

引用格式:张大勇,鲍新华,杜尚海,等. 氨氮在含水层介质中的吸附影响因素分析[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(13): 175—179

Zhang Dayong, Bao Xinhua, Du Shanghai, et al. Analysis of factors affecting of ammonia adsorption in aquifer media[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(13): 175—179

环境科学、安全科学

氨氮在含水层介质中的吸附影响因素分析

张大勇¹ 鲍新华¹ 杜尚海^{2*} 马丹¹ 庄驹耕¹

(吉林大学环境与资源学院¹, 水资源与环境研究所², 长春 130026)

摘要 以沈阳市黄家水源地不同层位的含水层介质为研究对象,研究了含水层介质埋深、温度、pH 等对氨氮吸附特性的影响。结果表明,含水层介质埋深对氨氮的吸附影响实质是含水层介质粒度大小的影响,含水层介质粒度越大,对氨氮的吸附能力越小。含水层介质对氨氮的吸附过程是一个放热反应,温度越高,含水层介质对氨氮的吸附能力越小。pH 对氨氮吸附能力的影响可能与 H^+ 对 NH_4^+ 的竞争吸附和 NH_4^+ 的水解等有关,使含水层介质对氨氮的吸附能力随 pH 的升高而增强。

关键词 含水层介质 氨氮 吸附 温度 pH

中图分类号 X523; **文献标志码** B

随着人们对地下水开采量的不断增加和环境污染的加剧,地下水的污染问题也日趋严重。中国 640 个城市中有 70% 以上的城市水污染严重,地下水污染物中的氨氮污染更是在全国范围内都普遍存在^[1];这与农业的不断发展、化肥和农药的大量使用有很大关系^[2]。地下水的更新相对来说比较缓慢,所以一旦遭受污染将很难恢复和治理,处理好氨氮污染和地下水水质之间的关系是所面临的一个十分严峻的挑战^[3]。

虽然目前存在大量关于氨氮吸附解析的试验研究^[4-8],但是它们大多都集中在表层土壤或包气带土壤对氨氮的吸附特征研究^[9-13],很少有涉及深层位的含水层介质对氨氮的吸附特征研究以及不同层位的含水层介质对氨氮吸附特性的差异性;所以本次试验以不同层位的含水层介质为研究对象,研究含水层介质埋深、温度、pH 等对氨氮吸附特性的影响,为氨氮在地下含水层中迁移转化规律的研究提供技术参数,从而为其污染地下水的修复技术的研发提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 主要试验仪器

高压蒸汽灭菌锅 (LS-75LJ), 电子天平 (FA2004), 数字酸度计 (PHS-25), 高温箱式电炉

控制箱 (BOXUM), 电热炉 (SHA-C), 数显恒温振荡培养箱 (THZ-C), 台式低速大容量离心机 (L550), 紫外分光光度计 (UV-2000)。

1.2 试验材料

试验所采用的土壤是取自该研究区不同深度的含水层介质,将含水层介质根据埋藏深度划分为五个不同的土层,分别为 4~6 m、6~8 m、10~20 m、20~30 m 和 30~40 m 的土层;其中 4~6 m 和 6~8 m 的土层划分较细,每 0.5 m 一取样,所以 4~6 m 和 6~8 m 的土样由该土层之间的土样等量配比而成;其中 4~6 m 的土样主要为细砂,6~8 m 的土样主要为中粗砂,10~20 m 的土样主要为粗砂;20~30 m 的土样主要为砂砾层,30~40 m 的土样主要为粗砂含砾。土样经高压蒸汽灭菌备用。

1.3 试验试剂

氯化铵 (NH_4Cl)、氢氧化钠 ($NaOH$)、碘化钾 (KI)、碘化汞 (HgI_2)、酒石酸钾钠 ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)、浓硝酸 (HNO_3)、盐酸 (HCl) 等,以上试剂均为分析纯,试验所用水为去离子的超纯水。

1.4 氨氮浓度的测定方法

氨氮浓度的测定采用“纳氏试剂分光光度法”,利用分光光度计在 420 nm 的波长下测量样品的吸光度,然后用空白样品校准,计算得出样品中氨氮的浓度。

1.5 试验方法

1.5.1 预试验确定氨氮吸附平衡时间的试验方法

称取 4~6 m、6~8 m、10~20 m、20~30 m 和 30~40 m 的含水层介质 2.5 g 各 11 份,各取 10 份

2017 年 10 月 27 日收到 国家自然科学基金(41502223)资助
第一作者简介:张大勇(1993—),男,硕士研究生。研究方向:地下水
资源评价与管理。E-mail:1130062865@qq.com。

* 通信作者简介:杜尚海(1986—),男,副教授。研究方向:地下水
资源评价与管理。E-mail:dushanghai@jlu.edu.cn。

分别加入编号为 $A_1 \sim A_{10}$ 、 $A_{11} \sim A_{20}$ 、 $A_{21} \sim A_{30}$ 、 $A_{31} \sim A_{40}$ 和 $A_{41} \sim A_{50}$ 的 100 mL 离心管中,加入 50 mL 浓度为 5 mg/L 的氯化铵标准溶液。另外 5 个土样加入 50 mL 超纯水作为空白对照。将试验组和对照组的离心管放入恒温振荡培养箱中,设置温度为 20 ℃,转速为 120 r/min,不同的含水层介质在 5 min、10 min、15 min、25 min、40 min、60 min、90 min、120 min、180 min 和 240 min 时各取出一个样品;同时对空白对照进行取样,将取出的水样进行离心、抽滤,然后测量其吸光度,根据吸光度求出各组水样的氨氮吸附量,然后绘制各土层的吸附动力学曲线。

1.5.2 含水层介质埋深对氨氮吸附影响的试验方法

称取 4~6 m 的含水层介质 2.5 g 8 份,分别加入编号为 $B_1 \sim B_8$ 的 100 mL 离心管中,在 $B_2 \sim B_8$ 离心管中依次加入浓度为 1 mg/L、3 mg/L、5 mg/L、7 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L 的氯化铵标准溶液 50 mL。在 B_1 离心管中加入 50 mL 超纯水作为空白对照,将溶液的 pH 分别调为 5.0,然后将调好 pH 的离心管放入恒温振荡培养箱中;设置为 20 ℃,转速为 120 r/min,振荡 2 h 后将水样进行离心、抽滤,然后测量其吸光度,根据吸光度求出各组水样的氨氮吸附量,6~8 m、10~20 m、20~30 m 和 30~40 m 的含水层介质在相同条件下做平行试验,然后绘制出 20 ℃ 下, pH 为 5.0 时各个含水层介质的吸附等温线。

1.5.3 温度对氨氮吸附影响的试验方法

称取 4~6 m 的含水层介质 2.5 g 24 份,分别加入编号为 $C_1 \sim C_8$ 、 $D_1 \sim D_8$ 和 $E_1 \sim E_8$ 的 3 组 100 mL 离心管中,在 3 组的 2~8 号离心管中依次加入浓度为 1 mg/L、3 mg/L、5 mg/L、7 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L 的氯化铵标准溶液 50 mL。在 3 个 1 号离心管中加入 50 mL 超纯水作为空白对照,将试验组和对照组溶液的 pH 控制在 5.0;然后将调好 pH 的离心管放入恒温振荡培养箱中,3 组离心管的振荡温度分别设置为 15 ℃、20 ℃ 和 25 ℃,转速为 120 r/min,振荡 2 h 后将水样进行离心、抽滤,然后测量其吸光度;根据吸光度求出各组水样的氨氮吸附量,然后绘制出 15 ℃、20 ℃ 和 25 ℃ 下 4~6 m 含水层介质的吸附等温线。然后取 10~20 m 和 30~40 m 的含水层介质在相同条件下做平行试验,同样做出对应的吸附等温线。

1.5.4 pH 对氨氮吸附影响的试验方法

称取 4~6 m 的含水层介质 2.5 g 24 份,分别加入编号为 $F_1 \sim F_8$ 、 $G_1 \sim G_8$ 和 $H_1 \sim H_8$ 的 3 组 100 mL 离心管中;在 3 组的 2~8 号离心管中依次加入浓度为 1 mg/L、3 mg/L、5 mg/L、7 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L 的氯化铵标准溶液 50 mL。在 3

个 1 号离心管中加入 50 mL 超纯水作为空白对照,将 3 组溶液的 pH 分别调为 5.0、7.0 和 9.0,然后将调好 pH 的离心管放入恒温振荡培养箱中,设置为 20 ℃,转速为 120 r/min,振荡 2 h 后将水样进行离心、抽滤,然后测量其吸光度,根据吸光度求出各组水样的氨氮吸附量,然后绘制出 20 ℃ 下, pH 分别为 5.0、7.0 和 9.0 时 4~6 m 含水层介质的吸附等温线。同样取 10~20 m 和 30~40 m 的含水层介质在相同条件下做平行试验,同样做出对应的吸附等温线。

2 结果与分析

2.1 吸附平衡时间的确定

为了确定氨氮达到吸附平衡的时间,通过预试验得到了 5 个含水层介质的吸附动力学曲线,结果见图 1。

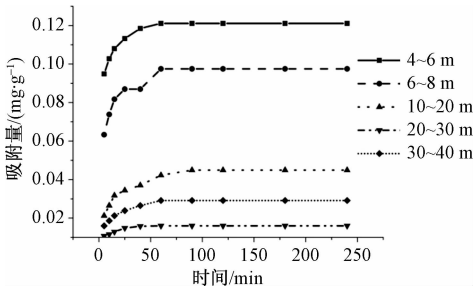


图 1 不同含水层介质的氨氮吸附动力学曲线
Fig. 1 Adsorption kinetics curve of ammonia in different aquifer media

从图 1 可以看出,各含水层介质在初始时刻的吸附能力很强,在 5 min 的第一次测量吸附量时,各含水层介质的吸附量基本已经达到了平衡吸附量的一半左右,随着时间的增加,虽然吸附量仍在不断增加;但吸附速率在不断减小,在 100 min 左右时各含水层介质的吸附量基本不再增加,达到吸附平衡。所以在进行氨氮吸附的影响因素试验时取 120 min 作为吸附平衡的时间可以满足各个含水层介质的要求。

2.2 含水层介质埋深对氨氮吸附的影响

由于所选的含水层介质的埋深跨度较大,所以不同含水层介质对应的含水层系统也可能不同,研究含水层介质埋深对氨氮吸附的影响对于对比不同含水层系统对氨氮吸附的差异性,以及地下水在下渗过程中氨氮吸附的变化量也具有重要意义。Langmuir 方程和 Freundlich 方程是最常用的吸附等温方程,根据实验数据分别做出各含水层介质的 Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线,结果见图 2。同时得到了表 1 所示的各拟合曲线的拟合参数。

由图 2 中的拟合曲线以及表 1 中给出的各拟合曲线的相关系数可以看出 Freundlich 模型和 Langmuir 模型对该地区含水层介质的拟合程度都较好;

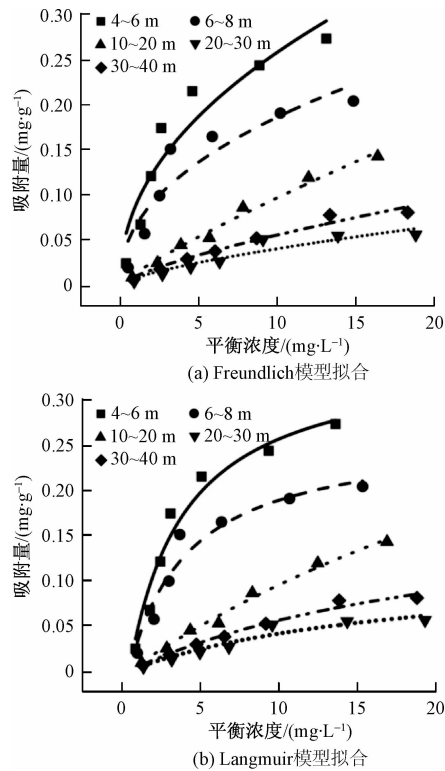


图2 各含水层介质的 Freundlich 吸附等温线
和 langmuir 吸附等温线
Fig. 2 Freundlich adsorption isotherm and Langmuir
adsorption isotherm of aquifer media

表1 各含水层介质的 Freundlich 模型和
Langmuir 模型的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of Freundlich model and Langmuir model of aquifer media						
拟合方程	参数	不同含水层参数值/m				
		4 ~ 6	6 ~ 8	10 ~ 20	20 ~ 30	30 ~ 40
Freundlich 模型	n	0.465	0.450	0.855	0.697	0.740
	K_1	0.089	0.066	0.014	0.008	0.010
	$S = K_1 c^n$	R^2	0.881	0.850	0.984	0.880
Langmuir 模型	S_m	0.354	0.265	0.216	0.084	0.119
	K	0.280	0.264	0.022	0.073	0.079
	$S = \frac{S_m Kc}{1 + Kc}$	R^2	0.957	0.937	0.989	0.982

注: K_1 和 K 为常数; n 为表示该等温吸附线性度的常数; c 为平衡时液相离子浓度,mg/L; S 为平衡时固相表面被吸附离子的浓度,mg/g; S_m 为某组分最大吸附浓度,mg/g。

相比之下 Langmuir 模型的拟合效果要优于 Freundlich 模型;并且由 Langmuir 模型的拟合参数可以直接得出含水层介质在该条件下的饱和吸附量。所以在研究温度和 pH 对氨氮吸附效果的影响时均采用 Langmuir 模型进行拟合。同时由图 2 可以看出各含水层介质对氨氮的吸附能力由大到小依次为 4~6 m、6~8 m、10~20 m、30~40 m 和 20~30 m,这与含水层介质粒度由小到大的顺序相一致,这是因为含水层介质粒度越大,比表面积越小,对氨氮的吸附

能力就越弱,所以由此推测含水层介质对氨氮的吸附可能为单分子层吸附。

2.3 温度对氨氮吸附的影响

由于吸附作用按产生的原因可以分为物理吸附和化学吸附,而一般情况下,物理吸附和化学吸附是同时存在的,既然有化学吸附的存在,必然涉及能量的变化,所以温度的变化也必然会影响到吸附作用的效果。而由于整个含水层介质埋深跨度较大,其中可能包括了变温带、常温带和增温带等不同地带,温度的变化极其复杂,所以温度的变化必然会对氨氮的吸附能力有所影响。根据实验数据绘制出 4~6 m、10~20 m 和 30~40 m 含水层介质在三个不同温度下的 Langmuir 吸附等温线,如图 3 所示。

由图 3 可以看出,各含水层介质在不同温度下的 Langmuir 吸附等温线随温度的变化趋势基本相同,随着温度的升高,吸附等温线开始向右下方倾斜;同时根据表 2 中的饱和吸附量这一拟合参数也

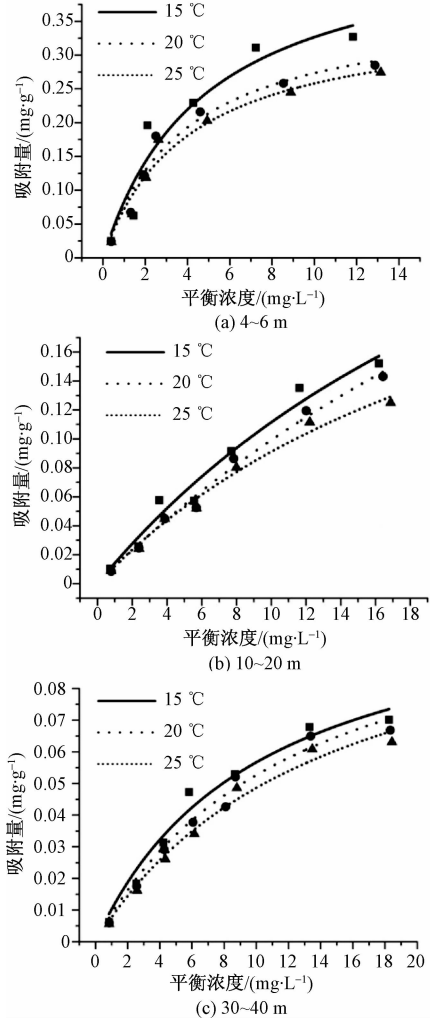


图3 不同含水层介质在不同温度下的 Langmuir 吸附等温线
Fig. 3 Langmuir adsorption isotherms of different
aquifer media at different temperatures

表 2 不同含水层介质在不同温度下的 Langmuir 模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Langmuir model with different aquifer media at different temperatures

温度/℃				15				20				25			
含水层/m	S_m	K	R^2	含水层/m	S_m	K	R^2	含水层/m	S_m	K	R^2	含水层/m	S_m	K	R^2
4~6	0.511	0.178	0.950	4~6	0.354	0.280	0.957	4~6	0.326	0.279	0.886	4~6	0.326	0.279	0.886
10~20	0.238	0.031	0.969	10~20	0.216	0.022	0.989	10~20	0.209	0.038	0.986	10~20	0.209	0.038	0.986
30~40	0.125	0.098	0.972	30~40	0.119	0.079	0.982	30~40	0.117	0.070	0.981	30~40	0.117	0.070	0.981

可以直观地看出,随着温度的升高,各含水层介质的饱和吸附量都有所减少,由此可以说明含水层介质对氨氮的吸附作用为放热反应,温度升高,含水层介质对氨氮的吸附作用减弱。

2.4 pH 对氨氮吸附的影响

考虑 pH 对氨氮吸附的影响实质是考虑 H^+ 浓度对氨氮吸附效果的影响,当 pH 较低时, H^+ 的浓度较大, H^+ 与 NH_4^+ 同属于阳离子, H^+ 会与 NH_4^+ 产生竞争吸附,使含水层介质对 NH_4^+ 的吸附量减小^[14,15];另一方面,当 H^+ 的浓度较大时会抑制 NH_4^+ 的水解,使 NH_4^+ 的浓度增大,使含水层介质对 NH_4^+ 的吸附量增大,所以 pH 对氨氮吸附的影响主要看 H^+ 对于竞争吸附和水解作用的影响大小。根据实验数据绘制出 4~6 m、10~20 m 和 30~40 m 含水层介质在三个不同 pH 下的 Langmuir 吸附等温线,如图 4 所示。

由图 4 可以看出各个含水层介质的吸附等温线随 pH 的变化趋势都基本相同,随着 pH 的升高,吸附等温线开始向左上方倾斜;同时根据表 3 中的饱和吸附量这一拟合参数也可以直观地看出,随着 pH 的升高,含水层介质对氨氮的吸附量增加,并且可以看出在氨氮浓度较低时,pH 对氨氮吸附量的影响较小,随着氨氮浓度的增加,pH 对氨氮吸附量的影响开始增大。这说明了上述分析的影响因素中, H^+ 对于 NH_4^+ 的竞争吸附使氨氮吸附量减少的影响效果要大于 H^+ 对于抑制 NH_4^+ 水解使氨氮吸附量增加的效果,所以随着 pH 的增大, H^+ 的浓度减小,含水层介质对氨氮的吸附量增加。

3 结论

(1) 含水层介质埋深对氨氮吸附能力的影响实际体现的是含水层介质粒度大小对氨氮吸附能力的影响,随着含水层介质粒度的增大,含水层介质对氨氮的吸附能力减小,推测吸附过程为单分子层吸附。

(2) 随着温度的升高,含水层介质对氨氮的吸附能力减小,说明含水层介质对氨氮的吸附过程为放热反应。

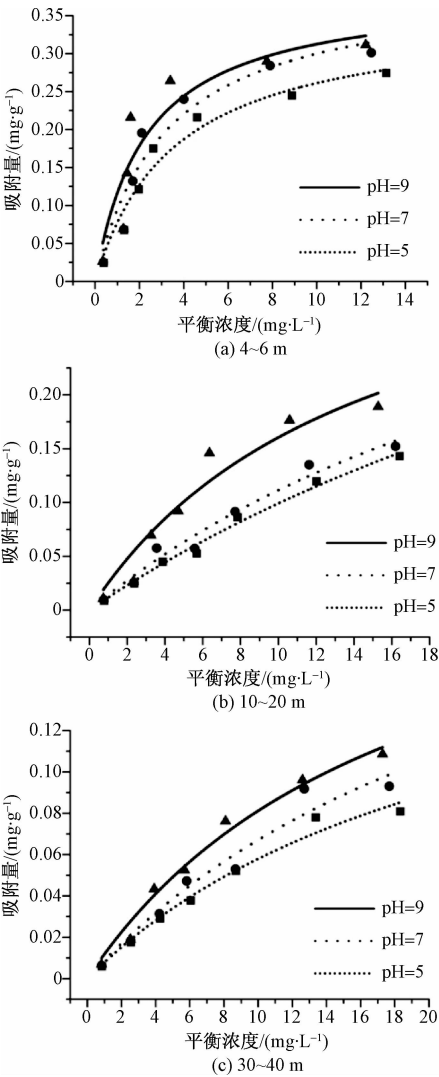


图 4 不同含水层介质在不同 pH 下的 Langmuir 吸附等温线
Fig. 4 Langmuir adsorption isotherms of different aquifer media under different pH

表 3 不同含水层介质在不同 pH 的 Langmuir 模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Langmuir model with different aquifer media in different pH

pH				pH = 5				pH = 7				pH = 9			
含水层/m	S_m	K	R^2	含水层/m	S_m	K	R^2	含水层/m	S_m	K	R^2	含水层/m	S_m	K	R^2
4~6	0.354	0.280	0.957	4~6	0.395	0.316	0.922	4~6	0.425	0.367	0.868	4~6	0.425	0.367	0.868
10~20	0.216	0.022	0.989	10~20	0.238	0.031	0.969	10~20	0.263	0.069	0.928	10~20	0.263	0.069	0.928
30~40	0.196	0.042	0.982	30~40	0.212	0.036	0.955	30~40	0.233	0.053	0.979	30~40	0.233	0.053	0.979

(3)随着 pH 的增加,含水层介质对氨氮的吸附能力增强,但是在氨氮浓度较低时,这个影响效果较小,在氨氮浓度较大时,才有较明显的影响。

参 考 文 献

1 王 媛,盛连喜,李 科,等. 中国水资源现状分析与可持续发展对策研究. 水资源与水工程学报, 2008; 6(19): 10—14
Wang Yuan, Sheng Lianxi, Li Ke, *et al.* Analysis of present situation of water resources and countermeasures for sustainable development in China. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2008; 6(19): 10—14

2 梁秀娟,肖长来,盛洪勋,等. 吉林市地下水中“三氮”迁移转化规律. 吉林大学学报(地球科学版), 2007; 37(2): 335—340
Liang Xiujian, Xiao Changlai, Sheng Hongxun, *et al.* Migration and transformation of ammonia-nitrite-nitrates in groundwater in the city of Jilin. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2007; 37(2): 335—340

3 罗泽娇. 地下水三氮污染的研究进展. 水文地质工程地质, 2002; (4): 65—69
Luo Zejiao. Research progress of ammonia, nitrite and nitrate pollution in groundwater. Hydro Geological Engineering Geology, 2002; (4): 65—69

4 朱雅宁. 氨氮在弱透水层中的渗透迁移规律研究. 长春: 吉林大学, 2011
Zhu Yaning. Study on permeation and migration law of ammonia nitrogen in the aquitard. Changchun: Jilin University, 2011

5 赵 丽,阿丽莉,刘梦杰,等. 氨氮在松散孔隙型热储层中的吸附影响因素研究. 安全与环境学报, 2012; 12(4): 95—98
Zhao Li, A Lili, Liu Mengjie, *et al.* Study on the influential factors of NH_4^+ -N adsorption in the loose-pore geothermal reservoir matrix. Journal of Safety and Environmen, 2012; 12(4): 95—98

6 王秉政,郑西来,胡荣庭,等. 河床沉积物对氨氮的吸附及影响因素研究. 勘察科学技术, 2015; (5): 21—24

Wang Bingzheng, Zheng Xilai, Hu Rongting, *et al.* Studying on ammonia adsorption by riverbed sediments and its influence factors. Site Investigation Science and Technology, 2015; (5): 21—24

7 Li H T, Jiao Y C, Xu M C, *et al.* Thermodynamics aspect of tannin sorption on polymeric adsorbents. Polymer, 2004; 45(1): 181—188

8 Wilcke W, Zech W, Kobza J. PAH-pools in soils along a PAH-deposition gradient. Environ Pollut, 1996; 92(3): 307—313

9 Huang J G, Xu M C, Shi Z Q, *et al.* Synthesis and adsorption property of two polymeric adsorbents with pendent ether bonds. Chinese Chemical Letters, 2003; 14(9): 914—916

10 李 慧. 氨氮在黄土包气带中吸附解吸特征和影响因素探讨. 西安: 长安大学, 2014
Li Hui. The characteristic and influence factors of ammonia-nitrogen adsorption desorption in the loess. Xi'an: Chang'an University, 2014

11 潘 俊,孟 利,董 健,等. 滞洪型平原水库库底沉积物对氮素的吸附规律. 环境工程学报, 2015; 9(8): 3588—3589
Pan Jun, Meng Li, Dong Jian, *et al.* Law of nitrogen adsorption by sediments underneath detention plain reservoir. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015; 9(8): 3588—3589

12 Huang J G, Xu M C, Shi Z Q, *et al.* Synthesis and adsorption property of two polymeric adsorbents with pendent ether bonds. Chinese Chemical Letters, 2003; 14(9): 914—916

13 田 华. 氨氮在滦河三角洲典型包气带介质上的吸附性能研究. 环境工程学报, 2011; 5(3): 507—510
Ammonia-nitrogen adsorption characteristics on to vadose zone soils in Luanhe Delta. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011; 5(3): 507—510

14 Moradi A, Abbaspour K C, Afyuni M. Modelling field-scale cadmium transport below the root zone of sewage sludge amended soil in an arid region in central Iran. J Contam Hydrol, 2005; 79(3—4): 187—206

15 Wang F L, Alva A K. Ammonium adsorption and desorption in sandy soils. Soil Science Society of America Journal, 2000; 64(5): 1669—1674

Analysis of Factors Affecting of Ammonia Adsorption in Aquifer Media

ZHANG Da-yong¹, BAO Xin-hua¹, DU Shang-hai^{2*}, MA Dan¹, ZHUANG Si-geng¹
(College of Environment and Resources¹, Institute of Water Resources and Environment², Jilin University, Changchun 130026, China)

[Abstract] The effect of aquifer media depth, temperature and pH on the adsorption characteristics of ammonia was studied by using aquifer media in different layers of water source in Shenyang city. The results show that the aquifer depth on ammonia adsorption effect is effect of aquifer particle size, aquifer particle size is larger, the adsorption capacity of ammonia is smaller; the adsorption process of aquifer media of ammonia is an exothermic reaction, the higher the temperature, the aquifer media on ammonia adsorption capacity the smaller; pH value may affect the ammonia adsorption capacity of NH_4^+ and H^+ competitive adsorption and hydrolysis of NH_4^+ and so on, the adsorption capacity of aquifer media of ammonia increased with pH value.

[Key words] aquifer media ammonia adsorption temperature pH