复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 36 卷　第 3 期　3 月　2019 年
Vol. 36　No. 3　Mar　2019

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20180529.003

壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的制备与性能

郜玉楠*，周历涛，王静，茹雅芳，孙美乔，傅金祥

（沈阳建筑大学 市政与环境工程学院，沈阳 110168）

摘　要： 采用实验室自制壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒用于处理水中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N，通过优化工艺条件确定最佳壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒制备方法，并利用 SEM、比表面积(BET)、FTIR 和 XPS 分析壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒表面物化特性。结果表明：壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒最佳制备条件为：乙酸浓度为 4vol%，壳聚糖浓度为 7 g/L，振荡时间为 10 h，振荡温度为 30℃。制得的壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的吸附量分别达到 0.636 mg/g 和 1.952 mg/g，去除率分别为 81.60%和 40.28%。壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒表面形貌呈现较多凸起和微孔，比表面积为 391.52 m^2/g。FTIR 分析结果表明，壳聚糖特征官能团—NH_2 和—CH_3 已负载于沸石分子筛的基本骨架中。XPS 分析结果表明，元素 O1s 在壳聚糖与沸石分子筛的连接过程中起主要作用，该研究成果可为北方严寒地区净水厂的提标改造提供理论依据。

关键词： 壳聚糖；沸石分子筛；吸附；NH_4^+-N；NO_3^--N

中图分类号： TQ424　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2019)03-0701-07

Preparation and performances of chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

GAO Yu'nan*, ZHOU Litao, WANG Jing, RU Yafang, SUN Meiqiao, FU Jinxiang

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: The optimum preparation method of chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles was confirmed through the modified conditions for the removal of NH_4^+-N and NO_3^--N simultaneously. And the surface physicochemical properties of the chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles were analyzed by SEM, specific surface area (BET), FTIR and XPS, respectively. The results show that when the mixed solution of acetic acid and chitosan with the concentration of 4vol% and 7 g/L is vibrated for 10 h at the temperature of 30℃, the adsorption capacity of the prepared chitosan/zeolite molecular sieve particles for NH_4^+-N and NO_3^--N is 0.636 mg/g and 1.952 mg/g and the removal rate reachs 81.60% and 40.28%, respectively. More protrusions and micropores are also found on the surface of chitosan/zeolite molecular sieve particles with the specific surface area of 391.52 m^2/g. FTIR analysis shows that —NH_2 and —CH_3, the characteristic function groups of chitosan are already loaded into the basic framework of zeolite molecular sieve and the XPS analysis indicates that the element O1s plays an important role in the attachment of chitosan to zeolite molecular sieves. The findings of the research can provide a theoretical basis for the upgrading of water purification plant in the northern cold region.

Keywords: chitosan; zeolite molecular sieve; adsorption; NH_4^+-N; NO_3^--N

我国北方大部分农村地区将地下水作为重要的饮用水水源，随着工农业的快速发展和人们生活水平的不断提高，大量富含氮素的化肥、生活污水和工业废水不合理的处置和排放，造成地下水中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的污染日益严重[1-2]。2016 年，《中国环境状况公报》指出[3]，在 5118 个地下水监测点位中，较差级的监测点比例为 42.5%，极差级的监测点比例为 18.8%，其中超标污染物主要包括 NH_4^+-N 和 NO_3^--N。如果受 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 污染的地下水以直接或间接的方式进入人体，会增加

收稿日期： 2018-03-01；**录用日期：** 2018-04-10；**网络出版时间：** 2018-05-31　08:58
网络出版地址： https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180529.003
基金项目： 国家自然科学基金(51508342)；辽宁省自然科学基金(201602607)；沈阳建筑大学科研创新培育计划项目(CXPY2017008)
通讯作者： 郜玉楠，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为新型水处理材料制备　E-mail：gaoyunan01@163.com
引用格式： 郜玉楠，周历涛，王静，等. 壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的制备与性能[J]. 复合材料学报，2019，36(3)：701-707.
GAO Yunan, ZHOU Litao, WANG Jing, et al. Preparation and performances of chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 701-707 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

饮用者的患病和致癌风险。

目前，我国净水厂普遍采用常规处理工艺“混凝-沉淀-过滤”，该工艺对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除能力较差，尤其在北方严寒地区，地下水温普遍低于10℃，最低水温可达 0～2℃，低温给净水厂工艺带来更大的难题，使出水水质难以满足生活饮用水卫生标准 GB 5749—2006 的要求[4-5]。国内外研究饮用水中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除方法主要是生物法和化学法，但这两种方法受温度影响较大，并且容易造成水体二次污染，给供水安全带来一定隐患[6-7]。

壳聚糖是一种天然的高分子絮凝剂，因其具有来源广泛、安全无毒、环境友好等特点，在水处理领域有着广泛的应用前景[8]，其分子结构中含有—NH_2 和 O—H 等活性官能团，性质比较活泼，可以发生多种化学改性[9-11]，并且能与磁性材料和纳米材料等耦合形成多功能复合材料，达到对多种污染物去除的效果[12-15]。

沸石分子筛是一种人工合成钠型沸石，具有硅铝氧骨架的四面体结构，比表面积大，其内部为均匀的微孔结构，可与水环境中的离子进行交换而不改变基本骨架[16-17]。本研究利用多功能高分子材料壳聚糖对 NO_3^--N 的吸附作用，同时利用沸石分子筛对 NH_4^+-N 的离子交换作用，将两者进行结合，形成集吸附作用、离子交换作用为一体的壳聚糖/沸石分子筛新型水处理材料，提高工艺在低温条件下对水中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的处理效能，可应用于传统滤池的工艺改造，达到单级工艺在低温、高污染负荷条件下同时处理水中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 等多种污染物的效果。

本研究通过优化壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的制备条件，研究在不同制备条件下制得的壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的吸附性能，确定壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒最佳制备方法，并通过 SEM、比表面积(BET)、FTIR 和 XPS 对壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒进行微观表征，为其在饮用水处理中的应用提供理论基础。

1　实验材料与方法

1.1　原材料

壳聚糖(脱乙酰度＞90%)，上海国药集团；沸石分子筛，上海有新分子筛有限公司；氯化铵、硝酸钾、酒石酸钾钠、盐酸，天津大茂化学试剂有限公司；氢氧化钠、碘化汞、氨基磺酸、乙酸，国药集团化学试剂有限公司；碘化钾，天津市风船化学试剂有限公司。化学试剂均为分析纯。

1.2　壳聚糖/沸石分子筛的制备

称取一定量的沸石分子筛用去离子水冲洗干净后放入烘箱(105℃)中干燥 2 h；将一定量的壳聚糖(1 g/L、3 g/L、5 g/L、7 g/L、9 g/L、11 g/L)溶于一定比例的乙酸溶液中(1vol%、2vol%、4vol%、6vol%、8vol%、10vol%)，配置成壳聚糖乙酸溶胶；称取 10 g 干燥后的沸石分子筛放入壳聚糖乙酸溶胶中，然后置于转速为 130 r/min 的恒温振荡器中，一定振荡温度条件下(5℃、10℃、20℃、30℃、40℃、50℃)，振荡一定时间(1 h、5 h、10 h、15 h、20 h、25 h)后，完成壳聚糖乙酸溶胶与沸石分子筛的结合；取出，用去离子水冲洗至中性，置于真空干燥箱(60～80℃)中干燥 10～12 h，即可制得壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒。壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的制备参数见表 1。

表 1　壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的制备参数

Table 1　Preparation parameters of chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

Raw materials	Value					
Acetic acid/vol%	1	2	4	6	8	10
Chitosan/(g·L^{-1})	1	3	5	7	9	11

1.3　壳聚糖/沸石分子筛吸附性能测试

针对北方某地区地下水 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 严重超标问题，采用氯化铵和硝酸钾模拟含 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的地下水水样，浓度范围分别为 4～5 mg NH_4^+-N/L、28～30 mg NO_3^--N/L。

室温条件下，称取 1.0 g 壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒投加到 100 mL 质量浓度分别为 4～5 mg NH_4^+-N/L、28～30 mg NO_3^--N/L、pH 值为中性的水样中，以 130 r/min 转速振荡 12 h，达到吸附平衡，水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤，测定 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 浓度。按照下式计算平衡吸附量和去除率：

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \tag{1}$$

$$R = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\% \tag{2}$$

式中：q_e 是平衡吸附量(mg/g)；R 是去除率(%)；C_0 是初始浓度(mg/L)；C_e 是平衡浓度(mg/L)；V 是吸附液体积(L)；m 是吸附颗粒质量(g)。

1.4　测试与表征

采用 TM-1000 HITA-CHI 型 SEM(日立公司)

http://fhclxb.buaa.edu.cn

观察壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的形态和表面结构；采用 Autosorb-iQ 型表面积和孔径分析仪（美国康塔仪器公司）测定壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的比表面积和孔径；采用 Tensor 27 型傅里叶红外光谱仪（布鲁克 BRUKER 供应商）对壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的化学官能团进行分析，摄谱范围为4 000～400 cm^{-1}；采用 Thermo-alpha 型 XPS（美国 Thermo fisher）分析壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒表面元素。

2 结果与分析

2.1 壳聚糖/沸石分子筛吸附效果的影响因素

2.1.1 乙酸浓度对吸附效果的影响

图 1 为乙酸浓度制备的壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 吸附效果的影响。可知，当乙酸浓度小于4vol%时，NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除效果随着乙酸浓度的增大而增大，这是由于壳聚糖是天然高分子多糖，不溶于水，易溶于乙酸溶液，乙酸浓度越大，说明壳聚糖溶解越彻底，沸石分子筛表面及其内部孔道吸附的壳聚糖分子越多。当乙酸浓度大于 4vol%时，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除效果比较稳定；因此，制备过程中当乙酸浓度为4vol%时，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的吸附效果最为理想，去除率分别为 77.8%和 36%，吸附量分别为0.596 mg/g 和 1.89 mg/g。

2.1.2 壳聚糖浓度对吸附效果的影响

图 2 为壳聚糖浓度对壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒吸附 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 效果的影响。可知，当壳聚糖浓度小于 5 g/L 时，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除率和吸附量随着壳聚糖浓度的增大呈线性增长，当壳聚糖浓度为 7 g/L 时，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除率和吸附量达到最高值，NH_4^+-N 的去除率和吸附量分别为 79.2%和0.606 mg/g，NO_3^--N 的去除率和吸附量分别为 36.7%和 1.92 mg/g；随着壳聚糖浓度继续增大，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除效果基本保持不变。原因是当壳聚糖浓度较大时，壳聚糖乙酸溶胶已成糊状，且黏稠度较高[18]，溶液表面的张力及壳聚糖分子间的相互吸引力增大，导致壳聚糖分子无法与沸石分子筛内部孔隙充分接触，较难进入沸石分子筛的内部孔道，因此较高浓度的壳聚糖溶液会抑制壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的吸附效果。实验结果表明，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒制备的最佳壳聚糖浓度为 7 g/L。

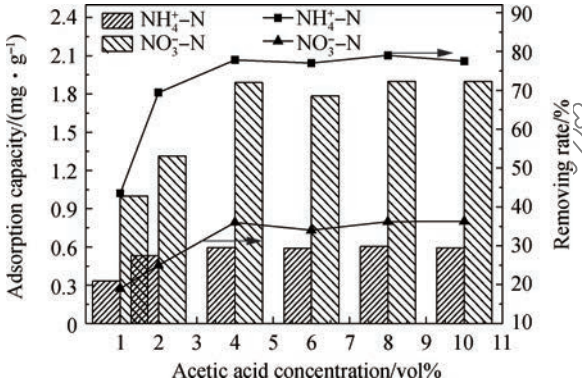


图 1 乙酸浓度对壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒吸附 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 效果的影响

Fig. 1 Effect of acetic acid concentration on adsorption of NH_4^+-N and NO_3^--N by preparation of chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

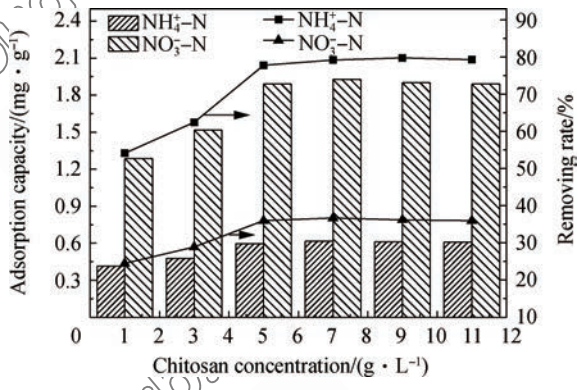


图 2 壳聚糖浓度对壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒吸附 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 效果的影响

Fig. 2 Effect of chitosan concentration on adsorption of NH_4^+-N and NO_3^--N by preparation of chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

2.1.3 振荡时间对吸附效果的影响

图 3 为振荡时间对壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒吸附 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 效果的影响。可知，当沸石分子筛在壳聚糖乙酸溶胶中振荡时间小于 10 h 时，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的处理效果随振荡时间的增加而逐渐增大，当振荡时间大于 10 h 后，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NO_3^--N 的吸附效果基本保持不变，对 NH_4^+-N 的吸附效果下降较为明显。在实验过程中，振荡时间为 10 h 时，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的吸附

http://hbxb.buaa.edu.cn

效果最佳，NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除率分别为 79.2%和 36.4%，吸附量分别为 0.606 mg/g 和 1.911 mg/g。

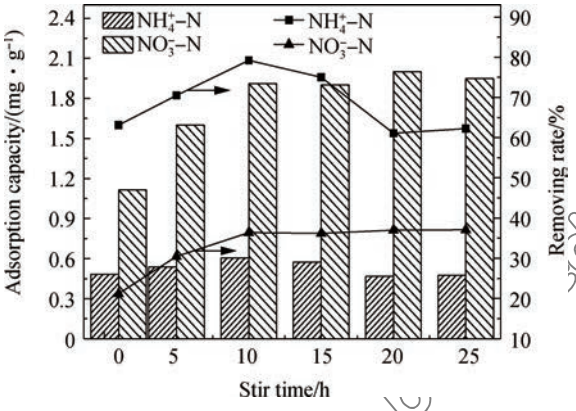


图 3　振荡时间对壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒吸附 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 效果的影响

Fig. 3　Effect of stir time on adsorption of NH_4^+-N and NO_3^--N by preparation of chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

2.1.4　振荡温度对吸附效果的影响

图 4 为振荡温度对壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒吸附 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 效果的影响。可知，随着振荡温度的升高，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除率和吸附量呈逐渐增大趋势。当振荡温度从 5℃升高到 30℃时，NH_4^+-N 的去除率从 41.23%提高到 81.60%，吸附量从 0.316 mg/g 增加到 0.636 mg/g；NO_3^--N 的去除率从 15%提高到 40.28%，吸附量从 0.788 mg/g 增加到 1.952 mg/g。当振荡温度继续升高至 50℃时，NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除效果相对于 30℃时略有增加，变化效果不明显。因此确定最佳振荡温度为 30℃。

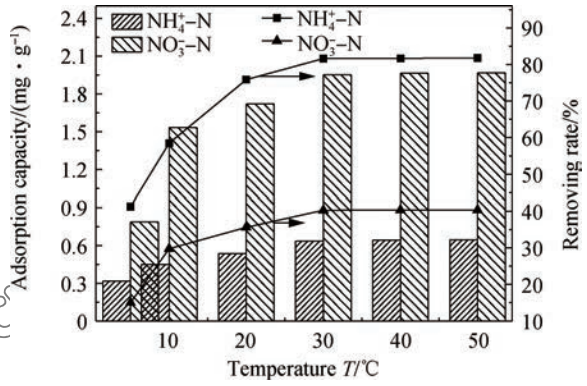


图 4　振荡温度对壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒吸附 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 效果的影响

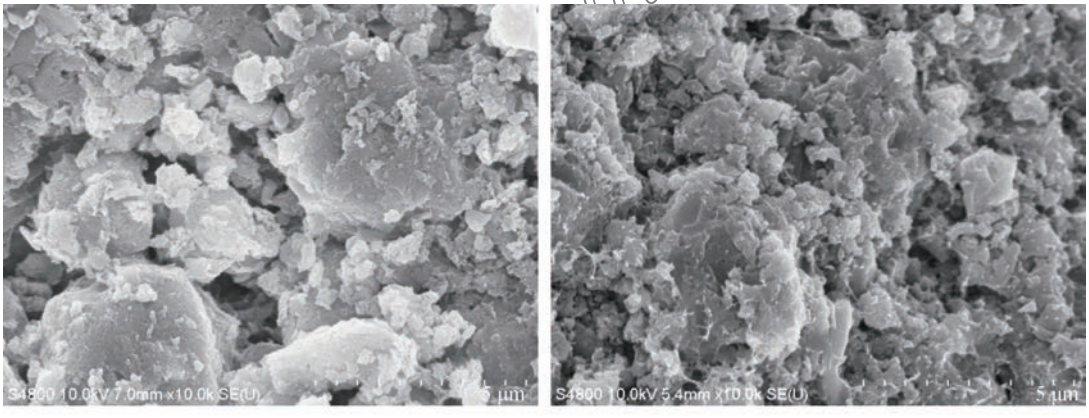
Fig. 4　Effect of stir temperature on adsorption of NH_4^+-N and NO_3^--N by preparation of chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

2.2　壳聚糖/沸石分子筛的微观形貌

图 5 为沸石分子筛和壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的 SEM 图像。由图 5(a)可知，沸石分子筛表面呈鳞片状，棱角分明，有一定数量孔洞，孔径较大，表面部分区域光滑。由图 5(b)可知，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒表面鳞片状结构消失，孔径变小，微孔数量增多，表面粗糙不平整，呈现较多凸起特征。由于在制备过程中壳聚糖负载于沸石分子筛的表面及孔洞中，使原有平滑表面形成更多凹凸结构，并填充较大孔洞使微孔数量增多，这种结构更有利于 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的附着。

2.3　壳聚糖/沸石分子筛的比表面积

表 2 为沸石分子筛与壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒 BET 比表面积测试分析结果。可知，壳聚糖/沸石分子筛吸附颗粒的 BET 比表面积



(a) Zeolite molecular sieve　　(b) Chitosan/zeolite molecular sieve

图 5　沸石分子筛和壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的 SEM 图像

Fig. 5　SEM images of zeolite molecular sieve and chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

http://fhcl.buaa.edu.cn

(391.52 m^2/g)大于沸石分子筛的 BET 比表面积(322.78 m^2/g)，说明经过壳聚糖改性后，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的比表面积提高。但壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的孔容积和孔径均出现一定程度的下降，原因是壳聚糖负载于沸石分子筛的孔道中，填充了沸石分子筛的部分孔道。

表 2　沸石分子筛和壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒比表面积

Table 2　Specific surface area of zeolite molecular sieve and chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

Sample	BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore diameter/nm
Zeolite molecular sieve	322.78	0.140	2.55
Chitosan/zeolite molecular sieve	391.52	0.098	2.16

2.4　壳聚糖/沸石分子筛的结构

图 6 为沸石分子筛与壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的红外光图谱。可知，沸石分子筛和壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的红外光谱中均出现了 O—H 伸缩振动带，但 O—H 振动带位置不同，在沸石分子筛中，3 540～3 430 cm^{-1} 处为硅铝酸盐 Si—OH 和 Al—OH 中 O—H 的伸缩振动带，而在壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒中，3 580～3 410 cm^{-1} 处还包括壳聚糖分子链上 O—H 振动带[19]。975 cm^{-1} 处为—XO_4 伸缩振动带，462 cm^{-1} 处为 O—X—O 变形振动带(X 为 Si 或 Al)，壳聚糖/沸石分子筛的—XO_4 振动带和 O—X—O 振动带与沸石分子筛保持一致，表明壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒仍保持 Si—O、Al—O 为骨架的四面体结构。1 645 cm^{-1} 处为酰胺 I(N—H)吸收峰，1 590 cm^{-1} 处为—NH_2 吸收峰[20]，1 470 cm^{-1} 处为—CH_3 变形振动带，酰胺 I 吸收峰、—NH_2 吸收峰和—CH_3 振动带的出现，说明壳聚糖成功负载于沸石分子筛中。

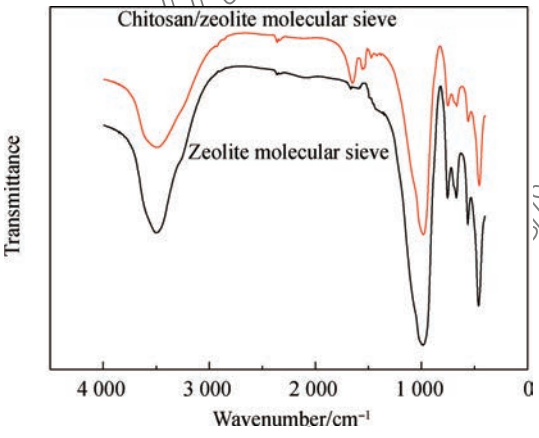


图 6　沸石分子筛和壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的红外光图谱

Fig. 6　FTIR spectra of zeolite molecular sieve and chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

2.5　壳聚糖/沸石分子筛的表面结合状态

图 7 为沸石分子筛和壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的 XPS 全谱。可知，沸石分子筛和壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的全谱中均包括波峰为 75 eV 左右的 Al2p 谱、100 eV 左右的 Si2p 谱、300 eV 左右的 C1s 谱和 530 eV 左右的 O1s 谱。而壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒(7(b))在结合能 400 eV 左右处，比沸石分子筛(7(a))增加了 N1s 的特征峰，表明 N 元素或含 N 基团已经负载于沸石分子筛中，由于只有壳聚糖分子结构中的乙酰氨基(—NHCO)和氨基(—NH_2)中含 N 元素，因此

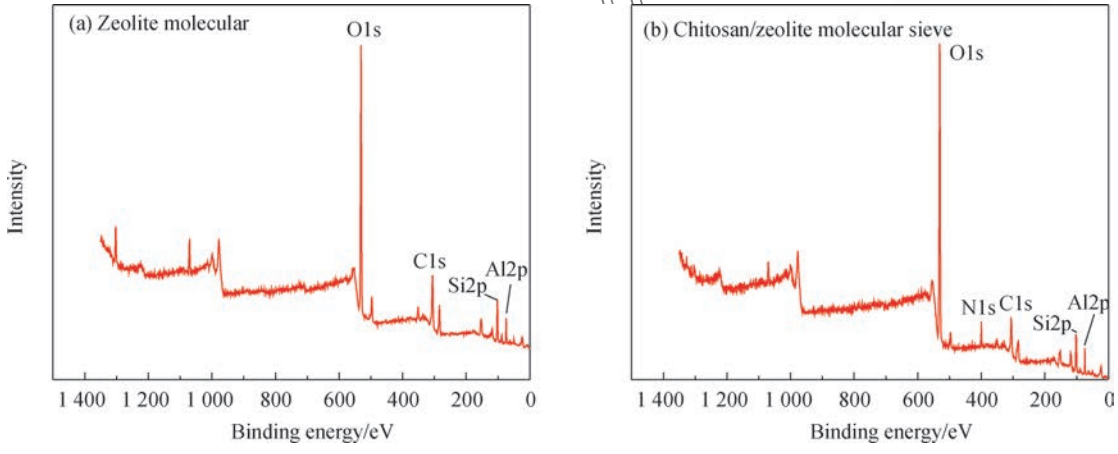


图 7　沸石分子筛和壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的 XPS 全谱

Fig. 7　XPS spectra of zeolite molecular sieve and chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

说明壳聚糖已成功负载于沸石分子筛中，同时也验证了 FTIR 分析结果中壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒出现了酰胺 I 吸收峰和—NH_2 吸收峰。

元素的结合能与其有效原子的电荷息息相关，通过 O1s 的结合能可以识别 O 原子存在的不同状态[21]。图 8 为沸石分子筛和壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的 O1s XPS 图谱。可知，壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒(8(b))中 O1s 的结合能(531.5 eV)比沸石分子筛(8(a))中 O1s 的结合能(531.3 eV)升高了 0.2 eV。O1s 结合能的升高表明 O 原子周围电子云密度降低，同时说明壳聚糖分子结构中的含 O 官能团与沸石分子筛中心 O 元素结合[22]；另一方面，当沸石分子筛 X—O—X(X 为 Si 或 Al)中 O 原子与壳聚糖分子结构中 O—H 通过氢键结合时，O 原子的结合能也会升高，因此推测 O 元素在沸石分子筛连接壳聚糖的过程中起主要作用。同时验证了 FTIR 分析结果中 O—H 伸缩振动带位置的改变。

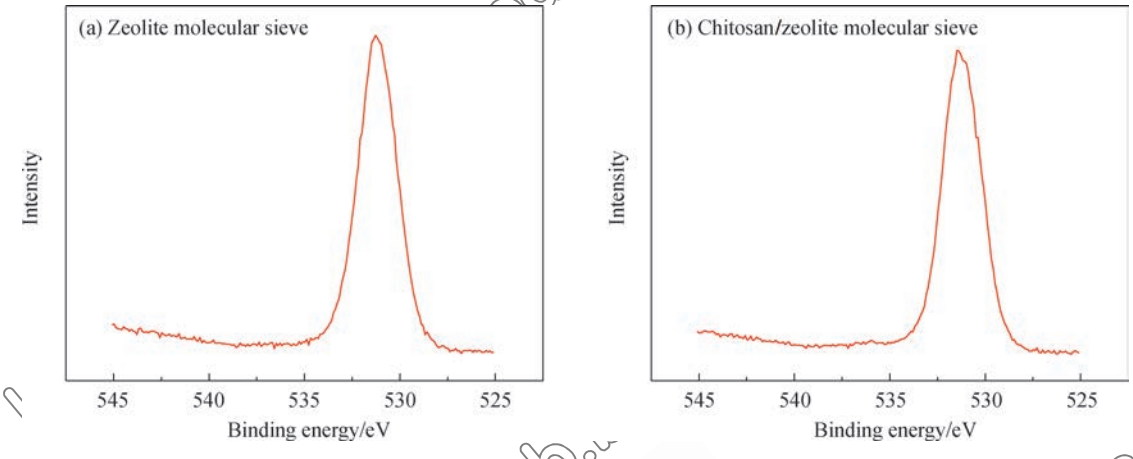


图 8　沸石分子筛和壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的 O1s XPS 图谱

Fig. 8　O1s XPS spectra of zeolite molecular sieve and chitosan/zeolite molecular sieve composite adsorbed particles

2.6　壳聚糖/沸石分子筛的分子式

根据壳聚糖和沸石分子筛的分子式，并通过 FTIR、XPS 全谱分析和 O1s 结合能变化的研究，推测壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的分子结构式如图 9 所示。O 元素在壳聚糖与沸石分子筛的连接中起主要作用，即沸石分子筛 X—O—X 中的 O 元素与壳聚糖分子结构中的羟基(O—H)通过氢键相连，从而构成壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒。

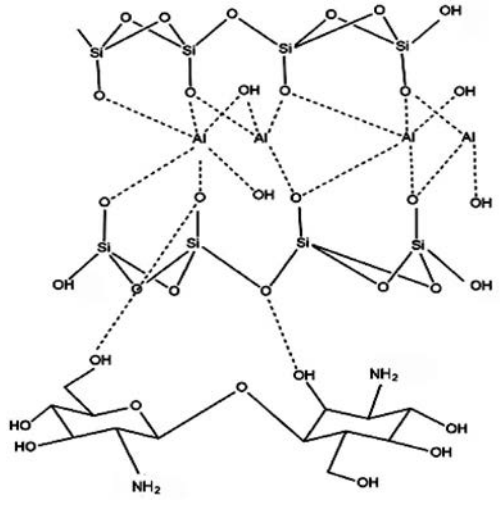


图 9　壳聚糖/沸石分子筛分子结构式

Fig. 9　Molecular structure of chitosan/zeolite molecular sieve

3　结　论

(1) 壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的最佳制备条件为：乙酸浓度为 4%，壳聚糖浓度为 7 g/L，振荡时间为 10 h，振荡温度为 30℃。在最佳制备条件下制得的壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的吸附量分别为 0.636 mg/g 和 1.952 mg/g，去除率分别为 81.60%和 40.28%。

(2) 壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的特性表现为表面微孔结构较多，比表面积较大，结构中出现壳聚糖的特征官能团—NH_2 与—CH_3；壳聚糖分子结构中羟基(O—H)与沸石分子筛 X—O—X 中 O 元素通过氢键进行连接，形成具有同时去除 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的多功能壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒。

(3) 壳聚糖/沸石分子筛复合吸附颗粒的制备过程简单，操作方便，能够达到同时对 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的去除效果，可作为滤料用于北方地区地下水源净水厂过滤工艺的提标改造。

http://fhclxb.buaa.edu.cn

参考文献：

[1] 马洪斌，李晓欣，胡春胜. 中国地下水硝态氮污染现状研究[J]. 土壤通报，2012，43(6)：1532-1536.
MA H B，LI X X，HU C S. Status of nitrate nitrogen contamination of groundwater in China[J]. Chinese Journal Soil Science，2012，43(6)：1532-1536 (in Chinese).

[2] 崔海. 受高浓度铁锰氨氮污染的地下水治理研究[J]. 应用能源技术，2016(1)：1-3.
CUI H. The research on management of high contation of Fe-Mn and NH_3-N in the underground water[J]. Applied Energy Technology，2016(1)：1-3 (in Chinese).

[3] 中华人民共和国环境保护部. 2016 中国环境状况公报[R]. 2017-5-30.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. China environmental status bulletin 2016[R]. 2017-5-30 (in Chinese).

[4] 孙美乔，部玉楠，傅金祥，等. 改性壳聚糖强化混凝处理低温氨氮污染水源水研究[J]. 给水排水，2017，43(7)：67-71.
SUN M Q，GAO Y N，FU J X，et al. Treatment of low temperature，ammonia nitrogen contaminated water by enhanced coagulation with modified chitosan[J]. Water & Wastewater Engineering，2017，43(7)：67-71 (in Chinese).

[5] 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准：GB 5749—2006[S]. 北京：中国标准出版社，2007.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Quality standards for drinking water quality：GB 5749—2006[S]. Beijing：China Standards Press，2007 (in Chinese).

[6] 金赞芳，李文腾，潘志彦，等. 地下水硝酸盐去除方法[J]. 水处理技术，2006，32(8)：34-37.
JIN Z F，LI W T，PAN Z Y，et al. Methods for nitrate removal from underground water[J]. Technology of Water Treatment，2006，32(8)：34-37 (in Chinese).

[7] BOND T，HUANG J，TEMPLETON M R，et al. Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water：A review[J]. Water Research，2011，45(15)：4341-4354.

[8] BHATNAGAR A，SILLANPÄÄ M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater：A short review[J]. Advances in Colloid & Interface Science，2009，152(1-2)：26-38.

[9] 程爱华，冯利凡，刘艳妮，等. 印迹改性磁性交联壳聚糖的表征及吸附性能[J]. 复合材料学报，2014，31(4)：1112-1116.
CHENG A H，FENG L F，LIU Y N，et al. Characterization and adsorption performance of imprinting modified magnetic crosslinking chitosan[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2014，31(4)：1112-1116 (in Chinese).

[10] BRATSKAYA S Y，AZAROVA Y A，MATOCHKINA E G，et al. N-(2-(2-pyridyl) ethyl) chitosan：Synthesis，characterization and sorption properties[J]. Carbohydrate Polymers，2012，87(1)：869-875.

[11] TEIMOURI A，GHANAVATINASAB S，HABIBOLLAHI S，et al. Synthesis and characterization of a chitosan/montmorillonite/ZrO_2 nanocomposite and its application as an adsorbent for removal of fluoride[J]. RSC Advances，2014，5(9)：6771-6781.

[12] WANG J，CHEN C. Chitosan-based biosorbents：Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides[J]. Bioresource Technology，2014，160(5)：129-141.

[13] LI S，YUAN Z，GONG W，et al. The mechanism study of trace Cr(Ⅵ) removal from water using Fe^0 nanorods modified with chitosan in porous anodic alumina[J]. Applied Surface Science，2015，328：606-613.

[14] WANG J，XU W，CHEN L，et al. Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water[J]. Chemical Engineering Journal，2014，251：25-34.

[15] ARORA M，EDDY N K，MUMFORD K A，et al. Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions[J]. Cold Regions Science & Technology，2010，62(2-3)：92-97.

[16] 张世春，王恩文，雷绍民，等. 沸石分子筛在大气与水污染治理应用的研究进展[J]. 无机盐工业，2014，46(11)：9-12.
ZHANG S C，WANG E W，LEI S M，et al. Application research progress of zeolite molecular sieve in air and water pollution control[J]. Inorganic Chemicals Industry，2014，46(11)：9-12 (in Chinese).

[17] 郭培英. 分子筛的特性及应用探究[J]. 内蒙古石油化工，2012(14)：48-49.
GUO P Y. Characteristics of molecular sieves and their applications[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry，2012(14)：48-49 (in Chinese).

[18] 李秀秀. 天然沸石与人造沸石吸附处理微污染水中镉的试验研究[D]. 郑州：华北水利水电大学，2016.
LI X X. Experimental study on removal of cadmium from mivro polluted water by natural zeolite and artificial zeolite[D]. Zhengzhou：North China University of Water Resources and Electric Power，2016 (in Chinese).

[19] 朱振亚，王磊，姜家良，等. 纳米 SiO_2-氧化石墨烯/聚偏氟乙烯杂化膜的制备及特性[J]. 复合材料学报，2018，35(4)：785-792.
ZHU Z Y，WANG L，JIANG J L，et al. Preparation and properties of nano SiO_2-GO/polyvinylidene fluoride hybrid membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(4)：785-792 (in Chinese).

[20] 薛明，周大利，曹巨辉，等. 壳聚糖/磷灰石-硅灰石复合多孔支架材料的制备与性能[J]. 复合材料学报，2009，26(3)：127-132.
XUE M，ZHOU D L，CAO J H，et al. Preparation and properties of the CS/AW composite as porous scaffold material[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2009，26(3)：127-132 (in Chinese).

[21] HU Q，CHEN N，FENG C，et al. Nitrate removal from aqueous solution using granular chitosan-Fe(III)-Al(III) complex：Kinetic，isotherm and regeneration studies[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers，2016，63：216-225.

[22] TEIMOURI A，NASAB S G，VAHDATPOOR N，et al. Chitosan/zeolite Y/nano ZrO_2 nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules，2016，93(Part A)：254-266.

http://fhclxb.buaa.edu.cn