

无机矿质颗粒悬浮物对富营养化水体氨氮的吸附特性

史红星^{1, 2, *}, 刘会娟¹, 曲久辉^{1 *}, 代瑞华^{1, 3}, 王明华^{1, 3}

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 中国矿业大学(北京校区), 北京 100083)

摘要:利用蒙脱土、高岭土和太湖沉积物矿质组分 3 种材料, 模拟研究了水体悬浮矿质颗粒对富营养化水体中氨氮的吸附特性。实验表明, 30 min 内 3 种材料对氨氮的吸附基本可达到平衡; 等温平衡吸附均符合 Henry 吸附模式, 在无机矿质颗粒悬浮物浓度 1000 mg/L, 初始氨氮浓度 1.0 mg/L, pH = 7.00 实验条件下, 吸附分配系数分别依次为 548.30, 287.36, 191.27 L/kg。相同实验条件下, 随着 pH、盐度和温度的增大或升高, 矿质颗粒对氨氮的平衡吸附量均有不同程度的减小趋势, pH 的影响较显著。随着悬浮颗粒物浓度在 1000 mg/L 以下范围增大, 固相氨氮平衡吸附量显著减小。

关键词:富营养化; 太湖; 悬浮物; 矿质颗粒; 氨氮; 吸附特性

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)05-0072-05

Property of Adsorption about Ammonium on Suspended Mineral Matters in Eutrophic Water

SHI Hong-xing^{1, 2, *}, LIU Hui-juan¹, QU Jiu-hui¹, DAI Rui-hua^{1, 3}, WANG Ming-hua^{1, 3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Static experiments were performed to investigate the adsorption characteristics of ammonium by suspended mineral matters (SPM). Three kinds of suspended mineral matters including montmorillonite, kaolin and the particles separated from the sediments of the Taihu Lake were used as the sorbent. The experiments show that the equation could be gotten within 30 min, and that the ammonium adsorption on mineral particles conformed to Henry isotherm. The partition coefficient of the adsorption about ammonium could reach 548.30, 287.36, 191.27 L/kg in experimental condition that there were 1000 mg/L mineral particles and 1.0 mg/L ammonium in water with pH 7.00. Some effectors such as temperature, pH and salinity of the water on the adsorption about ammonium were observed. The results show that the quantity of adsorbed ammonium slightly decrease with the increasing of temperature and salinity, and greatly do with increasing of pH. The quantity decrease rapidly also with the increasing of the content of mineral particles below 1000 mg/L.

Key words: eutrophic; Taihu Lake; suspended mineral; particle matters; ammonium; adsorption

在现代环境水质科学范畴内, 颗粒物的概念相当广泛, 可包括矿质颗粒、无机和有机的胶体、高分子、有生命的细菌、藻类等。颗粒悬浮物往往与污染物相互作用并成为其载体, 在很大程度上决定着污染物在环境中的迁移转化和循环归宿。在天然水体中颗粒悬浮物是组成复杂的聚集体, 其基本骨架是粘土矿物或其它矿物颗粒, 由腐殖质及金属水合氧化物粘附架桥聚集在一起, 各种微污染物如有机毒物、重金属及细菌、病毒等吸附在其表面上并进行交互作用^[1]。

无机氮是富营养化水体中的主要指标, 在藻类水华爆发和藻毒素产生中具有重要的作用。硝酸盐氮和氨氮是水体中非固氮藻类可直接利用的 2 种最主要的无机氮。俞志明等^[2]对硝酸盐氮的吸附研究表明, 在通常条件下它在粘土矿物上吸附百分比均

在 6% 以下, 可以忽略粘土矿物对它的吸附作用。因而, 氨氮在水体悬浮颗粒微界面进行的复杂作用过程成了富营养化水体中藻类生长繁殖与控制的重要因素。吸附解吸作用是氨氮与水体颗粒物交互作用的重要过程之一, 其作用程度在不同种类的水体悬浮颗粒界面可能有所不同, 并在水温、pH 值、盐度等水环境因子的作用下会发生动态变化, 进而影响到水体的其它过程^[3]。

本研究将天然水体颗粒悬浮物视为无机矿质颗粒和有机颗粒组成的 2 组分吸附剂^[4]。无机矿质颗粒悬浮物包括粘土矿物、金属水合氧化物或其它矿

收稿日期: 2004-08-20; 修订日期: 2004-09-23

基金项目: 中国科学院知识创新工程重大项目 (KZCX1-SW-12)

作者简介: 史红星 (1971 ~), 男, 博士研究生, 主要研究富营养化水体藻毒素产生机制与去除技术。

* 通讯联系人

质颗粒等,它们在水体中作为颗粒聚集体的骨架材料或游离的颗粒物.有机颗粒悬浮物包括藻类、微米级的有机碎屑等,它们在水体中或作为颗粒聚集体的粘结材料或作为游离的颗粒物.本文主要以蒙脱土、高岭土和沉积物矿质组分 3 种无机矿质颗粒悬浮物作为吸附剂,模拟研究了无机矿质颗粒悬浮对富营养化水体中氨氮的吸附特性及其影响因素,以期对太湖和其它湖泊水库的富营养化机制研究和控制提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器设备

HZQ-F160 全温振荡培养箱(哈尔滨东联电子技术开发有限公司制造);752 分光光度计;马尔文激光粒度仪;X 射线衍射仪 D/Max-RC(日本理学 Rigaku 制造).

1.2 实验材料

蒙脱土和高岭土:均为经过一定处理的商品试剂.取适量商品试剂用高纯水制成悬浊液,超声分散后进行静水沉降,利用马尔文激光粒度仪取粒径在 100 μm 以下的颗粒悬浮物,高速离心并经高纯水洗涤后冷冻干燥,磨细过 200 目筛后储存备用.

沉积物矿质组分:从太湖沉积物中提取.首先对沉积物(2003-01 取自太湖)进行离心、洗涤以消除间隙水的影响,然后取一定量沉积物进行超声分散和静水沉降,利用马尔文激光粒度仪取粒径在 100 μm 以下的颗粒悬浮物进行高速离心,然后加入适量双氧水去除颗粒上的有机质,经高纯水洗涤后冷冻干燥,磨细过 200 目筛后储存备用.经 X 射线衍射(XRD)分析其物相组成如表 1 所示.

氨氮溶液:由已干燥的分析纯的氯化铵加高纯水配制而成.

表 1 太湖沉积物中矿物组分的 XRD 分析结果

Table 1 XRD result of mineral in sediment from Taihu lake

物相组成	石英	长石	云母	绿泥石	赤铁矿
比例/ %	65	10	15	5	5

1.3 分析方法

水中氨氮含量分析采用灵敏度较高又相对安全的水杨酸-次氯酸盐光度法,利用 752 分光光度计在 697nm 处测定^[5].矿物组成分析用 XRD,颗粒粒度用马尔文激光粒度仪.

1.4 实验方法

取一定量制备好的矿质颗粒物用去离子水配制

成一定浓度的悬浊液作为吸附剂,再分别准确配制较高浓度的氨氮和硝酸盐氮水溶液作为吸附质.连续搅拌吸附剂悬浊液,使颗粒悬浮物处于紊流状态.在一系列平行实验三角瓶中取一定体积的吸附剂,加入少量的氨氮水溶液,置于恒温振荡培养箱按设定条件连续振荡.为减少瓶壁效应和操作系统误差所损失的氨氮,在吸附系列进行的同时加做不含吸附剂的空白系列作为对照.按设定时间取样测定水相含氮浓度,悬浮矿物颗粒吸附量(固相吸附量 q)由空白系列水相含氮浓度 c_0 和吸附系列对应的含氮浓度 c 计算得出.

$$q = \frac{(c - c_0) \cdot V}{m}$$

(1)

式中, q 为单位质量固体颗粒所吸附氨氮(mg/ kg); c_0 为空白系列水相氨氮浓度(mg/ L); c 为吸附系列水相氨氮浓度(mg/ L); V 为吸附体系体积(mL); m 为所用吸附剂质量(g).

2 结果与分析

分别考察了吸附时间、吸附质浓度、吸附剂浓度、温度、pH、盐度等因素在悬浮矿物颗粒吸附氨氮过程中的作用或影响.

2.1 氨氮吸附的动力学过程

3 种悬浮矿物颗粒吸附氨氮的动力学过程如图 1 所示.实验条件模拟富营养化水体的水质特点设计,吸附剂浓度 1 000 mg/ L,初始氨氮浓度 $c_0 = 1.0$ mg/ L,温度 $t = 25$ °C, pH = 7.0,盐度 1 m mol/ L NaCl,连续振荡按时间取样分析.

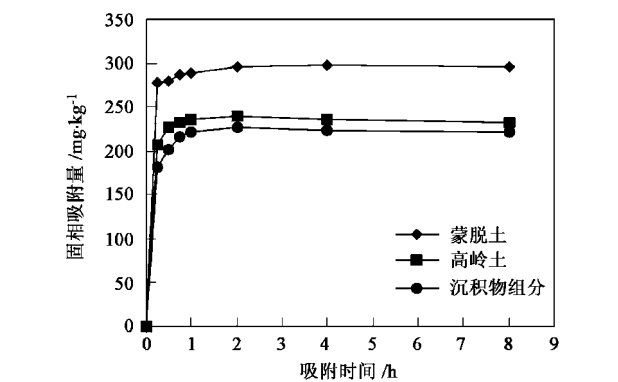


图 1 吸附的动力学过程
Fig.1 The adsorption kinetics

由图 1 可见,3 种悬浮矿物颗粒吸附氨氮的速度比较接近,基本在 30 min 内都能达到吸附平衡.但固相吸附量在此条件下表现出一定的差异,沉积物组分对氨氮的吸附量略低于高岭土,明显低于蒙

脱土,沉积物矿质组分对氨氮的平衡吸附量级为 220 mg/ kg .

土壤对无机氮吸附的动力学过程已有许多学者进行了大量的研究^[6~9],结果表明,NH₄⁺在土壤固相表面的吸附是表面负电荷引力所致,故吸附平衡较快;不同类型土壤对铵离子的吸附动力学特征相似,这与本文的试验结果基本一致.太湖沉积物矿质组分对氨氮吸附的动力学过程接近高岭土,与长江中下游平原地区包括太湖地区的土壤属于水云母-蛭石-高岭土的土壤分布特点相一致.至于它对氨氮的吸附量低于高岭土,则可能因为太湖沉积物矿质组分中包含较多的石英组分,而石英对氨氮的吸附性能很差.

2.2 吸附等温线

根据等温吸附实验结果,以吸附平衡时水相氨氮浓度为横坐标,以单位质量矿质颗粒吸附的氨氮量为纵坐标,绘制了悬浮矿物颗粒吸附氨氮的吸附等温线如图 2.实验条件为:水相初始氨氮浓度分别为 0.5~2 mg/L,悬浮物浓度 1 000 mg/L,温度 $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$,pH=7.0,盐度 1 mmol/L NaCl.

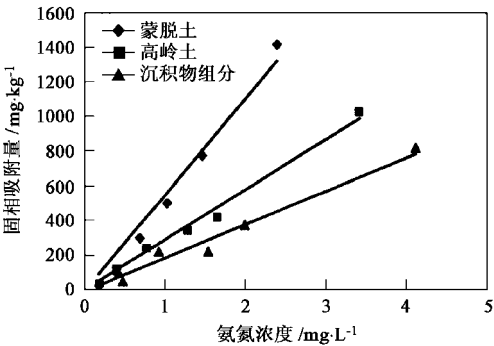


图 2 吸附模式
Fig.2 The adsorption isotherm

研究中常采用线性吸附模式(Henry)、指数性吸附模式(Freundlich)和渐近线性吸附模式(Langmuir)及相应的吸附等温线表达吸附特性.利用以上 3 种模式处理数据并进行拟合后发现, Henry 吸附等温式拟合实验结果效果最好.线性吸附模式或称亨利(Henry)吸附模式在吸附平衡时的表示式为:

$$q_e = K_d \cdot c_e \tag{2}$$

式中, q_e 为单位质量固体颗粒所吸附的污染物的量(mg/kg); c_e 为水相中污染物浓度(mg/L); K_d 为分配系数,指固体颗粒对污染物吸附程度的量.

利用 Henry 模式拟合的相应吸附等温式如表 2

所示.

表 2 吸附等温式
Table 2 The isothermal formula

吸附剂	吸附等温式	R^2
蒙脱土	$q_{e1} = 548.30 c_e$	0.9692
高岭土	$q_{e2} = 287.36 c_e$	0.9896
沉积物组分	$q_{e3} = 191.27 c_e$	0.9614

由表 2 可以看出,3 种材料对氨氮的吸附等温线均呈线性, Henry 等温式可以最简洁地表达悬浮矿物颗粒对氨氮的吸附试验结果,氨氮在蒙脱土,高岭土,沉积物矿质颗粒组分上的吸附分配系数分别为 548.30,287.36,191.27 L/kg,蒙脱土,高岭土和沉积物矿物组分吸附氨氮的能力逐渐减弱.当水中氨氮水相浓度在此范围内增加时,悬浮矿物颗粒的吸附量直线增加,这与文献中沉积物对氨氮吸附呈线性的研究结论基本一致^[10,11].

2.3 悬浮物浓度对吸附的影响

悬浮物浓度对吸附的影响实验结果如图 3 所示.实验条件为:悬浮物浓度分别为 50,100,500,1 000,2 000,5 000 mg/L,初始氨氮浓度 $c_0=1.0\text{ mg/L}$,温度 $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$,pH=7.0,盐度 1 mmol/L NaCl.

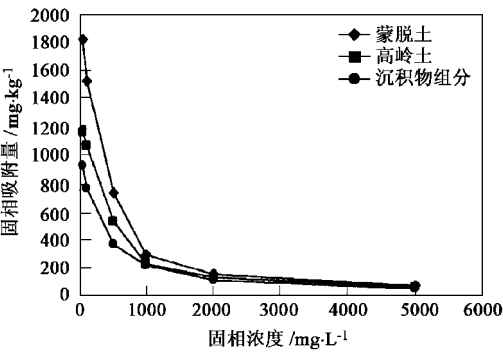


图 3 悬浮物浓度对吸附的影响
Fig.3 Effect of concentration of SPM on the adsorption

由图 3 可见,在相同的吸附条件下,当吸附过程达到平衡时,随着悬浮物浓度增大,单位质量的悬浮矿物颗粒悬浮泥沙平衡吸附量减小.这与一般吸附过程中,随着吸附剂量的增加单位吸附剂的吸附量减小的规律相一致.

但在低于 1 000 mg/L 悬浮物的体系中,氨氮的固相吸附量随着悬浮物含量的减小迅速增加.在实际湖泊水库等天然水体中,系统条件与本实验相似,悬浮物含量往往低于 1 000 mg/L,初始氨氮浓度可以在 1.0 mg/L 左右,因而可以推断出,天然水体中

低浓度的悬浮矿物颗粒在该体系氨氮环境化学行为中具有重要的作用,一定程度上它们是作为氨氮存在的主要载体之一。

2.4 温度对吸附的影响

温度对吸附的影响实验结果如图 4 所示。实验条件为:温度分别为 5, 10, 25, 30, 40 ℃, 悬浮物浓度 1 000 mg/L, 初始氨氮浓度 $c_0 = 1.0$ mg/L, pH = 7.0, 盐度 1 mmol/L NaCl。可以看出,在相同的吸附条件下,当吸附过程达到平衡时,随着温度增高,单位质量的悬浮矿物颗粒平衡吸附的氨氮量呈减小趋势,但减少的程度非常微弱。

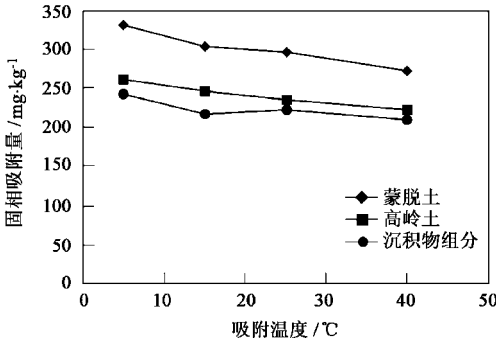


图 4 温度对吸附的影响

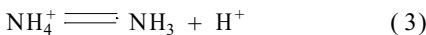
Fig. 4 Effect of temperature on the adsorption

温度是影响氨氮形态及其吸附特性的因素之一。一方面,由于氨氮的吸附是一个弱放热过程,升高温度会对吸附产生抑制作用,从而减少固相吸附量。另一方面,水溶液中氨主要以 2 种形态存在,当温度升高时溶液中铵离子浓度略微增大,从而导致固相吸附量有增大的趋势。但这一化学过程的影响相对于吸附热力学过程的影响来说比较小,从而导致随着温度的升高固相吸附量表现出微弱降低趋势。

2.5 pH 对吸附的影响

不同 pH 条件下氨氮的吸附实验结果如图 5 所示。实验条件为: pH 4.26 ~ 10.37, 悬浮物浓度 1 000 mg/L, 初始氨氮浓度 $c_0 = 1.0$ mg/L, 温度 $t = 25$ ℃, 盐度 1 mmol/L NaCl。从图 5 可以看出,蒙脱土、高岭土和沉积物组分对氨氮的固相吸附量随着 pH 值的增大显著降低。

这可能是 pH 影响了氨氮的存在形态从而影响了氨氮的吸附。水溶液中氨主要以 2 种形态存在,铵离子 (NH_4^+) 和氨分子 (NH_3), 两者之间存在以下平衡:



$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (4)$$

平衡常数 K 是温度 t 的函数^[12]:

$$\text{p}K = 0.09018 + \frac{2729.92}{273.2 + t} \quad (5)$$

式中, $\text{p}K = -\lg K$, t 为溶液温度(℃)。

可以推出:

$$f_{\text{NH}_4^+} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K}} \quad (6)$$

$f_{\text{NH}_4^+}$ 为离子态氨氮占总氨氮的比例。

从式(6)可以看出,随着 pH 的增大,离子态氨氮在总氨氮中的比例迅速下降,特别是 pH 超过 8 以后,下降趋势更明显。这样,根据氨氮的吸附模式,溶液中铵离子浓度的显著降低导致了氨氮固相吸附量的显著降低。

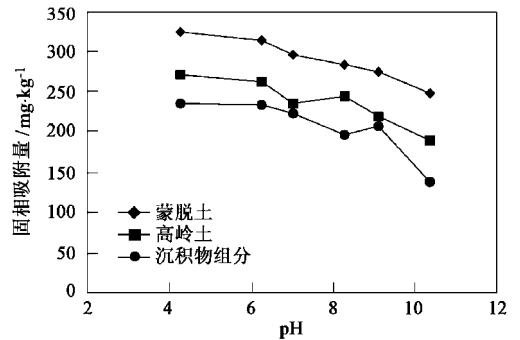


图 5 pH 对吸附的影响

Fig. 5 Effect of pH on the adsorption

2.6 盐度对吸附的影响

不同盐度条件下氨氮的吸附实验结果如图 6 所示。实验条件为: 盐度 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 mmol/L NaCl, 悬浮物浓度 1 000 mg/L, 初始氨氮浓度 $c_0 = 1.0$ mg/L, pH = 7.0, 温度 $t = 25$ ℃。

从图 6 可以看出,随着含盐量的增大,氨氮的固

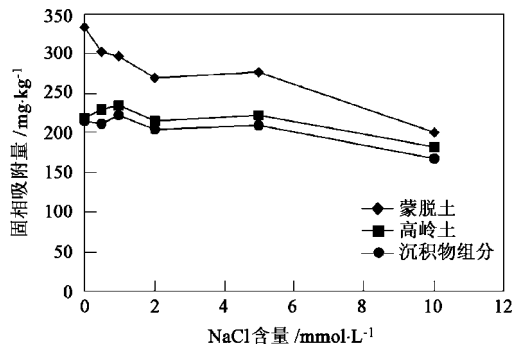


图 6 盐度对吸附的影响

Fig. 6 Effect of salinity on the adsorption

相吸附量有一定的减小趋势,但减小程度因材料而异.本实验中蒙脱土对氨氮吸附量的减小比较明显,而高岭土和沉积物组分只有轻微地减少.

离子强度虽然也影响氨氮的形态,但是在淡水中其影响的程度远低于 pH 和温度^[13~14].随着含盐量的增大,阳离子浓度升高,吸附剂表面更多的阳离子交换位被阳离子占据,从而抑制了铵离子的吸附,使氨氮的固相吸附量表现出减少趋势.蒙脱土对氨氮的吸附随盐度变化相对较大,可能与蒙脱土具有 2:1 型的层状结构,具有较多的可交换电荷有关.

3 结论

(1) 悬浮矿质颗粒对氨氮的吸附 30 min 内即可基本达到平衡,太湖沉积物中的可悬浮矿质颗粒的吸附特性接近高岭土.

(2) 悬浮矿物颗粒对氨氮的吸附均符合 Henry 吸附模式,吸附剂浓度 1 000 mg/L,初始氨氮浓度 $c_0 = 1.0 \text{ mg/L}$,温度 $t = 25^\circ\text{C}$, pH = 7.00,盐度为 1 mmol/L NaCl 条件下,吸附分配系数分别依次为 548.30,287.36,191.27 L/kg.

(3) 环境物理化学条件对吸附有不同程度的影响.在相同的实验条件下,随着 pH 温度和盐度的增大或升高,矿物颗粒对氨氮的平衡吸附量均有不同程度地减小趋势,pH 的影响相对较明显.在 1 000 mg/L 以下范围,随着悬浮颗粒物浓度的增大,平衡吸附量显著减小.

参考文献:

[1] 汤鸿霄.微界面水质过程的理论与模式应用[J].环境科学学报,2000,120(1):2~9.

- [2] 俞志明,马锡年,等.粘土矿物对海水中主要营养盐的吸附研究[J].海洋与湖沼,1995,26(2):208~214.
- [3] Lukatelich R J, McComb A J. Nutrient levels and the development of diatom and blue-green algal blooms in a shallow Australian estuary[J]. J. Plankton Res., 1986,8:597~618.
- [4] 全燮,薛大明.近海沉积物二组分吸附模式与有机物的吸附[J].大连理工大学学报,1995,35(5):644~648.
- [5] 国家环境保护总局编.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [6] Balci S, Dincel Y. Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method[J]. Chemical Engineering and Processing, 2002,41(1):79~85.
- [7] Shen S Y, Shu I T, Kemper W D. Equilibrium and kinetic study of ammonium adsorption and fixation in sodium-treated vermiculite[J]. Soil Sci. Am. J., 1997,61:1611~1618.
- [8] 李志安,林永标,等.华南不同人工林土壤铵吸附特征[J].土壤学报,2001,38(3):383~389.
- [9] 胡秀荣,吕光烈,等.天然蒙脱石的结构与带电性[J].物理化学学报,2003,19(12):1171~1175.
- [10] 侯立军,刘敏,等.河口潮滩沉积物对氨氮的等温吸附特性[J].环境化学,2003,22(6):568~572.
- [11] Boatman C D, Murray J W. Modeling exchangeable NH_4^+ adsorption in marine sediments: process and controls of adsorption[J]. Limnology and Oceanography, 1984,27:99~110.
- [12] Emerson K, Russo R C, Lund R E, et al. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature[J]. J. Fish. Res. Bd. Can., 1975,32:2379~2383.
- [13] Soderberg R W, Meade J W. The effects of ionic strength on unionized ammonia concentration[J]. Prog. Fish-Cult., 1991,53:118~120.
- [14] Morlock S, Taylor D, Giblin A, et al. Effect of salinity on the fate of inorganic nitrogen in sediments of the parker river estuary[J]. Massachusetts Biological Bulletin, 1997,193(2):290~292.