

# 人工湖水入渗过程中氨氮的吸附-解吸特征实验

潘俊, 杨乐, 方永荟

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

**摘要** 目的 探讨氨氮在人工湖底沉积物的吸附解吸特征和规律. 方法 选取沈阳市浑南区拟建人工湖现状土壤为研究对象, 通过吸附-解吸动力学及热力学静态和动态模拟实验, 分析氨氮在沉积物中的吸附-解吸过程, 建立吸附-解吸模型. 结果 拟建人工湖包气带土壤对氨氮的吸附-解吸动力学中, 准二级的拟合效果较准一级效果好, 其相关系数均达到 0.99 以上, 在氨氮的吸附-解吸热力学中, 在初始质量浓度为 35~45 mg/L 时, 吸附量呈线性增加, 且增加速度很快, 对氨氮的吸附量在 4h 左右达到平衡, 符合 Freundlich 拟合方程. 结论 通过 3 种吸附-解吸模型对氨氮的吸附-解吸过程拟合发现, Freundlich 模型是描述沉积物对氨氮的吸附-解吸过程的最优模型, 其中参数值 KF 能较好地反映沉积物对氨氮的吸附能力.

**关键词** 人工湖; 沉积物; 氨氮; 吸附解吸; Freundlich 模型

中图分类号 X502

文献标志码 A

## The Characteristic Experiment of Ammonia Nitrogen Adsorption and Desorption during the Infiltration Process of Artificial Lake

PAN Jun, YANG Le, FANG Yonghui

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

**Abstract:** The purpose of the paper is to discuss characteristics and laws of ammonia nitrogen adsorption and desorption in artificial lake. The present soil of the proposed artificial lake in Hunnan District of Shenyang was chosen as the research object. By adsorption-desorption kinetics experimentals and thermodynamic static and dynamic simulation experimentals, analyzed adsorption-desorption process of ammonia nitrogen in sediments, and finally an adsorption-desorption model was established. It can be found in the adsorption-desorption kinetics of ammonia nitrogen in the soil of the proposed artificial lake. The fitting effect of quasi-second order is better than that of pseudo-first order, with the correlation coefficients all reaching above 0.99. In the adsorption-

收稿日期: 2020-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41072190)

作者简介: 潘俊(1962—), 男, 教授, 博士, 主要从事地下水水源热泵方面研究.

desorption thermodynamic experiment of ammonia nitrogen,when the initial mass concentration is 35 ~ 45mg/L,the adsorption increases linearly ,and its growth rate is very fast,The soil adsorption capacity of ammonia nitrogen reaches equilibrium within 4 hours. The result indicated that it is accord with Freundlich adsorption model. By using three adsorption and desorption models to fit the adsorption-desorption process of ammonia nitrogen ,it can be found that the best model to describe adsorption-desorption process of sediment on ammonia nitrogen is Freundlich adsorption model. Its parameter values KF can better reflect the adsorption capacity of sediments for ammonia nitrogen.

**Key words:** : artificial lake; aerated zone soil; ammonia nitrogen; adsorption desorption; Freundlich model

城市人工湖通常指人工挖掘、具有观景用途的景观湖,为城市提供了更为稳定、舒适、可持续的发展环境<sup>[1]</sup>. 人工湖流动性差、封闭性强、生物群落不稳定、容易受到污染,已有研究表明人工湖最主要污染物是氨氮,其中沉积物-水界面氮的吸附-解吸主要体现在对氨氮的吸附-解吸行为上. 沉积物对氨氮的吸附-解吸不仅直接影响到氮素在沉积物-水界面间的物质迁移交换,还间接影响氮的早期成岩过程<sup>[2]</sup>. 因此,研究沉积物对氨氮的吸附-解吸行为和过程对于人工湖对环境的净化作用具有重要意义.

环境因子会使沉积物对氨氮的吸附解吸行为产生影响,如水体温度、pH、水体含盐量、水动力情况、沉积物本身的物理化学特征等<sup>[3-6]</sup>. C. D. Boatman 等<sup>[7]</sup>研究发现,有机质的含量对沉积物对氨氮的吸附解吸产生了很大的影响. J. E. Machin 等<sup>[8]</sup>研究表明,沉积物对氨氮的吸附作用会受到沉积物本身孔隙率的影响. 刘培芳等<sup>[9]</sup>研究发现,不同种类的沉积物中水体的氨氮释放量是不同的. 赵东洋等<sup>[10]</sup>对河段的沉积物进行解吸实验,得出沉积物中的不同组分对吸附-解吸过程中迟滞性指数有很大影响. 臧晔等<sup>[11]</sup>则通过吸附解吸实验,对河段表层沉积物对氨氮吸附解吸行为研究,得出沉积物为“氮源”,且对氨氮的吸附属于不可逆反应. 王露等<sup>[12]</sup>对不同温度条件下氨氮静态吸附实验结果进行分析,探讨了氨氮在砂土中的吸附规律. 潘俊

等<sup>[13]</sup>通过实验得出了库底粉质砂土沉积物对氮素吸附降解性,以及氮素在库底沉积物介质中的迁移与积累规律.

对比国内外学者的研究可以发现,对于氨氮的吸附解吸规律目前仍是以沉积物及黄土砂土为主,缺少氨氮在人工湖底弱透水层研究. 基于此,笔者针对某人工湖弱透水层对于氨氮的吸附解吸规律展开研究. 对拟建人工湖现状土壤中氨氮的吸附/解吸动力学行为进行研究,并从热力学的角度出发,判断氨氮的吸附等温式是否符合传统的吸附等温式,并对氨氮的吸附等温线做出定量描述,为人工湖建成后污染防控提供参考依据.

## 1 样品采集

试验所需的土壤取自于沈阳市浑南区某人工湖包气带,在 2019 年 5 月份进行采样. 将采集后的试样放到聚乙烯袋中,并将其密封贮藏. 将密封贮藏的样品拿到实验室后放到阴凉通风处进行风干,风干后对底泥进行研磨,研磨后的样品经过 200 目筛后进行使用.

## 2 实验

### 2.1 氨氮测定方法

沉积物中氨氮的测定方法采用纳氏试剂比色法,样品用 NaCl 或 KCl 进行提取,  $\text{NH}_4^+$  在碱性作用下与纳氏试剂络合生成黄色的  $\text{HgO} \cdot \text{HgNH}_2\text{I}$  进行比色.

2.2 实验方法

为了研究氨氮在弱透水层迁移转化影响因素,需要对处在人工湖弱透水层中土壤的氨氮进行吸附/解吸动力学实验和吸附热力学实验.

(1)吸附/解吸动力学实验内容. 吸附动力学实验,依次称量研究区内已阴干的人工湖包气带土壤 5 g,放到 50 mL 的离心管中,在离心管中添加质量浓度为10 mg/L的氯化铵溶液 50 mL,在恒温振荡培养箱(转速定为 120 r/min,温度设置为 15 ℃、25 ℃两种温度)中分别振荡 0 h、0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h、3 h、4 h、6 h、8 h、12 h、24 h. 振荡完成后,用纳氏试剂比色法对上清液中的氨氮的含量进行测定,. 吸附量利用前后差值计算土壤对氨氮的吸附量,重复三次,取平均值.

而在研究土壤对氨氮解吸实验的方法是在土壤对氨氮的吸附达到平衡后,弃置上清液倒入 50 ml 的蒸馏水,依次间隔 0.5 h、1 h、2 h、3 h、5 h、7 h、24 h、48 h 后进行取样,测量上清液中氨氮的含量,从而计算出氨氮的解吸量和解吸率.

(2)吸附热力学实验. 确定在不同初始质量浓度的前提下,研究区内的土壤在吸附平衡时,土壤对水体污染物的平衡吸附量及溶液的平衡质量浓度. 根据实验结果推导吸附等温线,拟合吸附等温线方程. 确定研究区内拟建人工湖包气带土壤对氨氮的等温吸附方式.

等温吸附热力学研究:称取 5 g 研究区内风干的粉质黏土放入规格 50 mL 离心管中,注入质量浓度分别为 2 mg/L、2.5 mg/L、4 mg/L、6 mg/L、8 mg/L、10 mg/L、12 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、50 mg/L 的氯化铵溶液 50 mL 到离心管中,放置在恒温振荡培养箱中(转速设置为 120 r/min,温度设置为 25 ℃). 振荡时间设定为 24 h,测定氨氮的含量,计算初始质量浓度与平衡质量浓度的差值,可得土壤对氨氮的吸附量.

而等温解吸实验则是当等温吸附实验完成后,把土壤取出,再把 20 mL 的蒸馏水依次添加到规格为 50 mL 的离心管中,然后将这些离心管再依次放置到恒温振荡培养箱中(转速为 120 r/min,温度分别为 15 ℃、25 ℃),振荡时间定为 24 h. 时间达到 24 h 后,从离心管中移出上清液测量氨氮的质量浓度.

3 结果与讨论

3.1 氨氮的吸附动力学研究

弱透水层土壤对氨氮的吸附动力学曲线如图 1 所示. 由图 1 可以看出,在 1 h 内人工湖包气带土壤对氨氮的吸附快速进行. 4 h 后实验用土样对氨氮的吸附吸附量达到了稳定状态,因此人工湖包气带土壤对氨氮的吸附存在着快吸附和慢吸附两个过程.

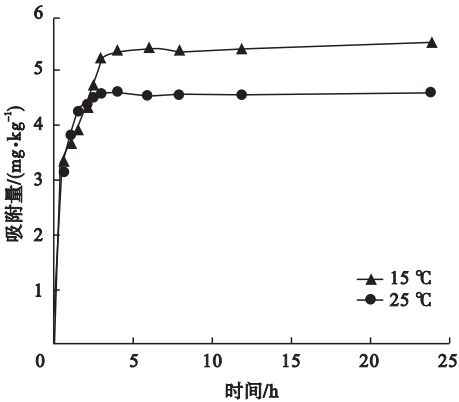


图 1 氨氮吸附曲线

Fig. 1 Ammonia nitrogen adsorption curves

当氨氮的初始质量浓度相同的情况下, 15 ℃下土壤对氨氮的吸附量大于在 25 ℃下土壤对氨氮的吸附量,说明土壤对氨氮的吸附与温度有关.

对吸附动力学数据进行准一级和准二级拟合,拟合方程结果如图 2、图 3 所示. 由图 2、图 3 可知,准二级吸附动力学模型拟合方程结果较好, $R^2$  在 0.999 3~0.999 9. ( $R^2$  表示决定系数,反应因变量的全部变异能通过回归关系被自变量解释的比例, $R^2$  越接近 1

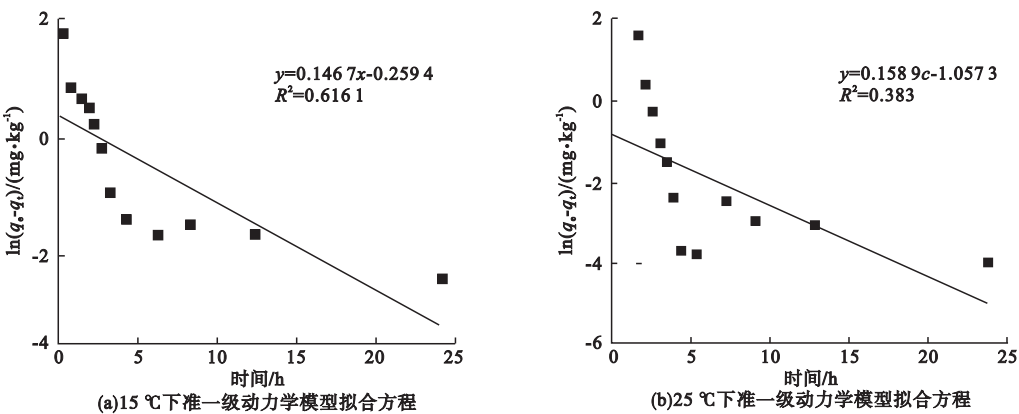


图2 准一级动力学模型拟合方程

Fig. 2 Fitting equation of pseudo-first-order kinetic model

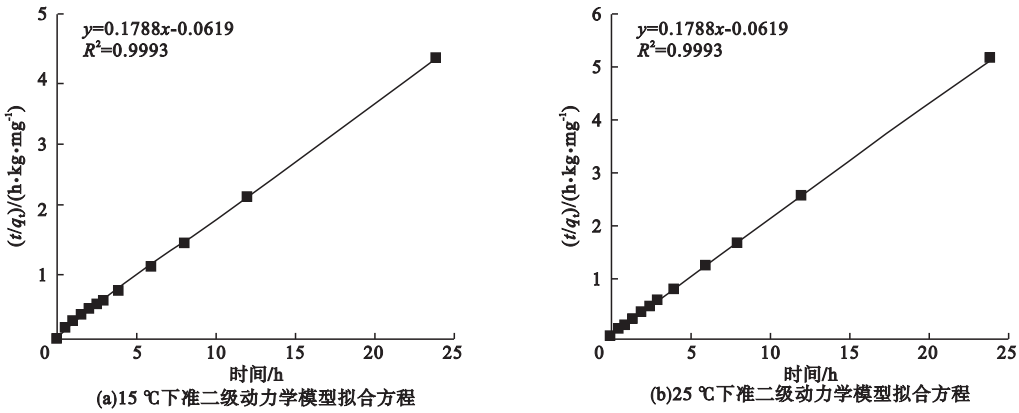


图3 准二级动力学模型拟合方程

Fig. 3 Fitting equation of quasi-second-order kinetic model

说明拟合效果越好。) 准一级吸附动力学模型拟合方程结果较差,研究表明准二级吸附动力学模型可以更准确地反映不同温度下包气带土壤对氨氮的吸附动力学特征.

3.2 氨氮的解吸动力学研究

土壤在不同温度下的解吸率随时间变化曲线如图4所示.从图中可以看出,人工湖包气带土壤对氨氮的解吸进程与包气带吸附氨氮的历程相近,大体上分成两个阶段:第一阶段为快速解吸阶段,第二阶段为慢速解吸阶段.第一阶段解吸量大体呈线性增长,振荡开始后大约7 h,人工湖包气带土壤的解吸量达到平衡解吸量的90%左右.

利用土壤对氨氮的解吸动力学数据进行准一级和准二级解吸动力学拟合,拟合模型如图5、图6所示.

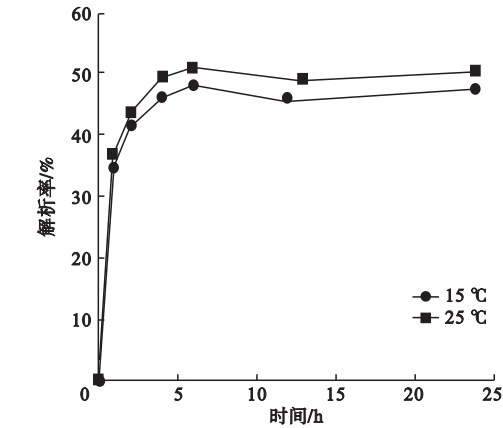


图4 解吸率与时间关系曲线

Fig. 4 Relationships between resolution and time

由图5、图6可以看出,准二级解吸动力学模型的拟合效果较准一级解吸动力学模型的拟合结果好,可以更好地反映研究区内人工湖包气带土壤对氨氮的解吸动力学特征.

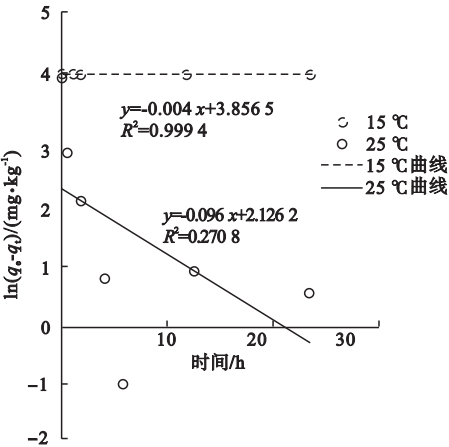


图5 准一级解吸动力学模型

Fig. 5 Quasi-first-order desorption kinetic model

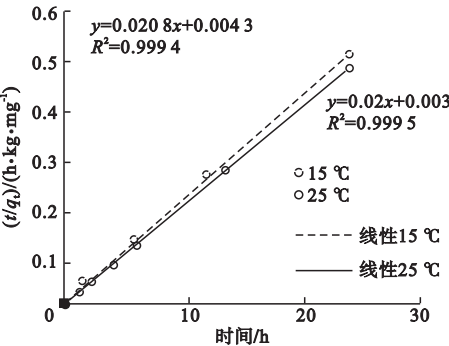


图6 准二级解吸动力学模型

Fig. 6 Quasi-secondary desorption kinetic model

3.3 氨氮的吸附热力学研究

人工湖包气带土壤对氨氮的等温吸附曲线如图7所示. 由图7分析可知,随着平衡质量浓度的增加,人工湖包气带的土壤对氨氮的吸附量升高,当平衡质量浓度在35~45 mg/L时,吸附量呈线性增加,且增加速度很快.

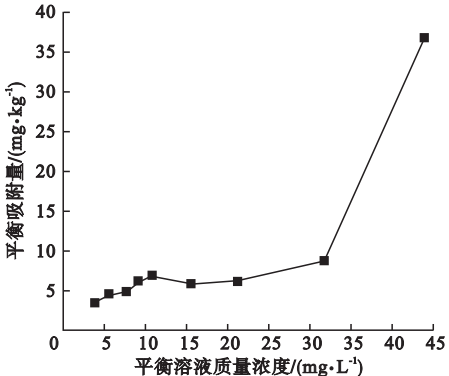


图7 土壤对氨氮吸附等温线

Fig. 7 Ammonia nitrogen isotherm of the soil

采用 Hengry 吸附模型、Freundlich 吸附模型、Langmiur 吸附模型对实验数据进行拟合,结果如图8~图10所示.

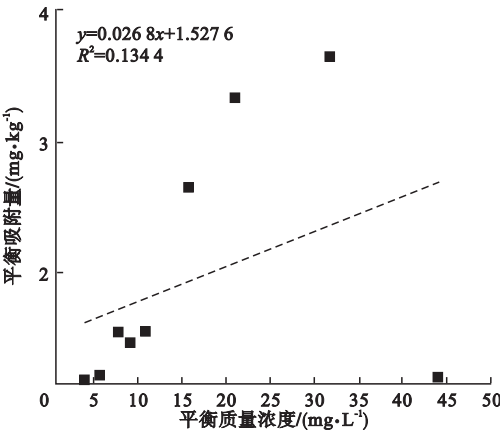


图8 Langmuir 吸附模型

Fig. 8 Langmuir adsorption model

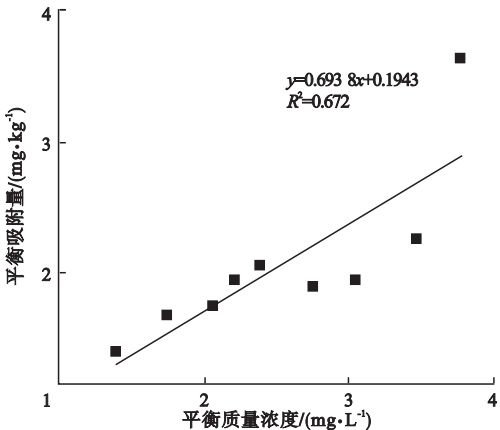


图9 Freundlich 吸附模型

Fig. 9 Freundlich adsorption model

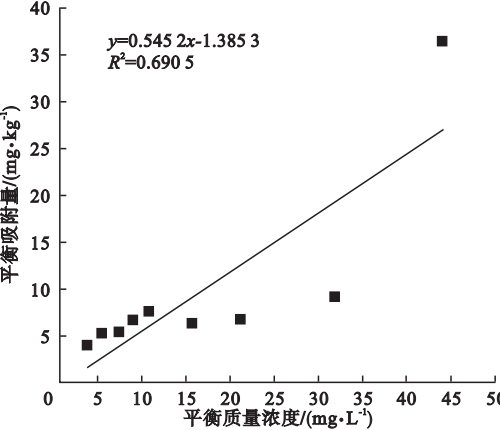


图10 Hengry 吸附模型

Fig. 10 Hengry adsorption model

由图中拟合结果可知,研究区内人工湖包气带土壤对氨氮平衡吸附量与平衡质量浓度呈非线性关系. Freundlich 吸附模型和 Hengry 吸附模型可以对 25℃ 时弱透水层土壤对氨氮的等温吸附曲线进行很好的拟合,分析原因是由于土壤对溶质的吸附是一个极其复杂的过程,不止受到溶质浓度的影响,还会受到化学物理生物方面等因素影响. 而 Langmiur 吸附模型对弱透水层土壤不能很好地拟合,说明在弱透水层土壤对氨氮的吸附过程中不存在物理吸附这一单一的吸附. 弱透水层土壤主要是粉质黏土,粉质黏土的成分复杂,在其对氨氮的吸附过程中,除了物理吸附之外还存在非线性的表面吸附作用等. 而由于非线性的表面吸附作用,会使弱透水层土壤对氨氮的吸附位点的分布是不均匀的. 它们之间相互独立,互不影响<sup>[14-15]</sup>.

3.4 氨氮的解吸热力学研究

弱透水层土壤对氨氮的解吸等温线如图 11 所示. 由图可知,研究区内解吸等温线呈非线性变化. 由图 7 中包气带土壤对氨氮的等温吸附曲线可以发现,氨氮的吸附量随着氨氮的初始质量浓度的增大而增大. 而由图 11 可以发现,土壤的解吸量初期会随着平衡质量浓度增大而增大,但平衡质量浓度大于300 mg/L 时,解吸量反而会出现减少的情况<sup>[16]</sup>.

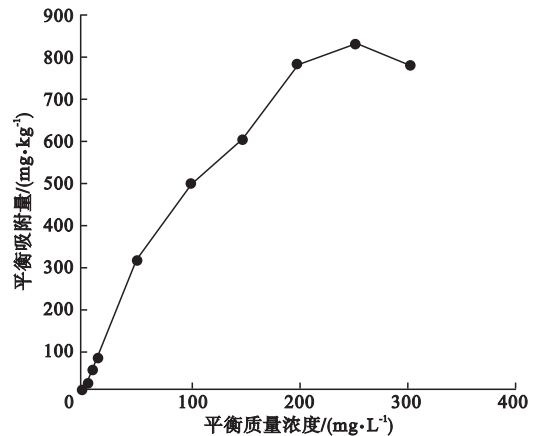


图 11 解吸等温线

Fig. 11 Desorption isotherm

采用 Hengry 吸附模型、Freundlich 吸附模型及 Langmuir 吸附模型对实验数据进行拟合,结果如图 12 ~ 图 14 所示.

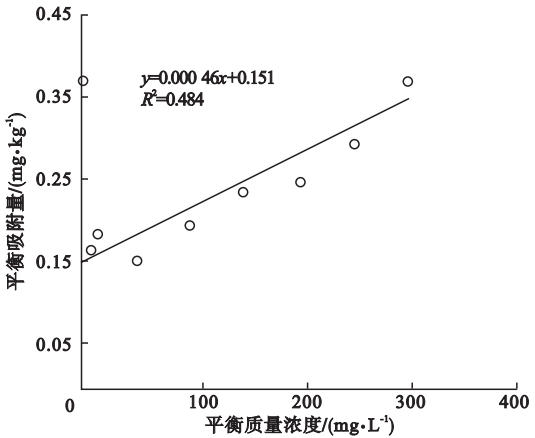


图 12 Langmuir 吸附模型

Fig. 12 Langmuir adsorption model

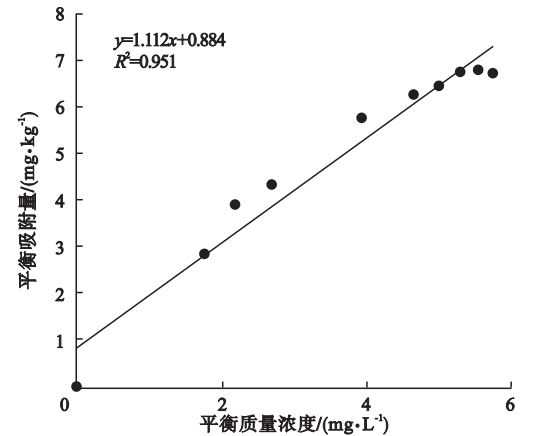


图 13 Freundlich 吸附模型

Fig. 13 Freundlich adsorption model

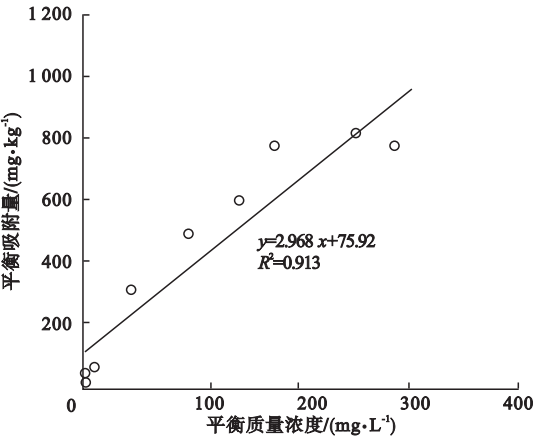


图 14 Hengry 吸附模型

Fig. 14 Hengry adsorption model



由图可知, Freundlich 吸附模型对平衡质量浓度和解吸量的拟合效果最好. 可以满足人工湖包气带土壤对氨氮解吸的平衡吸附量和平衡浓度关系的拟合.

## 4 结 论

(1) 浑南区人工湖包气带土壤对氨氮的吸附-解吸动力学方程中, 准二级的拟合效果较准一级效果好. 随着温度的升高, 人工湖包气带土壤对氨氮的吸附量减小.

(2) 通过3种吸附-解吸模型对氨氮的吸附-解吸过程拟合后发现, 拟建人工湖土壤对氨氮的吸附-解吸热力学比较符合 Freundlich 拟合方程, 其相关系数均高于 Langmuir 模型、Freundlich 模型, 是描述沉积物对氨氮的吸附-解吸过程的最优模型.

## 参考文献

- [1] 刘艳侠, 张翠英, 胡兆祥. 城市人工湖的生态功能及水质保持[J]. 中国资源综合利用, 2014, 32(6): 38-41.  
(LIU Yanxia, ZHANG Cuiying, HU Zhaoxiang. Ecological function and water quality preservation of urban artificial lakes[J]. China resources comprehensive utilization, 2014, 32(6): 38-41.)
- [2] UNDERHILL S E, PROSSER J I. Surface attachment of nitrifying bacteria and their inhibition by potassium ethylxanthate [J]. Microbial ecology, 1987, 14: 129-139.
- [3] SITAULA B K, SITAULA J B, AAKRA A, et al. Nitrification and methane oxidation in forest soil: Acid deposition, nitrogen in-put and plant effects[J]. Water, air and soil pollution, 2001, 130(1/4): 1061-1066.
- [4] QAFOK U, NIKOLLA P, MALCOLM E. Anion transport in columns of variable charge subsoils; nitrate and lorida [J]. Journal of environmental quality, 2000, 29(2): 484-493.
- [5] RASIAH V, ARMOUR J D, MENZIES N W, et al. Impact of preexisting soleplate on retention of imported chloride and nitrate in variable charge soil profiles [J]. Journal of environmental quality, 2004, 123(3/4): 205-218.
- [6] DONTAOV A, KATERINA M, NORT L, et al. Calcium and magnesium effects on ammonia adsorption by soil clays [J]. Soil science society of America journal, 2005, 69(4): 1225-1232.
- [7] BOATMAN C D, MURRAY J W. Modeling exchangeable  $\text{NH}_4^+$  adsorption in marine sediments process and controls of adsorption [J]. Limnology and oceanography, 1982, 27: 99-111.
- [8] MACKIN J E, ALLER R C. Ammonium adsorption in marine sediments [J]. Limnology and oceanography, 1984, 29(2): 250-257.
- [9] 刘培芳, 陈振楼, 刘杰, 等. 环境因子对长江口潮滩沉积物中  $\text{NH}_4^+$  的释放影响 [J]. 环境科学研究, 2002, 15(5): 28-32.  
(LIU Peifang, CHEN Zhenlou, LIU Jie, et al. Effects of environmental factors on  $\text{NH}_4^+$  release in tidal flat sediments along the Yangtze delta [J]. Research of environmental sciences, 2002, 15(5): 28-32.)
- [10] 赵东洋, 王雅迪, 王而力. 沉积物不同天然有机组分对氨氮解吸特征的影响 [J]. 地球环境学报, 2015(2): 113-119.  
(ZHAO Dongyang, WANG Yadi, WANG Erli. Effect of natural organic matter fraction on desorption characteristic of ammonium nitrogen on sediment in western Liao river [J]. Journal of earth environment, 2015(2): 113-119.)
- [11] 臧晔, 王晓丽, 王思阳. 内蒙古部分河段表层沉积物对氨氮的吸附/解吸行为研究 [J]. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版), 2019(2): 148-153.  
(ZANG Ye, WANG Xiaoli, WANG Siyang. Study on the the adsorption /desorption behavior of ammonia nitrogen on surface sediments in some reaches of Inner Mongolia [J]. Journal of Inner Mongolia normal university (natural science edition), 2019(2): 148-153.)
- [12] 王露, 李铎. 不同温度条件下氨氮在砂土中的吸附实验研究 [J]. 中国地质调查, 2017(2): 90-93.  
(WANG Lu, LI Duo. Study on adsorption of ammonia nitrogen in sand under different temperature conditions [J]. Geological survey of China, 2017(2): 90-93.)
- [13] 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 [J]. 环境工程学报, 2015(8): 3585-3589.  
(PAN Jun, MENG Li, DONG Jian, et al. Law of nitrogen adsorption by sediments underneath detention plain reservoir [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2015(8): 3585-3589.)
- [14] LI F, ROSEN M J. The adsorption of Gemini and conventional surfactants on to some soil solids and the removal of 2-naphthol by the soil surface [J]. Journal of colloid and interface science, 2001, 234: 418-424.
- [15] HUANG W, YOUNG T M, SCGLAUTMAN M A, et al. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model [J]. Environmental science & technology, 1996, 161(12): 812-831.
- [16] ROZIC M, CERJAN-STEFANOVIC S, KUAIJICA S, et al. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeo-lites [J]. Water research, 2000, 34(14): 3675-3681.  
(责任编辑: 杨永生 英文审校: 刘永军)