

考虑地下水温度的土壤吸附氨氮动力学行为研究

隋淑梅^a, 尹志刚^b, 姜利国^a, 海龙^a

(辽宁工程技术大学 a 力学与工程学院; b. 矿业学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 吸附反应是氨氮进入地下水环境后发生的重要行为, 直接影响氨氮在地下水中的迁移扩散规律。本文以阜新地区粉质黏土、细砂、粗砂为例, 结合北方地下水温度, 分别进行了温度在 5、10、15、20℃ 时 3 类典型土壤的氨氮吸附动力学行为试验研究。试验结果表明: 在 5~20℃ 范围内, 温度越低, 粒径越小, 3 类土壤对氨氮的吸附量越大; 5、10、15、20℃ 时粉质黏土、细砂与 10、15、20℃ 时粗砂对氨氮的吸附动力学过程均符合准二级动力学模型, 5℃ 时粗砂对氨氮的吸附动力学过程符合准一级动力学模型, 吸附过程均属于化学吸附; 温度在 5、10、15、20℃ 时细砂、粗砂的限速步骤为颗粒内扩散。

关键词: 氨氮; 吸附动力学; 地下水温度; 土壤吸附氨氮

中图分类号: S153.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2016)03-0217-04

Study on dynamic behavior of ammonia nitrogen adsorbed by soil considering groundwater temperature

SUI Shumei^a, YIN Zhigang^b, JIANG Liguoa^a, Hai Long^a

(a. School of Mechanics & Engineering; b. School of Mining & Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Adsorption reaction is the important behavior taken place when ammonia nitrogen enters soil, and directly influences the dispersal law of ammonia nitrogen in groundwater. Combined north groundwater temperature, the paper took silk clay, fine sand and coarse sand in Fuxin region for example, and respectively studied the dynamic behavior of ammonia nitrogen adsorption soil adsorption of three types of soil at 5, 10, 15, 20℃. The experimental results show that at the temperature of 5 to 20 centigrade, the lower the temperature, the smaller the particle diameter, the greater the amount of adsorption of ammonia nitrogen in three soils; the dynamics process of sandy clay and fine sand at 5, 10, 15, 20℃ and coarse sand at the temperature of 10, 15, 20℃ conform to the secondary dynamic model. The adsorption kinetics of coarse sand conform to the first-order kinetic model at the temperature of 5℃, their adsorption process belongs to chemical adsorption. The rate-limiting step of fine and coarse sand at the temperature of 5, 10, 15, 20℃ is intraparticle diffusion.

Key words: ammonia nitrogen; adsorption kinetics; groundwater temperature; ammonia nitrogen adsorbed by soil

根据国土资源部“我国主要城市和地区地下水水情通报”, 浅层地下水监测结果表明, 中南、华南和西南地区氨氮超标; 深层地下水监测结果表明, 东北地区氨氮超标; 北京、内蒙古自治区、辽宁省、宁夏回族自治区、湖南省、广东省、广西壮族自治区、云南省、重庆市和西藏自治区均有氨氮超标^[1]。《2014 中国环境状况公报》中地下水水质监测统计数据显

示, 全国 202 个地级及以上城市的地下水水质监测点为较差级的比例为 45.4%, 极差级的比例为 16.1%, 氨氮为主要超标指标之一^[2], 氨氮超标不但会导致水质恶化和鱼类等生物死亡, 而且会对人体健康产生不利影响^[3]。

目前关于氨氮在土壤中的吸附解吸行为已进行了大量研究^[4-9], 其中关于温度对土壤吸附解吸氨

收稿日期: 2016-03-07; 修回日期: 2016-04-26

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51304113)

作者简介: 隋淑梅(1979-), 女, 黑龙江绥化人, 博士研究生, 讲师, 主要从事地下水污染与控制研究。

氮行为影响的研究仅有少量报道,且研究温度主要集中在15~35℃之间,如孙大志等^[4]研究了15、20、25℃时土壤对氨氮吸附等温线的影响,李惠^[5]研究了15、25、35℃时氨氮在黄土包气带中的吸附解吸特征,夏勇锋等^[10]研究了15、25、35℃时湘江底泥对氨氮的吸附动力学行为等。而我国北方地区地下水水温监测资料表明^[11],地下水水温呈周期性变化,变化周期为1年,每年8月中下旬水温达到最高值20℃,1月中旬或2月中旬水温到达最低值5℃;内蒙古新安镇南浅层地下水含水层钻孔进行的水温监测数据表明^[12]该地区地下水含水层水温约在10~20℃之间。温度是影响吸附反应动力学行为的重要因素之一,因此十分有必要结合地下水实际水温研究土壤吸附氨氮的动力学行为特征。本文以辽宁阜新地区典型土壤为例,定量研究地下水水温在5~20℃时土壤吸附氨氮动力学行为特征,为更加准确地揭示地下水中氨氮的迁移扩散规律以及去除方法提供理论基础和技术支撑。

1 实验研究

实验土壤取自阜新市八家子山附近地基施工场

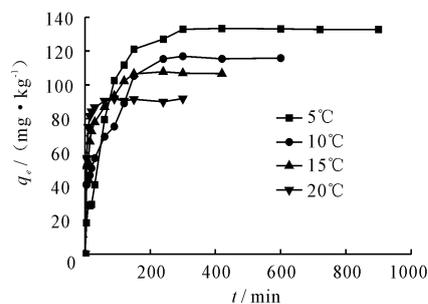


图1 粉质黏土吸附氨氮动力学曲线

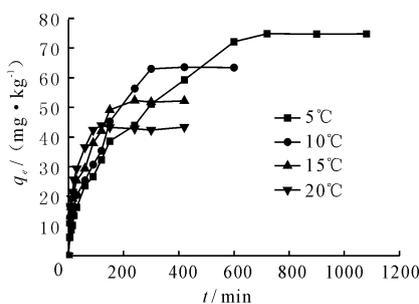


图2 细砂吸附氨氮动力学曲线

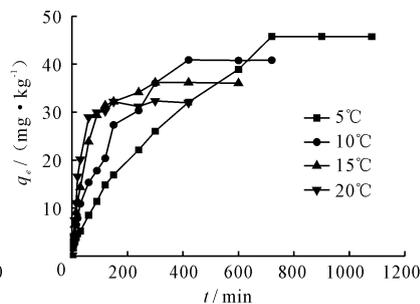


图3 粗砂吸附氨氮动力学曲线

试验结果显示(图1、2、3),温度在5、10、15、20℃时,3类土壤对氨氮的吸附动力学曲线变化规律基本趋于一致,随温度升高,吸附速度也逐步上升,当吸附量增加到平衡吸附量的80%左右时,吸附速度又大幅度减小,吸附量增幅很小直达到吸附平衡。对同一类型土壤,不同温度时土壤吸附氨氮的平衡吸附量顺序依次为5℃>10℃>15℃>20℃,与此同时,粒径越小,水温对平衡吸附量的影响越大;相同温度时,3类土壤吸附氨氮的平衡吸附量顺序为粉质黏土>细砂>粗砂。

3类土壤在温度为5、10、15、20℃时,达到吸附平衡的时间大致如下:粉质黏土300、240、150、60 min;细砂650、300、240、90 min;粗砂720、420、300、

150 min;其中5℃时细砂、粗砂的吸附平衡时间约是粉质黏土的2.18倍、2.4倍,而温度在10、15、20℃时,砂质黏土、细砂、粗砂吸附平衡时间差距明显缩小。相比可见温度在5~10℃范围内的低温环境大大降低了土壤对氨氮的吸附速度,使得吸附过程进展缓慢,吸附平衡时间延长,但吸附量逐步稳定增加,平衡吸附量增大。

地,分别对钻探土样取样装袋,自然风干去除粗砾石块后依据土壤粒径及其物理性质按照《土的工程分类标准》(GB/T 50145-2007)进行分类,由上至下依次主要为粉质黏土、细砂、粗砂。因此选取粉质黏土、细砂、粗砂3类典型土壤作为实验土样,并对每类土样分别进行温度为5、10、15、20℃时的氨氮吸附动力学实验,以考察在5~20℃时3类典型土壤吸附氨氮动力学行为特征。

试验方法具体如下:分别称取5g土样放入1~18号锥形瓶中,然后在锥形瓶中依次加入100mg/L的氯化铵溶液100mL,并用硅胶塞密封,同时放入已设定好实验温度的冷冻水浴恒温振荡器,然后以150r/min振荡,分别于0、5、10、15、20、30、60、90、120、150、240、300、420、600、720、900、1080、1440min取样、离心,采用纳氏试剂比色法。测定上清液中氨氮浓度,计算土壤对氨氮的吸附量。每组进行3次平行试验,结果取3次试验的均值。

2 实验结果及讨论

温度在5、10、15、20℃时粉质黏土、细砂、粗砂对氨氮的吸附动力学曲线图分别为图1、图2、图3。

3类土壤在温度为5、10、15、20℃时,分别达到吸附平衡量90%的大致时间如下:粉质黏土为150、140、90、15min,细砂为600、240、150、60min,粗砂为580、260、130、80min;分别各占同温度同类土壤吸附平衡时间总量的百分比如下:粉质黏土为50%、58.3%、60%、25%;细砂为83.3%、80%、

50%、58.3%、60%、25%;细砂为83.3%、80%、

62.5%、66.7%;粗砂为80.6%、61.8%、43.3%、55.6%。根据达到吸附平衡量90%的时间占总吸附平衡时间的比值,温度在5、10、15、20℃时粉质黏土以及温度在10、15、20℃的细砂与粗砂对氨氮的吸附动力学曲线都可分为快速吸附阶段和慢速吸附阶段,而温度在5℃时细砂、粗砂吸附氨氮动力学曲线的快速吸附阶段和慢速吸附阶段区别很不明显。

由以上分析可以得出,温度在5~20℃范围内,温度越低,粒径越小的土壤对氨氮的吸附量越大;对

同一类型土壤而言,温度越低,土壤对氨氮的吸附速度越小,吸附平衡时间越长,平衡吸附量越大。

3 吸附动力学模型拟合结果及讨论

为了量化温度在5、10、15、20℃时3类土壤对氨氮的吸附动力学特征,将3类土壤对氨氮的吸附量与时间的关系分别用准一级动力学模型、准二级动力学模型、颗粒内扩散模型^[13]进行拟合,共计获得36个拟合方程,拟合结果如表1所示。

表1 温度为5、10、15、20℃时3类土壤吸附氨氮动力学方程拟合结果

土壤类型	温度/℃	准一级动力学方程			准二级动力学方程			颗粒内扩散方程		
		k / min^{-1}	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	R^2	$k / \text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	R^2	$k / (\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5})$	C	R^2
粉质黏土	5	0.01981	119.1044	0.98493	0.00018	140.8451	0.99478	5.54409	21.0140	0.80604
	10	0.01469	79.83803	0.97184	0.00032	121.6545	0.99240	5.64025	22.8000	0.93159
	15	0.02615	52.98453	0.9220	0.00104	109.529	0.99873	5.16029	37.8300	0.76271
	20	0.10067	29.66595	0.43337	0.00698	91.82736	0.99970	3.64591	51.6614	0.45984
细砂	5	0.00522	65.66329	0.88642	0.00009	83.40284	0.97206	2.87597	0.33761	0.99666
	10	0.01115	56.08116	0.89389	0.00022	70.32349	0.96330	3.23506	2.23267	0.98248
	15	0.01864	40.73876	0.95966	0.00065	55.83473	0.98851	3.01801	6.45866	0.96952
	20	0.01340	15.88237	0.54819	0.00236	44.42470	0.99809	2.45145	11.6036	0.86003
粗砂	5	0.00339	43.81604	0.98459	0.00008	52.96610	0.92997	1.62941		0.99109
	10	0.00643	38.86134	0.97027	0.00021	46.88233	0.97234	2.08417		0.99491
	15	0.01280	30.56942	0.94874	0.00060	40.32258	0.98674	2.32793		0.92740
	20	0.02675	28.21913	0.92776	0.00128	34.94060	0.99338	1.99925	4.86829	0.80433

准一级动力学模型采用拉格朗日一级速率方程^[14]描述,该方程基于如下假设:吸附质占据吸附位点的速率与未被占据的位点数目成正比;准二级动力学模型采用拉格朗日二级速率方程描述,该方程基于如下假设:吸附质在吸附剂上的吸附为化学吸附;颗粒内扩散模型是常见的表征吸附过程与机制的模型^[15]。

3.1 粉质黏土、细砂、粗砂对氨氮的吸附动力学方程拟合结果分析

3.1.1 粉质黏土对氨氮的吸附动力学方程拟合结果分析 温度在5、10、15℃时,拉格朗日一级速率方程对粉质黏土氨氮吸附动力学曲线的拟合相关度分别达到了90%以上,但是计算平衡吸附量与实测值拟合效果不理想,因此粉质黏土吸附氨氮动力学

行为不符合准一级动力学模型;温度在5、10、15、20℃时,准二级动力学模型对粉质黏土吸附氨氮吸附动力学曲线的拟合相关度最高,达到99%以上,计算平衡吸附量与实测值也最为接近,说明粉质黏土吸附氨氮动力学行为符合准二级动力学模型。

3.1.2 细砂对氨氮的吸附动力学方程拟合结果分析

温度在5、10、15、20℃时,准一级动力学模型对细砂吸附氨氮吸附动力学曲线的拟合相关系数、计算平衡吸附量与实测平衡吸附量符合度较差,因此,准一级动力学模型不能很好地描述细砂吸附氨氮动力学行为;当温度在5、10、15℃时,颗粒内扩散模型的拟和相关度都达到了96%以上,20℃时颗粒内扩散方程相关度为86%,曲线均不通过原点,因此相比较而言,准二级动力学模型拟合相关度较好,都达到96%以上,计

算平衡吸附量与实测值最为接近,说明细砂吸附氨氮动力学行为符合准二级动力学模型。

3.1.3 粗砂对氨氮的吸附动力学方程拟合结果分析 温度在5、10、15、20℃时,准一级、准二级粗砂吸附氨氮的吸附动力学曲线相比扩散动力学曲线都能较好地描述土壤对氨氮吸附过程,5℃时粗砂吸附氨氮的准一级动力学曲线相比准二级动力学曲线的平衡吸附量计算值更接近实测值,10、15、20℃时粗砂吸附氨氮的准二级动力学方程平衡吸附量计算值更接近实测值,从相关性来看,准一级、准二级动力学方程拟合相关度都达到了92%以上,而5℃时粗砂的准一级动力学方程相关度为98.5%,好于准二级动力学方程93%的拟和相关度,而10、15、20℃时准二级动力学方程拟合相关度均好于准一级动力学方程,因此认为5℃时粗砂吸附氨氮动力学过程更符合准一级动力学模型、10、15、20℃时粗砂吸附氨氮过程符合准二级动力学模型。

3.2 5~20℃的地下水温度对粉质黏土、细砂、粗砂吸附氨氮速率常数的影响

由表1可观察到,随温度增加,粉质黏土、细砂、粗砂吸附氨氮的准二级动力学模型吸附速率常数依次增大,同一温度时,准二级动力学吸附速率常数为粉质黏土>细砂>粗砂;在20℃时,粉质黏土、细砂、粗砂对氨氮的吸附速率分别约是5℃时的40、20、10倍,可见粒径越小,温度对吸附速率、吸附平衡时间的影响越显著^[16]。

3.3 5~20℃的地下水温度对吸附机制影响讨论

土壤体系中的动力学过程是粒子在微观环境中运移、反应等系列过程的综合体现,包括了质量转移、液膜扩散、微粒扩散、化学反应等一系列连续的过程。其中当系统中粒子与介质内外表面发生化学过程成为限制因素时,称为化学动力制约,当液膜扩散、颗粒内扩散等过程成为限速步骤时称为运移制约。土壤体系中动力学过程的实质即为化学制约动力学与运移制约动力学的结合^[17]。

温度在5、10、15、20℃时的粉质黏土和细砂,10、15、20℃时的粗砂吸附氨氮动力学过程均符合准二级动力学模型,5℃时的粗砂吸附氨氮动力学过程符合准一级动力学模型,吸附过程均为化学吸附,但对于粗砂而言,5℃与10、15、20℃时吸附机制有显著差别,这是粒径与温度共同作用的结果;粉质黏土吸附氨氮颗粒内扩散模型的拟合相关度仅10℃时达到93%,5℃和15℃时分别为80%和76%,20℃时降至46%,虽能拟合为直线,但拟合效果较差,因

此推测颗粒内扩散不是粉质黏土吸附氨氮的限速因素;细砂、粗砂吸附氨氮的颗粒内扩散模型拟合相关度在5、10、15℃时分别达到96%、92.7%以上,20℃时各降至86%、80%,因此可认为细砂、粗砂在5、10、15℃时颗粒内扩散是限速因素,当温度升到20℃时,颗粒内扩散为限速步骤控制运移制约动力学反应速率能力迅速下降。

4 结 论

(1)温度在5~20℃范围内,温度越低,粒径越小,土壤对氨氮的吸附量越大;对同一类土壤而言,温度越低,土壤对氨氮的吸附速度越小,吸附平衡时间越长,平衡吸附量越大。

(2)温度在5、10、15、20℃时的粉质黏土和细砂,10、15、20℃时的粗砂吸附氨氮动力学过程均符合准二级动力学模型,5℃时的粗砂吸附氨氮动力学过程符合准一级动力学模型。

(3)温度在5、10、15、20℃时,随温度依次升高,粉质黏土、细砂、粗砂的准二级动力学吸附常数依次增大,相同温度时准二级动力学方程吸附常数顺序为粉质黏土>细砂>粗砂。

(4)温度在5、10、15、20℃时的粉质黏土、细砂,粗砂的吸附机制为化学吸附;温度在5、10、15、20℃时细砂,粗砂的限速步骤为颗粒内扩散;当温度达到20℃时,颗粒内扩散做为限速步骤控制运移制约动力学反应速率能力迅速下降。

(5)仅考察了地下水温度在5~20℃范围内的粉质黏土、细砂、粗砂吸附氨氮的动力学行为过程,对于地下水的其他温度范围内粉质黏土、细砂、粗砂吸附氨氮的动力学行为过程是否也遵循相同规律还不确定。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国土资源部. 我国主要城市和地区地下水水情通报[EB/OL][2010-05]. http://www.cigem.gov.cn/dxs/HyPre/HydPre_2009.htm.
- [2] 中华人民共和国环境保护部. 2014 中国环境状况公报[Z].
- [3] 钱吉彬,杨朗,张华,等. 镇江斜发沸石对氨氮的吸附动力学及热力学研究[J]. 环境工程学报,2011,5(2): 327-330.
- [4] 孙大志,李绪谦,潘晓峰. 氨氮在土壤中的吸附/解吸的动力学行为研究[J]. 环境科学与技术,2007,30(8): 16-18+111.

可见建国以来海河流域干旱情势发生了变化,特别在全球气候变暖及社会经济快速发展的背景下。由于资料所限无法分析2000年以后流域干旱情况及最新变化,有待今后进一步研究和探讨。

参考文献:

- [1] 张世法,苏逸深,宋德敦,等. 中国历史干旱(1949 - 2000)[M]. 南京:河海大学出版社,2008.
- [2] 任宪韶,户作亮,曹寅白,等. 海河流域水资源评价[M]. 北京:中国水利水电出版社,2007.
- [3] McKee T B, Doesken N J, Kleist J. The relationship of drought frequency and duration to time scales[C] // 8th Conference on Applied Climatology. American Meteorological Society, Anaheim, CA., 1993.
- [4] Van Rooy M P. A rainfall anomaly index independent of time and space[J]. *Notos*, 1965, 14(43): 43 - 48.
- [5] Vicente - Serrano S M, Beguería S, López - Moreno J I. A multi-scalar drought index sensitive to global warming: The standardized precipitation evapotranspiration index [J]. *Journal of Climate*, 2010, 23(7): 1696 - 1718.
- [6] Vicente - Serrano S M, Beguería S, López - Moreno J I, et al. A new global 0.5° gridded dataset (1901 - 2006) of a multiscalar drought index: Comparison with current drought index datasets based on the Palmer Drought Severity Index [J]. *Journal of Hydrometeorology*, 2010, 11(4): 1033 - 1043.
- [7] Shafer B A, Dezman L E, Development of a surface water

supply index (SWSI) to assess the severity of drought conditions in snowpack runoff areas[C] // Preprints, Western Snow Conf., Reno, NV, Colorado State University, 1982: 164 - 175.

- [8] Palmer W C. Keeping track of crop moisture conditions, nationwide: the new crop moisture index[J]. *Weatherwise* 1968, 21(4), 156 - 161.
- [9] Hollinger S E, Isard S A, Welford M R. A new soil moisture drought index for predicting crop yields[C] // Preprints, Eighth Conf. on Applied Climatology, Anaheim, CA, Amer. Meteor. Soc., 1993: 187 - 190.
- [10] Guttman N B. Comparing the Palmer drought index and the standardized precipitation index[J]. *Jawra Journal of the American Water Resources Association*, 1997, 34(1): 113 - 121.
- [11] Heim R R. A review of twentieth - century drought indices used in the United States [J]. *Bull. Am. Meteor. Soc.* 2002, 83(8): 1149 - 1165.
- [12] Mendoza B, Velasco V, Jauregui E. A study of historical droughts in southeastern Mexico [J]. *Journal of Climate*, 2006, 19(12): 2916 - 2934.
- [13] 郑景云,张丕远,周玉孚. 利用早涝次数建立历史时期早涝指数序列的试验[J]. *地理研究*, 1993, 12(3): 1 - 9.
- [14] 张德二. 中国三千年气象记录总集[M]. 南京:江苏教育出版社,凤凰出版社,2004.
- [15] 卢路,刘家宏,秦大庸. 海河流域1469 ~ 2008年早涝变化趋势及演变特征分析[J]. *水电能源科学*, 2011, 29(9): 8 - 11.

(上接第220页)

- [5] 李慧. 氨氮在黄土包气带中吸附解吸特征和影响因素探讨[D]. 西安:长安大学,2014.
- [6] 聂发辉,李娟花,刘占孟. 鄱阳湖湿地土壤对氨氮的吸附性能研究[J]. *华东交通大学学报*, 2015, 32(2): 136 - 142.
- [7] 武福平,王颖超,颜晓飞,等. 黄河兰州段悬移质沙对氨氮的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(8): 3201 - 3206.
- [8] 翟丽华,刘鸿亮,徐红灯,等. 浙江某农场土壤和沟渠沉积物对氨氮的吸附研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(8): 1770 - 1773.
- [9] 王而力,王嗣洪,赵晓亮. 风沙土不同有机组分对氨氮的吸附特征影响[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(7): 1357 - 1364.
- [10] 夏勇锋,何少华,林振波,等. 湘江底泥对氨氮的吸附动力学研究[J]. *安全与环境学报*, 2015, 15(2): 195 - 199.
- [11] 曹成立,孟秀敬. 长春市浅层地下水动态监测分析[J]. *吉林水利*, 2010(6): 58 - 61.
- [12] 于娟,张翼龙,王文中,等. 新安镇南浅层地下水平面温度分布及影响因素[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(3):

1668 - 1671.

- [13] Rakhshae R, Khosravi M, Ganji M T. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 134(1 - 3): 120 - 129.
- [14] 李朝丽,周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1406 - 1411.
- [15] Caceres - Jensen L, Rodriguez - Becerra J, Parra - Rivero J, et al. Sorption kinetics of diuron on volcanic ash-derived soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 602 - 613.
- [16] Agrawal A, Sahu K K. Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2): 915 - 924.
- [17] 陈坚. 氨态氮在包气带介质中的吸附机制及转化去除研究[D]. 北京:中国地质大学,2011.