 mol/kg)高, 推测该铜活性位点应与 NH_3 间形成了络合物 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x$, 从而提高了吸附量。

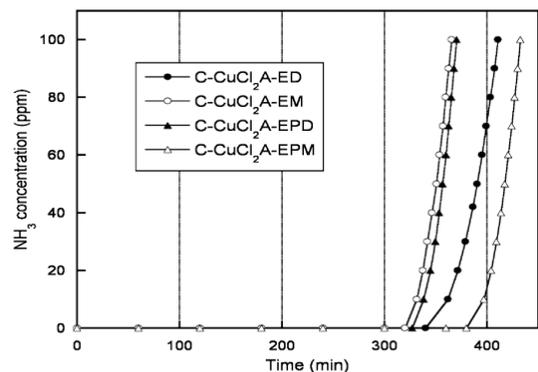
综上所述, 硅质材料独特的化学组分和物理结构及用活性组分改性, 使其在气体分离方面具有非常好的应用前景。但目前对硅材料吸附机理的研究还不够深入, 需采用更多表征手段, 如 X 射线光电子能谱、X 射线荧光光谱等对其进一步研究, 并结合吸附动力学模型研究吸附过程, 这将有助于对硅材料吸附机理的认识和新型吸附剂的开发。

2.4 活性炭材料

活性炭(Activated Carbon, AC)主要由 C, H, O, N 和 S 等元素组成, 其中 C 元素占 90%以上, 具有优良的吸附性能, 比表面积大, 具有丰富的孔结构, 对 H_2S , SO_2 和 NH_3 等大多数污染物都具有很好的吸附效果。制备活性炭的原料来源广泛, 如煤炭、木质素、石油焦等。活性炭孔分为微孔、介孔和大孔, 孔类型、大小、形状和分布因制备前体原料、制备方法和加热方式不同而不同。工业上往往根据不同需要对活性炭进行活化改性, 常用的方法是用水蒸汽、 CO_2 、酸、碱、氧化剂、过渡氧化物或氯化物等进行改性, 随改性温度、浓度变化, 吸附性能也会发生一定程度改变^[28]。

以水蒸汽或 CO_2 为活化剂是物理活化方法, 是在高温下对活性炭进行活化, 形成孔隙结构, 具有污染小、操作简单、产品均匀性好等特点。Huang 等^[29]以椰壳为原料, 分别用不同浓度的硝酸、硫酸、盐酸、磷酸和乙酸等对其进行改性, 改性活性炭的 NH_3 吸附量均有增加, 改性剂对 NH_3 吸附量的影响硝酸>硫酸>醋酸~磷酸>盐酸, 其中硝酸改性的活性炭对 NH_3 的穿透吸附量为 42.648 mg/g, 远高于未改性活性炭(2.273 mg/g)。Qajar 等^[30]将聚糠醇和聚乙二醇混合物热解后用 CO_2 氧化得到微孔碳, 经硝酸处理后对 NH_3 的吸附量由最初的 10 mmol/g 增加到 17 mmol/g, 表明活性炭用富含氧的酸性基团修饰后, NH_3 与碳表面的官能团间的强酸碱相互作用使 NH_3 吸收量加倍。Shan 等^[31]用氧化剂改性煤基和椰子壳活性炭, 发现碳被硝酸和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化后表面含氧官能团增多, 被 KMnO_4 氧化后煤基碳的孔径分布显著变化, NH_3 吸附能力增强, 其中 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化增

强效果最明显。Zheng 等^[6]以 ZnCl_2 为催化剂、以酚类为前体对活性炭纤维进行改性, 合成了酚醛基活性炭纤维, 对其氧化, 改性后比表面积显著增大($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$), 酸性含氧官能团丰富, NH_3 吸附量增至 50 mg/g。Petit 等^[32]用 ZnCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 改性卡尔冈炭素, 结果显示, 尽管活性炭孔道内负载了金属卤化物而牺牲了部分内表面积, 但仍通过色散力作用贡献了 NH_3 吸附量的 80%。各种金属负载物中, NH_3 吸附量最高的是 CuCl_2 修饰的活性炭, 且铜负载量很大程度上决定了 NH_3 吸附效率。由图 4^[32]可见, CuCl_2 负载量越高, NH_3 穿透时间越长, NH_3 吸附量越高。Petit 等^[33]通过空气加热或化学处理氧化方法制备了两种含硫量不同的活性炭, 以其为 NH_3 吸附剂在室温下进行了动力学吸附实验, 分析了其化学结构特征, 发现氧化处理后的材料中同时含有含氧基团和含硫基团, 大大提高了 NH_3 吸附性能, 在室温及相对湿度 70%的条件下吸附量高达 46.8 mg/g, 而相同条件下氧化处理前的活性炭吸附量仅为 17.2 mg/g。研究发现, 磺酸基在吸附过程中起主导作用, 在超氧阴离子存在下, 两种基团被转化成硫酸盐, 与 NH_3 反应形成硫酸铵, 被吸附在吸附剂的微孔中。



C-CuCl₂A. CuCl₂·H₂O added to virgin carbon, ED. In dry air, EM. In moist air (70% humidity), P. To prehumidification

图 4 不同湿度下 CuCl_2 负载活性炭的 NH_3 穿透曲线^[32]
Fig.4 NH_3 breakthrough curve of activated carbon loaded by CuCl_2 at different humidities^[32]

活性炭已大量用于环境保护, 尤其是改性后的活性炭在实际应用中已取得了相当大的成效。但活性炭吸附饱和后若直接废弃, 会造成资源浪费和环境二次污染, 因此活性炭的可再生性具有格外重要的意义。目前主要通过加热再生方式脱附活性炭内的杂质, 使其恢复活性, 但再生时因活性炭内部孔道结构被破坏或活性组分流失导致的损耗率接近 5%~10%。综上所述, 探索活性炭新的改性方法和再生手段将是其吸附应用研究的重要方向。

2.5 氧化石墨烯

石墨烯(Graphene)是一种由碳原子以 sp^2 杂化方式形成的蜂窝状平面薄膜,也是一种只有 1 个原子层厚度的准二维材料,又称作单原子层石墨。氧化石墨烯是一种重要的石墨烯衍生物,由氧化石墨剥离而形成薄片。氧化石墨是由强氧化剂氧化鳞片石墨得到的石墨衍生物,仍保持石墨的层状结构,从鳞片石墨到氧化石墨再到氧化石墨烯的过程中由于引入了大量氧基活性官能团,可以接上更多不同功能性的结构基团,从而在石墨烯表面引入许多具有特定功能的物质,如生物分子、探针分子、高分子、甚至无机粒子等,进而获得性质更加多样的石墨烯材料。

Seredych 等^[34]用市售石墨合成氧化石墨烯,在 623.15 K 下煅烧后吸附 NH_3 ,对吸附前后的吸附剂表面进行了 X 射线衍射、红外光谱、扫描电镜等表征,结果显示,氧化过程使吸附剂表面出现了大量的环氧、酚醛树脂、羧基等基团,煅烧过程中石墨内部剥落,出现大

量微孔或介孔,都对吸附 NH_3 有利,吸附结果也证实了这一点。 NH_3 可与材料表面的羧基基团相互作用或吸附于石墨烯层间,溶解在吸附的水中,含 NH_3 气体中的水蒸气促进了羧基解离及与 NH_3 的相互作用。图 5 显示了煅烧前后氧化石墨烯形貌的变化,煅烧后石墨烯更有层次感,可能是煅烧导致其表面羧酸分解,进而引起氧化石墨烯剥落所致。图 6 和表 2 为氧化石墨烯的吸收曲线和吸收结果,无水情况下氧化石墨烯的 NH_3 吸附量达 60 mg/g。Seredych 等^[35]采用 Brodie 法和 Hummers 法合成了氧化石墨烯,在常温常压下研究了不同含水量下对 NH_3 的吸附能力,结果见表 3,对吸附 NH_3 前后的材料表面特性进行了表征,发现采用不同方法氧化得到的氧化石墨烯具有不同的结构和化学特性,Brodie 法所制氧化石墨烯中主要是环氧树脂和羧酸基团,Hummers 法所得氧化石墨烯中发现了化学吸附的氧分子,羧酸基团在吸附 NH_3 过程中起主导作用。

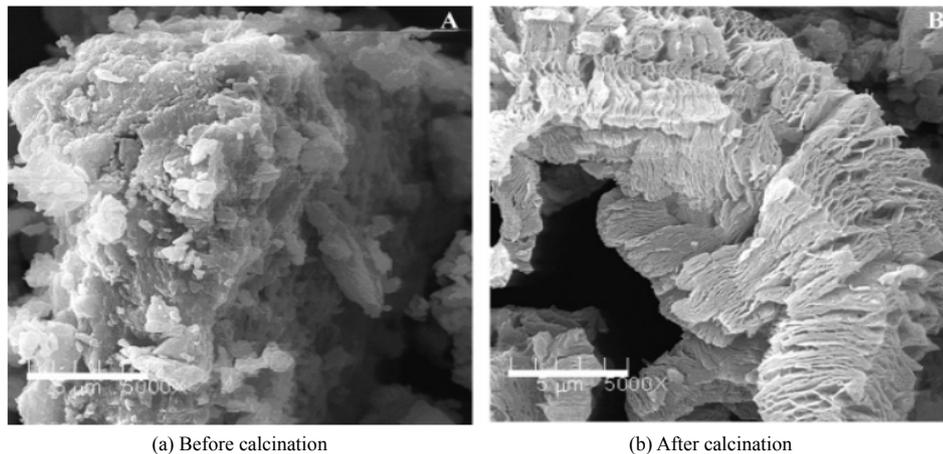
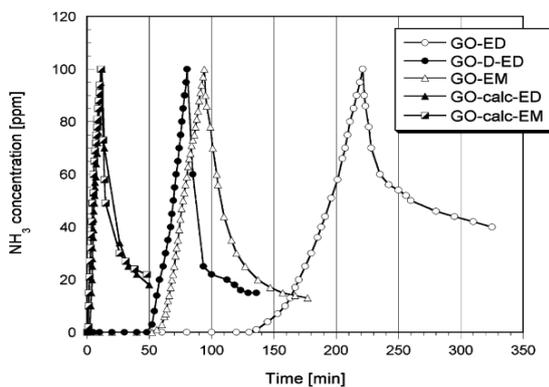


图 5 氧化石墨烯煅烧前后的 SEM 照片^[34]
Fig.5 SEM images of graphene oxide before and after calcination^[34]



GO. Graphite oxide, GO-D. The GO was dried at 120 °C, GO-calc. GO calcined at 300 °C, ED. In dry air, EM. In moist air (70% humidity)

图 6 NH_3 穿透曲线和脱附曲线^[34]

Fig.6 NH_3 penetration and desorption curves of graphene oxide^[34]

表 2 NH_3 脱除性能及材料表面 pH 变化^[34]

Table 2 NH_3 removal capacities and the changes of pH values on surface of materials^[34]

Sample	NH_3 breakthrough capacity		pH value	
	Adsorbent/(mg/g)	Adsorbent/(mg/cm ³)	Initial	Exhausted
GCB	0.40	0.20	8.66	8.70
GO-D-ED	27.8	12.0	3.40	6.64
GO-ED	61.0	29.9	3.15	7.66
GO-EM	38.4	18.4	3.15	7.40
GO-C-ED	16.8	1.85	6.35	7.45
GO-C-EM	15.5	1.70	6.35	7.20

Note: GCB. Graphitized carbon black, GO-D. The GO was dried at 120 °C, GO-C. Graphite oxide calcined at 300 °C, ED. In dry air, EM. In moist air (70% humidity).

综上所述,氧化石墨烯具有独特的物理化学结构,在 NH_3 吸附分离方面具有非常大的发展潜力,可以结合不同的需求,筛选合适的碳源、优化反应路径等,以生

产出所需产品。但目前石墨烯的应用还受限于其生产成本, 价格较贵。

表 3 吸附剂对 NH_3 的穿透容量、水吸附量和初始表面 pH^[35]

Table 3 NH_3 breakthrough capacity of adsorbent, amount of water pre-adsorbed, the initial surface pH values^[35]

Sample	NH ₃ breakthrough capacity/(mg/cm ³)		H ₂ O pre-adsorption capacity/(mg/g)	Initial surface pH	
	Brodie method	Hummerts method		Initial	Exhausted
1	4.4	0.7	—	4.96	5.02
2	16.1	15.3	—	2.46	3.02
3	29.1	26.9	—	2.46	4.67
4	18.8	17.6	94.0	2.46	3.34
5	42.6	40.2	90.3	2.46	6.39
6	65.0	61.5	137.0	2.46	6.90
7	78.1	74.0	168.4	2.46	7.97
8	30.8	27.2	—	2.45	4.58
9	45.3	39.6	—	2.45	5.93
10	36.1	31.5	105.7	2.45	5.64
11	53.0	46.4	105.0	2.45	6.87
12	60.9	53.8	157.0	2.45	7.18
13	65.2	56.7	185.0	2.45	7.46

Note: Samples 1. G-ED, 2. GO-B-ED, 3. GO-B-EM, 4. GO-B-EPD, 5. GO-B-EPM-2 h, 6. GO-B-EPM-6 h, 7. GO-B-EPM-14 h, 8. GO-H-ED, 9. GO-H-EM, 10. GO-H-EPD, 11. GO-H-EPM-2 h, 12. GO-H-EPM-6 h, 13. GO-H-EPM-14 h, G. Graphite, GO. Graphite oxide, B. Oxidation methods by brodie, H. Oxidation methods by Hummerts, ED. In dry air, EM. In moist air (70% humidity), P. Pre-humidification.

2.6 有机多孔聚合物

有机多孔聚合物由于具有比表面积大、化学稳定性好、骨架密度低等特点, 在气体储存、吸附和分离等方面具有潜在的应用价值。近年来, 具有钻石型结构的有机多孔聚合物如多孔芳香骨架 (Porous Aromatic Framework, PAF) 等, 已被作为多孔芳香材料用于捕获 NH_3 ^[36]。Van Humbeck 等^[37]认为用于吸附含低浓度 NH_3 工业尾气的材料须具有较高的吸附焓, 而不是依靠单一的相互作用, 结合多种化学相互作用是实现高效吸附 NH_3 的主要途径。他们设计了一种羧酸官能化的钻石型多孔有机聚合物材料, 测定了其比表面积等物理参数, 将其用于低压氨吸附, 并与具有不同酸度官能团的类似材料比较, 用酸性官能团修饰的 PAF-1 比表面显著降低 (4240 m^2/g), 而 2-氨基联苯 (BBP-1)、2-氨基联苯盐酸盐 (BBP-2) 和 2-磺酸基联苯 (PPN-6- SO_3H) 的比表面积分别为 1400, 965 和 1200 m^2/g , 材料的合成路径见图 7。在 298 K 和 100 kPa 下, 对 NH_3 的吸附量 BBP-1 (5.975 mmol/g), BBP-2 (11.221 mmol/g) 和 PPN-6- SO_3H (12.133 mmol/g) 均高于 PAF-1 (2.828 mmol/g), 表明酸性基团对吸附 NH_3 有非常重要的作用。[($\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}_6\text{H}_4$)₂(C)] (BPP-5) 具有孔径小于 0.6 nm 为主的多重互穿结构, 在 100 kPa 下 NH_3 吸附量为 17.7

mmol/g, 且易脱附再生。以上结果表明, 酸性位点的空间排列对 NH_3 吸附有促进作用。

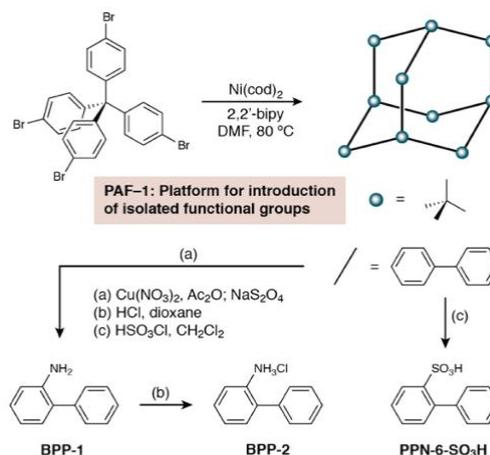


图 7 三种多孔有机材料的合成路径^[37]

Fig.7 The synthesis paths of three kinds of porous organic materials^[37]

目前, 有机多孔材料已成为多孔材料领域尤其是气体吸附分离领域的重要研究热点, 但其合成条件严格, 制备工艺复杂, 需优化现有制备方法或开发新的制备方法, 并定向设计与合成功能性材料。

2.7 COFs 材料

共价有机骨架 (Covalent Organic Frameworks, COFs) 材料是由 C, O, N 和 B 等元素以共价键连接构建、经热力学控制的可逆聚合形成的具有多孔有序结构的晶态材料, 可通过设计合成不同构筑基元, 采用不同连接方式合成, 具有结构多样、高比表面积 (如 COF103 比表面积达 4210 m^2/g)、孔径范围宽 (从微孔到介孔)、低密度 (COF108 低至 0.17 cm^3/g) 和高热稳定性 (共价键连接, 热分解温度达 573.15~773.15 K) 等优点, 具有较多的开放位点, 是气体储存的良好“容器”^[38]。

Doonan 等^[39]发现 COF-10 的 NH_3 吸附效果非常好, 298 K 和 100 kPa 下吸附量达 15 mol/kg, 高于其它多孔材料 (微孔材料 13X 沸石为 9 mol/kg, 大孔树脂-15 为 11 mol/kg, 介孔 SiO_2 MCM-41 为 7.9 mol/kg), 真空加热到 473.15 K, 吸附的 NH_3 可脱附。虽然 NH_3 吸附-脱附过程中材料片层间出现滑动, 导致比表面积有所下降, 但由于材料主要是通过路易斯酸碱相互作用吸附 NH_3 , 因此主要结构和对 NH_3 的吸附性能在多次吸附-脱附后仍保持不变。Kim 等^[40]合成了 COF-10, 比表面积达 1708.55 m^2/g , 平均孔径为 2.17 nm, 对 NH_3 有非常好的吸附能力 (9.79 mol/kg), 通过程序升温脱附、红外光谱等分析吸附机理, 发现其结构中的硼元素作为 Lewis 酸活性位点可与 NH_3 结合。

虽然 COFs 材料具有不同的构筑基元, 但其合成成本较高, 是实际应用必须解决的问题, 因此在设计构筑基元时需选择简单易得的单体。COFs 材料的稳定性目前存在一系列问题, 如含硼 COFs 材料虽具有很高的热稳定性, 但其化学稳定性较差, 遇水即分解, 限制了其实际应用^[41]。随着研究的深入, 合成的 COFs 单体会越来越多, 其稳定性也可适当调节, 如亚胺键连接、胺键连接、三嗪连接 COFs 材料, 其热稳定性和化学稳定性都较好, 有可能实际应用, 也是近些年来研究较多、发展较快的 COFs 材料^[42]。

2.8 MOFs 材料

金属-有机骨架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料是由金属离子与有机桥联配体(大多是芳香族羧酸或碱)自组装而成的结构均一、高度有序的三维网络状晶体材料^[34], 作为一类新型的多孔骨架材料, 与传统的沸石和活性炭等多孔骨架材料相比, 具有结构可设计与可调控、晶体密度低、种类多样及比表面积高等优点, 在气体储存、分离和催化等领域拥有巨大的应用潜力, 是目前研究的热点。

近年来, MOFs 材料在 NH₃ 吸附方面的研究取得了较大进展^[43]。MOF-5 和 MOF-177 两种材料在 298.15 K 和 106.4 kPa 下对 NH₃ 的吸附量可达 12.2 mmol/g^[44], 但吸附 NH₃ 后结晶度遭到破坏, X 射线衍射和红外光谱表征发现了游离有机配体, 推测 MOFs 材料的骨架结构被 NH₃ 分子与材料中 ZnO₄ 簇形成的氢键破坏, 导致其再生效果较差。Petit 等^[45,46]利用水热合成法得到 MOF-5, HKUST-1 和氧化石墨烯复合材料, 对其进行了表征。相比于单独的两基底, 复合材料通过三者的协同作用强化了对 NH₃ 的吸附性能, 水蒸气虽然会提高材料对 NH₃ 的吸收性能, 但也会导致材料孔穴结构塌陷, 对材料化学性能有不利影响。吸附性能主要取决于骨架结构与 NH₃ 间的反应, 也造成了 MOFs 材料多孔损失和结构塌陷。Peterson 等^[47]测定了 Cu₃(BTC)₂ 在有无水蒸气条件下的 NH₃ 吸附穿透曲线, 相对湿度 80% 的 NH₃ 穿透时间更长, 即 NH₃ 吸附量更大, 101.3 kPa 下达 8.9 mol/kg, 但脱附后二次吸附时, 湿原料穿透时间差异太大, 吸附量仅为 1.0 mol/kg, 表明水蒸气对 MOFs 材料结构影响很大。尽管大部分研究认为 MOFs 材料能选择性吸附 NH₃, 但仍存在不可逆吸附、水影响大和结构坍塌等问题, 限制了其应用^[48]。为了找到同时具有高吸附量和吸附-脱附性能稳定的 MOFs 材料, Chen 等^[49]用 M-(INA)₂(H₂O)₄ 脱水制备了 M-2(INA) (M=Cu, Co, Ni, Cd) 系列材料, 在潮湿条件下吸附 NH₃, 可逆转化为 M(INA)₂(H₂O)₂(NH₃)₂, 在干燥条件下吸附量达 12~13

mmol/g, 潮湿、298.15 K 和 100 kPa 条件下可达 5~6 mmol/g, 且在 423.15 K 下均可完全脱附。该材料克服了 MOFs 材料在液态或潮湿状态下吸附不稳定的缺陷, 在 NH₃ 分离方面有非常好的应用前景。

MOFs 材料独特的结构组成和可协调性使其成为气体吸附分离领域重要的研究方向, 但合成条件较严格, 制备工艺复杂, 且成本较高, 在碱性气氛下骨架不稳定, 易被破坏。探索合适的合成工艺和改性措施是未来 MOFs 材料研究的热点。

3 离子液体负载材料

离子液体因具有蒸汽压低、物理/化学性质稳定、结构可设计、气体溶解性高等特点, 在气体分离方面受到广泛关注, 但也存在价格昂贵、粘度较大等缺点, 严重制约了其工业化应用。将离子液体负载在活性载体上, 一方面能有效避免直接吸附导致的高粘度难题, 降低离子液体用量, 另一方面可通过固体材料的孔道及活性位点吸附工业尾气中的 NH₃, 结合离子液体和吸附材料的优点, 提高 NH₃ 净化率, 是脱除 NH₃ 研究的新方向。

Kohler 等^[50]报道了一种离子液体支撑液负载活性炭新型材料, 如图 8 和 9 所示, 用于低分压吸附氨浓度 $1000 \times 10^{-6}(\text{vol})$ 的尾气, 将 [C₈C₁Im][NTf₂]/Co(NTf₂)₂, [C₈C₁Im][NTf₂] 和 [C_nC₁Im]Cl/CuCl₂ (n=2, 4, 8) 离子液体分散在具有很大比表面积的聚合物基的活性炭小球上, 其中 [C_nC₁Im]Cl/CuCl₂ 负载的材料在湿气脱 NH₃ 过程中显示出较好的效果, [C₈C₁Im]Cl 与 CuCl₂ 摩尔比为 0.5、相对湿度 85% 时的突破时间达 316 min, 吸附量达 37.04 mg/g, 干燥条件下突破时间为 192 min, 吸附量为 27.14 mg/g, 表明水分存在有助于提升材料的吸附效果。经分析, 该材料对 NH₃ 的吸附是物理和化学双重作用的结果, 附着在载体上的铜元素提供化学吸附位点, 与 NH₃ 形成络合物 Cu(NH₃)_x, 导致该材料再生困难, 在 358.15 K 下脱附率仅为 56%。

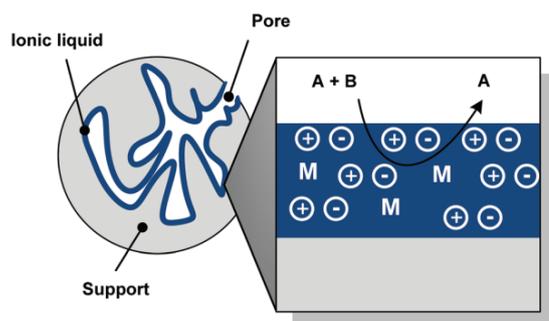
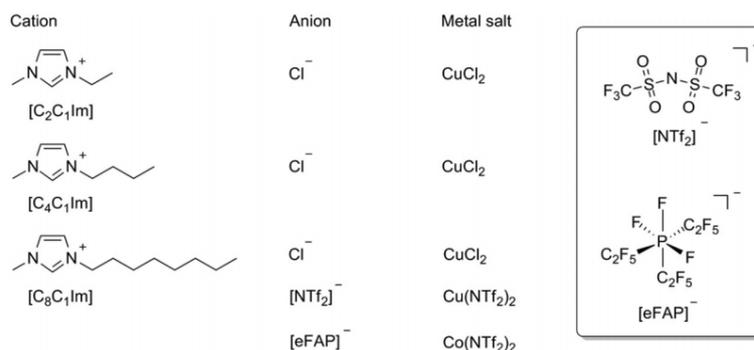
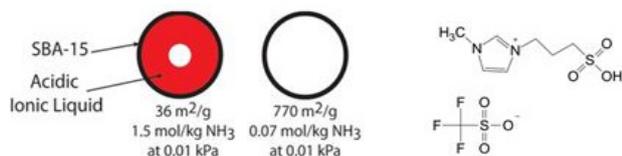
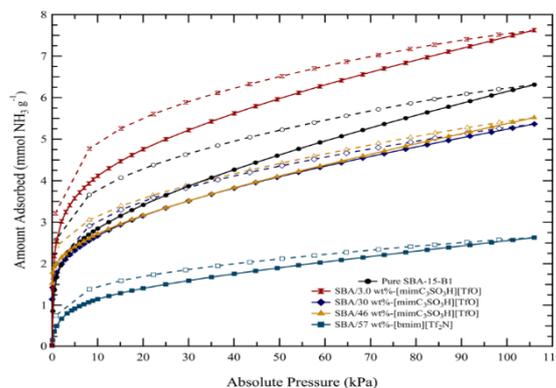


图 8 离子液体支撑液膜材料及脱氨过程示意图^[50]
Fig.8 Schematic representation of supported ionic liquid phase materials for removal of NH₃^[50]

图 9 用于脱除 NH₃ 的离子液体支撑液膜材料中的离子液体^[50]Fig.9 Ionic liquids used in the supported ionic liquid phase facilitated NH₃ removal^[50]图 10 磺酸功能化离子液体负载分子筛材料示意图^[51]Fig.10 Schematic diagram of sulfonic functionalized ionic liquid loaded molecular sieve materials^[51]

Ruckart 等^[51]制备了由 SBA-15 和磺酸功能化离子液体构成的复合材料, 见图 10, 将其用于吸附空气中的 NH₃ (2000 mg/m³), 等温吸附曲线见图 11, 该材料对 NH₃ 的吸附量为 2.5~7.7 mol/kg, 其中负载 3.0wt% [MimC₃SO₃H][TfO] 的 SBA 的吸附量(101 kPa 下 7.7 mol/kg)比未修饰的 SBA-15 吸附量高近 20%, 而离子液体负载量为 27wt%~46wt% 的吸附材料的吸附量均为 5.5 mol/kg, 相差不大, 表明离子液体浸渍 SBA 可提高材料的吸附性能, 但并非离子液体含量越多越好。这是由于离子液体含量较多易堵塞 SBA 的孔道, 降低吸附量。红外光谱分析表明, NH₃ 可吸附在载体表面及溶解在载体表面的离子液体中, 另一方面 NH₃ 与磺酸类离子液体可发生化学反应生成磺酸盐。磺酸离子液体分子筛复合材料低压(0.29 kPa)下的 NH₃ 吸附量(3.6 mol/kg)高于金属有机骨架 MOF-74 (2.3~6.7 mol/kg, 0.14 kPa)、活性炭 (1.5 mol/kg, 0.29 kPa)、沸石(2.86 mol/kg, 0.14 kPa)和 MCM-41 (2 mol/kg, 0.17 kPa)、氢氧化锆(2.2 mol/kg, 0.14 kPa)、气凝胶等大多数已知材料。

离子液体在气体分离领域越来越受到重视, 将离子液体用不同方式负载到多孔载体上, 可克服离子液体粘度大、传质能力弱的局限性, 增大离子液体与气体的接触面积, 提高传质性能, 且在工业应用中易于回收利用, 减少了离子液体的使用量, 为离子液体大规模工业应用提供了新途径。但由于一般为物理负载, 在吸附-脱附循环过程中离子液体易损失, 降低了吸附量。可采取一

图 11 SBA-15 和[MimC₃SO₃H][TfO]复合材料 298.15 K 下的氨吸附等温线^[51]Fig.11 NH₃ adsorption isotherms of the composite of SBA-15 and [MimC₃SO₃H][TfO] at 298.15 K^[51]

些新制备方法, 如使离子液体与载体之间发生一定的化学反应, 提高吸附材料的稳定性等。

4 结语与展望

工业气体中 NH₃ 分离回收越来越受到重视, 实现低浓度 NH₃ 气体深度脱除是该领域面临的挑战, 吸附技术为其提供了新途径。常规吸附剂对低分压 NH₃ 的吸收量相对较小, 因此对沸石、硅胶、活性炭、金属-有机骨架(MOFs)和共价有机骨架(COFs)材料及各种有机聚合物等吸附材料进行改性是一种有效提高吸附性能的方法, 其中价格低廉的活性炭应用最多。离子液体作为一种新型溶剂在 NH₃ 分离方面具有非常好的发展前景, 将其负载至吸附材料上的研究引起了广泛关注。但现有研究大多处于实验阶段, 距工业化应用仍有很大差距, 还有许多问题需进一步研究和探讨。未来 NH₃ 吸附材料研究和发展的重点如下:

(1) 针对现有吸附机理不明的问题, 结合分子动力学模拟、量化计算和实验表征等手段深入研究吸附材料吸附 NH₃ 的机理, 阐述二者的微观相互作用机制, 可为

开发新型高性能吸附材料提供理论指导。

(2) 针对现有合成流程复杂、周期长、无法规模化制备等问题, 选择价格低廉、来源丰富易得的原料, 并优化合成和纯化方法, 开发新的体系和合成路径。如 MOFs 和 COFs 材料等虽具有较好的 NH_3 吸附性能, 但其合成条件严苛, 成本较高, 可筛选可替代的原料, 优化合成路径, 以制备出物美价廉的吸附材料。

(3) 进一步探索新型改性和再生方法。可采用键合法、溶胶-凝胶法等对吸附材料进行改性, 提高其稳定性及 NH_3 吸附性能; 可采用生物再生法、湿式氧化再生法和电化学再生法等手段对吸附材料再生, 避免破坏其结构和性能, 使其具有良好的循环性。

(4) 结合工业实际需求, 获得吸附材料在实际条件下的基础数据, 如 NH_3 浓度、杂质气体、水蒸汽、温度/压力等对吸附材料性能的影响, 为其进一步工业化应用提供重要基础。

参考文献

- [1] Travlou N A, Badosz T J. N-doped polymeric resin-derived porous carbons as efficient ammonia removal and detection media [J]. *Carbon*, 2017, 117: 228–239.
- [2] Erisman J W, Bleeker A, Galloway J, et al. Reduced nitrogen in ecology and the environment [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150: 140–149.
- [3] Yokozeki A, Shiflett M B. Ammonia solubilities in room-temperature ionic liquids [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46: 1605–1610.
- [4] Zhu J J, Xiao D H, Li J, et al. Effect of Ce on NO direct decomposition in the absence/presence of O_2 over $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SrNiO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 234: 99–105.
- [5] Hueso J L, Cotrino J, Caballero A, et al. Plasma catalysis with perovskite-type catalysts for the removal of NO and CH_4 from combustion exhausts [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 247: 288–297.
- [6] Zheng W, Hu J, Rappeport S, et al. Economy, activated carbon fiber composites for gas phase ammonia adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 234: 146–154.
- [7] 许俊香, 刘本生, 孙钦平, 等. 沸石添加剂对污泥堆肥过程中的氨挥发及相关因素的影响 [J]. *农业资源与环境学报*, 2015, 32(1): 81–86.
Xu J X, Liu B S, Sun Q P, et al. Effects of zeolite addition on ammonia volatilization and influence factors in sludge composting [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, 32(1): 81–86.
- [8] Bernal M P, Lopezreal J M. Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials [J]. *Bioresource Technology*, 1993, 43: 27–33.
- [9] Helminen J, Helenius J, Paatero E, et al. Adsorption equilibria of ammonia gas on inorganic and organic sorbents at 298.15 K [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2001, 46(2): 391–399.
- [10] 翁晴. 改性沸石在水处理中的应用 [J]. *山东化工*, 2014, 43(1): 54–55.
Weng Q. The application of modify zeolite in water treatment [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2014, 43(1): 54–55.
- [11] Glover T G, Peterson G W, Schindler B J, et al. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 66(2): 163–170.
- [12] Witter E, Kirchmann H. Peat, zeolite and basalt as adsorbents of ammoniacal nitrogen during manure decomposition [J]. *Plant and Soil*, 1989, 115(1): 43–52.
- [13] 万政钰. 利用改性沸石吸附剂处理氨气的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2009: 28–34.
Wan Z Y. Study on the treatment of ammonia using modified zeolite adsorbent [D]. Changchun: Jilin University, 2009: 28–34.
- [14] Taghipour H, Shahmansoury M R, Bina B, et al. Operational parameters in biofiltration of ammonia-contaminated air streams using compost-pieces of hard plastics filter media [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 137(2): 198–204.
- [15] 杨国华, 黄统琳, 姚忠亮, 等. 吸附剂的应用研究现状和进展 [J]. *化学工程与装备*, 2009, (6): 83–88.
Yang G H, Huang T L, Yao Z L, et al. Current application research on the adsorbents and their development tendency [J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2009, (6): 83–88.
- [16] 张滢, 张景成, 崔自敏, 等. 铝基吸附剂去除饮用水中氟的研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(4): 93–98.
Zhang Y, Zhang J C, Cui Z M, et al. Development of alumina-based materials in defluoridation of drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(4): 93–98.
- [17] Abe S, Sawane T, Sekiguchi K, et al. Collection of trace fluoride and hydrofluoric-acid from aqueous samples by calcium hydroxyapatite [J]. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 1982, 11(2): 87–96.
- [18] Sharonov V E, Aristov Y I. Ammonia adsorption by MgCl_2 , CaCl_2 and BaCl_2 confined to porous alumina: the fixed bed adsorber [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2005, 85(1): 183–188.
- [19] Saha D, Deng S G. Characteristics of ammonia adsorption on activated alumina [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55(2): 5587–5593.
- [20] Yeom C, Kim Y. Adsorption of ammonia using mesoporous alumina prepared by a templating method [J]. *Environmental Engineering Research*, 2017, 22(4): 401–406.
- [21] 管蒙蒙, 邱建勋, 高修涛, 等. Sol-Gel 法制备多孔氧化铝及其对甲醛的吸附研究 [J]. *山东化工*, 2008, 37(4): 4–6, 10.
Guan M M, Qiu J X, Gao X T, et al. Research on preparation of alumina with sol-gel method and its adsorption property for formaldehyde [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2008, 37(4): 4–6, 10.
- [22] Kittaka S, Morimura M, Ishimaru S, et al. Effect of confinement on the fluid properties of ammonia in mesoporous of MCM-41 and SBA-15 [J]. *Langmuir*, 2009, 25(3): 1718–1724.
- [23] Furtado A M B, Wang Y, Glover T G, et al. MCM-41 impregnated with active metal sites: synthesis, characterization, and ammonia adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 142(2): 730–739.
- [24] Fortier H, Westreich P, Selig S, et al. Ammonia, cyclohexane, nitrogen and water adsorption capacities of an activated carbon impregnated with increasing amounts of ZnCl_2 , and designed to chemisorb gaseous NH_3 from an air stream [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 320(2): 423–435.
- [25] Furtado A M, Barpaga D, Mitchell L A, et al. Organoalkoxysilane-

- grafted silica composites for acidic and basic gas adsorption [J]. *Langmuir*, 2012, 28(50): 17450–17456.
- [26] Furtado A M B, Wang Y, Levan M D. Carbon silica composites for sulfur dioxide and ammonia adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 165(1): 48–54.
- [27] Furtado A M B, Liu J, Wang Y, et al. Mesoporous silica–metal organic composite: synthesis, characterization, and ammonia adsorption [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(18): 6698–6706.
- [28] Teng H S, Yeh T S, Hsu L Y. Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation [J]. *Carbon*, 1998, 36(9): 1387–1395.
- [29] Huang C C, Li H S, Chen C H. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2): 523–527.
- [30] Qajar A, Peer M, Andalibi M R, et al. Enhanced ammonia adsorption on functionalized nanoporous carbons [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 218: 15–23.
- [31] Shan X M, Zhu S Q, Zhang W H. Effect of surface modification of activated carbon on its adsorption capacity for NH_3 [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2008, 18(2): 261–265.
- [32] Petit C, Karwacki C, Peterson G, et al. Interactions of ammonia with the surface of microporous carbon impregnated with transition metal chlorides [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(34): 12705–12714.
- [33] Petit C, Kante K, Bandosz T J. The role of sulfur-containing groups in ammonia retention on activated carbons [J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 654–667.
- [34] Seredych M, Bandosz T J. Mechanism of ammonia retention on graphite oxides: role of surface chemistry and structure [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(43): 15596–15604.
- [35] Seredych M, Tamashauský A V, Bandosz T J. Graphite oxides obtained from porous graphite: the role of surface chemistry and texture in ammonia retention at ambient conditions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(10): 1670–1679.
- [36] Ben T, Ren H, Ma S, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(50): 9457–9460.
- [37] Van Humbeck J F, McDonald T M, Jing X, et al. Ammonia capture in porous organic polymers densely functionalized with bronsted acid groups [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(6): 2432–2440.
- [38] McQuade D T, Pullen A E, Swager T M. Conjugated polymer-based chemical sensors [J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(7): 2537–2574.
- [39] Doonan C J, Tranchemontagne D J, Glover T G. Exceptional ammonia uptake by a covalent organic framework [J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(3): 235–238.
- [40] Kim W J. Studies on adsorption and desorption of ammonia using covalent organic framework COF-10 [J]. *Applied Chemistry for Engineering*, 2016, 27(3): 265–269.
- [41] Li Y, Yang R T. Hydrogen storage in metal–organic and covalent–organic frameworks by spillover [J]. *AIChE Journal*, 2008, 54(1): 269–279.
- [42] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. Porous covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(18): 3450–3453.
- [43] Britt D, Tranchemontagne D, Yaghi O M. Metal porous organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105: 11623–11627.
- [44] Saha D, Deng S. Ammonia adsorption and its effects on framework stability of MOF-5 and MOF-177 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 348: 615–620.
- [45] Petit C, Bandosz T J. Enhanced adsorption of ammonia on metal–organic framework/graphite oxide composites: analysis of surface interactions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(1): 111–118.
- [46] Petit C, Huang L, Jagiello J, et al. Toward understanding reactive adsorption of ammonia on Cu-MOF/graphite oxide nanocomposites [J]. *Langmuir*, 2011, 27(21): 13043–13051.
- [47] Peterson G W, Wagner G W, Balboa A, et al. Ammonia vapor removal by Cu-3(BTC)(2) and its characterization by MAS NMR [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(31): 13906–13917.
- [48] Tan B, Chen C, Cai L X, et al. Introduction of Lewis acidic and redox-active sites into a porous framework for ammonia capture with visual color response [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(7): 3456–3461.
- [49] Chen Y, Li L, Li J, et al. Ammonia capture and flexible transformation of M-2(INA) (M=Cu, Co, Ni, Cd) series materials [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 306: 340–347.
- [50] Kohler F T U, Popp S, Klefer H, et al. Supported ionic liquid phase (SILP) materials for removal of hazardous gas compounds—efficient and irreversible NH_3 adsorption [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(7): 3560–3568.
- [51] Ruckart K N, Zhang Y, Reichert W M, et al. Sorption of ammonia in mesoporous–silica ionic liquid composites [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(47): 12191–12204.