

pH 和共存阳离子对草莓茎吸附水体氨氮的影响

刘海伟^{1,2}, 刘云¹, 王海云¹, 董元华^{1*}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:为了开发新型氨氮吸附剂和探讨环境因素对氨氮吸附的影响,以草莓茎为吸附材料,通过批平衡法研究了不同初始 pH、共存阳离子、初始浓度和温度下氨氮去除的特点。结果表明,等温吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 这 2 种模型,理论最大吸附量 q_m 在 15、25 和 35℃ 下分别为 3.05、4.24 和 4.79 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。温度升高有利于草莓茎对氨氮的吸附。草莓茎吸附氨氮最适初始 pH 为 4~8。低 pH 减少草莓茎表面负电荷,高 pH 减少溶液中 NH_4^+ 的含量,都减少氨氮的吸附。草莓茎对溶液 pH 的缓冲则缓和了两者对氨氮吸附的影响。共存阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对草莓吸附铵离子没有竞争作用,而 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 则由于其水解降低溶液的 pH 而显著降低草莓茎对氨氮的吸附。草莓茎吸附氨氮的应用 pH 范围较广且不易受废水中常见金属阳离子的干扰,说明草莓茎不仅可以作为废水中氨氮的吸附剂原料,而且较大多数矿物原料还有其自身的优势。

关键词:吸附剂;铵离子;氨氮;阳离子;等温线;pH;Zeta 电位

中图分类号:X52 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)08-1884-06

Effects of pH and Coexisting Cations on Ammonia Adsorption from Aqueous Solution by Strawberry Stem Powder

LIU Hai-wei^{1,2}, LIU Yun¹, WANG Hai-yun¹, DONG Yuan-hua¹

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Batch equilibrium experiments were carried out to study ammonia adsorptions from aqueous solution by strawberry (*Fragaria ananassa* Duchesne) stem powder. The effects of pH, coexisting cations, initial ammonia concentration and temperature were investigated as well. The results showed that the equilibrium data fitted well to the Langmuir model and Freundlich model, and the maximum adsorption capacities were 3.05, 4.24 and 4.79 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at 15, 25 and 35°C respectively. The increase of temperature was favorable to ammonia adsorption. The optimal pH of ammonia adsorption was in the range of 4-8. The NH_4^+ content decreased at higher pH and the negative charges decreased at lower pH, resulting in the decrease of ammonia adsorption at both higher and lower pH. The pH changes after adsorption buffered both effects. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} had no effect on ammonia adsorption by strawberry stem, but Zn^{2+} and Al^{3+} decreased the adsorption for their hydrolyzation. The ammonia adsorption by strawberry stem powder could be applied in a large pH range and could not be affected by usual metal cations in wastewater, therefore the strawberry stem powder not only could be a suitable ammonia adsorbent, but also had advantages comparing with most mineral materials.

Key words: adsorbent; ammonium ion; ammonia nitrogen; cation; isotherm; pH; Zeta potential

含有过量氨氮的工业废水、农田径流和畜牧养殖废水如果进入河流、湖泊等水体,可以促使其富营养化,减少水中溶解氧,毒害鱼类等水生生物。氨氮还降低水消毒和工业循环水杀菌处理的效率,增大用氯量,并腐蚀含铜的合金设备。因此,含高浓度氨氮的工农业废水必须经过处理后才能排放到自然环境中。现在常用的氨氮处理法有硝化反硝化法、折点氯化法、吹脱与气提法、化学沉淀法和催化氧化法等,但是更加经济高效和环境友好的氨氮去除的方法在近几十年来越来越被关注,主要集中在吸附法和离子交换法。对于吸附法和离子交换法,研究者们更倾向于从自然界寻找天然材料作为吸附剂或离子交换剂。对氨氮吸附效果较好且研究比较多的吸附

剂是矿物材料,如沸石,包括斜发沸石、丝光沸石等^[1-3]。此外,蒙脱土^[4]、高岭土^[4]、火山灰^[5]、粉煤灰^[6]、凹凸棒石^[7]、竹炭^[8]和硬硅钙石^[9]等矿物也对水体中的氨氮有较好的吸附作用。植物材料是自然界中另一种良好的吸附剂原料,已经在废水处理中被广泛研究,如去除水体中的重金属^[10]、染料^[11]、硝态氮^[12]、磷^[13]和酚类物质^[14]等。然而,植物材料作为吸附剂去除水体中氨氮的研究鲜见报

收稿日期:2009-10-21;修订日期:2010-01-04

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAD10B05);国家自然科学基金项目(20907058);江苏省自然科学基金项目(BK2008499)

作者简介:刘海伟(1981~),男,博士研究生,主要研究方向为水环境污染与生态修复,E-mail:heavyliu@163.com

* 通讯联系人,E-mail:yhdong@issas.ac.cn

道.因为在氨氮吸附过程中,pH、氨氮浓度、温度和共存离子的影响较大^[3,7],因此本研究首先探讨这些因素对植物材料草莓茎粉吸附水体中氨氮的影响,以期开发植物材料成为氨氮吸附剂提供理论支持.

1 材料与方法

1.1 材料

供试植物草莓(*Fragaria ananassa* Duchesne)采集于南京郊区.用水清洗草莓茎表面去除灰尘和可溶杂质后,室内阴干.样品在 105℃ 下杀青 15 min 后,在 70℃ 烘 10 h.干样品粉碎后过 30 目筛,置于自封塑料袋中作为吸附剂备用.吸附实验用草莓茎粉的比表面积采用氮气吸附法测定,BET 法计算^[15].草莓茎中木质素和综纤维素含量的测定参照文献[16~18].

1.2 主要仪器

微电泳仪(JS94H 型,上海中晨数字技术设备有限公司),恒温振荡器(SHA-C 型,常州国华电器有限公司),低速台式大容量离心机(RJ-TDL-5A 型,无锡市瑞江分析仪器有限公司),pH 计(PHS-3CT 型,上海康仪仪器有限公司).

1.3 实验方法

初始 pH 值的影响实验中,溶液初始 pH 值设 2~12 共 11 个处理,用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 或 NaOH 溶液调节,各溶液中氨氮含量均为 50 mg·L⁻¹.吸附实验采用批平衡法进行.称取 0.2 g 吸附剂样品置于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 氨氮溶液.离心管在 25℃ 下 250 r·min⁻¹ 振荡 24 h 以达到吸附平衡.平衡后离心管在 4 000 r·min⁻¹ 下离心 5 min,上清液再用 0.45 μm 微孔滤膜过滤.用蒸馏和滴定法^[19]测定滤液中氨氮浓度.空白实验以去离子水代替氨氮溶液进行以上过程.每个测定样品设 3 个重复.平衡后各溶液的 pH 值也被测定.

氨氮初始浓度和温度影响实验中,初始浓度设为 10、25、50、100、200、500、800 和 1 000 mg·L⁻¹,振荡温度为 15、25 和 35℃,同样采用批平衡法依照以上相同步骤进行实验.共存阳离子影响实验中,选择 3 个价态的阳离子,各阳离子溶液均用其氯盐配制,分别为 KCl、NaCl、CaCl₂·2H₂O、MgCl₂·6H₂O、ZnCl₂ 和 AlCl₃·6H₂O.实验溶液中氨氮含量为 50 mg·L⁻¹,阳离子浓度设为 0.001、0.002 5、0.005、0.01、0.05 和 0.1 mol·L⁻¹ 共 6 个水平.同样依批平衡步骤进行实验.平衡后各溶液的 pH 值

也被测定.

草莓茎表面的 Zeta 电位也进行了测定.用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 或 NaOH 溶液调节 0.001 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液 pH 分别为 1.5、3、4、5、6、7、8、9、10 和 11,各 50 mL 分别置于 10 个三角瓶中,再分别加入 0.03 g 过 200 目筛的草莓茎粉,振荡 12 h,重新调节各 pH,再重复 2 次振荡和调节 pH,静置 12 h,先测各溶液 pH,再用微电泳仪测定各溶液中材料表面 Zeta 电位,每个数据取 10 次测量的平均值.

1.4 数据处理

氨氮的吸附率(%)、吸附量(q , mg·g⁻¹)分别用下列公式计算:

$$\text{吸附率}(\%) = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{吸附量 } q = (c_0 - c_e) V / m \quad (2)$$

式中 c_0 (mg·L⁻¹) 和 c_e (mg·L⁻¹) 分别是初始和吸附平衡后溶液中氨氮浓度, V (L) 是加入溶液的体积, m (g) 是吸附剂质量.

常用等温线模型的线性表达式为:

$$\text{Langmuir 模型 } \frac{c_e}{q} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} c_e \quad (3)$$

$$\text{分离常数 } R_L = \frac{1}{1 + b c_0} \quad (4)$$

$$\text{Freundlich 模型 } \ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (5)$$

式中 b (L·mg⁻¹) 是 Langmuir 常数, q_m (mg·g⁻¹) 是单分子层最大吸附量;分离常数(R_L) 是 Langmuir 模型本质的另一个表达,它有 4 种状态: $0 < R_L < 1$ 表示良性吸附, $R_L > 1$ 表示不利于吸附, $R_L = 1$ 表示线性吸附, $R_L = 0$ 表示不可逆吸附^[11]; K [(mg·g⁻¹)·(L·mg⁻¹)^{1/n}] 是 Freundlich 常数, n 是与吸附强度有关的指数.

2 结果与讨论

2.1 氨氮初始浓度和温度对氨氮吸附的影响

从图 1 中的等温线可以看出,氨氮的吸附量随初始氨氮浓度的增加而增加.在氨氮低浓度 10 mg·L⁻¹ 时,氨氮去除率已达到 100%,相应吸附量为 1.25 mg·g⁻¹.氨氮吸附的等温线是经典的 L 型,因此用 Langmuir 和 Freundlich 这 2 个模型进行数据拟合,计算出的参数值列于表 1. 3 个温度下的等温线数据 Langmuir 模型 ($R^2 \geq 0.996$) 和 Freundlich 方程 ($R^2 \geq 0.950$) 模型都能较好描述等温吸附过程. Langmuir 模型中 q_m 表示单分子层理论最大吸附量,

可以在一定程度反映吸附剂的吸附能力. 在 15、25 和 35℃ 下 q_m 分别为 3.05、4.24 和 4.79 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 已经达到或超过天然矿物吸附材料的对氨氮的吸附水平^[1,7-9,20,21]. Langmuir 模型中 $b > 0$, 所以 Langmuir 模型本质的另一个表达方式分离常数 $0 < R_L < 1$, 可知草莓茎吸附氨氮属于良性吸附. Freundlich 模型的 $1/n < 1$ 也可以说明, 草莓茎对氨氮的吸附为良性吸附^[11]. 由图 1 还可以看出, 随着温度的升高各浓度时草莓茎对氨氮的吸附量都随之增加, 所以温度升高有利于氨氮的吸附, 说明草莓茎对氨氮的吸附可能是吸热反应. 以上结果都说明草莓茎已经具备作为水体氨氮吸附剂的基本条件.

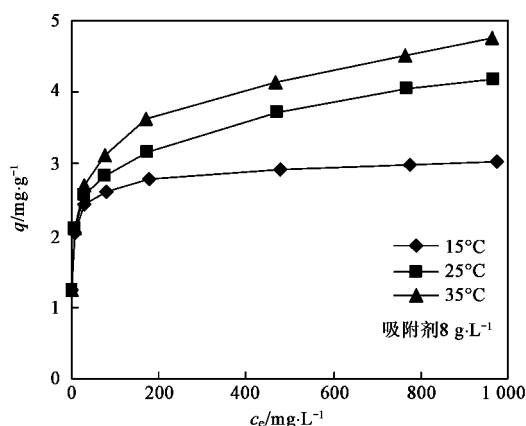


图 1 草莓茎对氨氮吸附的等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of ammonia nitrogen onto strawberry stem powder

表 1 氨氮吸附 Langmuir 和 Freundlich 模型的拟合常数

温度 /℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	b / $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K^{(1)}$	$1/n$	R^2
15	3.05	0.0879	1.000	1.793	0.080	0.950
25	4.24	0.0292	0.997	1.547	0.143	0.996
35	4.79	0.0273	0.996	1.515	0.166	0.996

1) 单位: $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$

2.2 pH 对氨氮吸附的影响

草莓茎对氨氮的吸附量随 pH 升高先增加后减少, 如图 2 所示. 氨氮吸附的最适 pH 为 4~8, 在此范围内氨氮吸附量没有显著差异, 为 2.89~2.96 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 显著高于其它 pH 下氨氮吸附量. 当体系初始 pH 低于 4 或高于 8 时, 氨氮吸附量骤降, 说明偏高和偏低的 pH 环境都不利于吸附剂对氨氮的吸附. 特别是在初始 pH 为 2 和 12 时, 氨氮吸附量比 pH 8 时分别下降了 64.2% 和 46.0%.

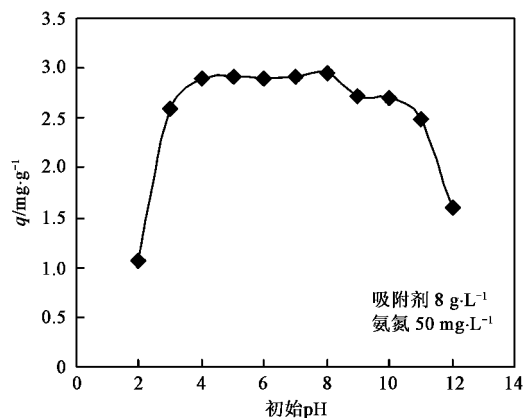


图 2 初始 pH 值对氨氮吸附的影响

Fig. 2 Effect of initial pH on ammonia adsorption by strawberry stem powder

pH 对草莓茎吸附氨氮的影响首先是因为 pH 影响到氨氮的形态 (NH_4^+ 和 NH_3). 在水溶液中, 氨氮存在反应:



因此 pH 的升高或降低对以上反应的平衡有影响, 从而影响到氨氮溶液中 NH_4^+ 和 NH_3 的比例. 此外, 溶液中还存在平衡反应:



因为两反应的平衡常数分别为 $K_1 = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$ 和 $K_2 = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, 两式相除整理后得到:

$$[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = K_2/K_1 [\text{H}^+] \quad (8)$$

由于 $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, 所以由式 (8) 可以整理得出 NH_4^+ 在溶液中占总氨氮的摩尔分数为:

$$[\text{NH}_4^+] = 1/(1 + 10^{\text{pH}} K_2/K_1) \times 100\% \quad (9)$$

因为平衡常数和反应标准自由能变关系有 $\ln K = -\Delta G_r^0/RT$, 所以:

$$K_2/K_1 = \exp[(\Delta G_{r1}^0 - \Delta G_{r2}^0)/RT] \quad (10)$$

而由化学反应热力学理论可知反应式 [(6) 和 (7)] 的反应标准自由能变 ΔG_r^0 与反应各组分的标准生成自由能 ΔG_f^0 的关系为:

$$\Delta G_{r1}^0 = \Delta G_f^0(\text{NH}_4^+) + \Delta G_f^0(\text{OH}^-) - \Delta G_f^0(\text{NH}_3) \quad (11)$$

$$\Delta G_{r2}^0 = \Delta G_f^0(\text{H}^+) + \Delta G_f^0(\text{OH}^-) \quad (12)$$

把式 (11) 和 (12) 代入式 (10) 可得到:

$$K_2/K_1 = \exp\{[\Delta G_f^0(\text{NH}_4^+) - \Delta G_f^0(\text{H}^+) - \Delta G_f^0(\text{NH}_3)]/RT\} \quad (13)$$

又因 $\Delta G_f^0(\text{H}^+) = 0$, $\Delta G_f^0(\text{NH}_3) = -26.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^0(\text{NH}_4^+) = -79.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 气体常

数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ [22], 可以得到:

$$K_2/K_1 = \exp(-6350.73/T) \quad (14)$$

式中, T (K) 是热力学温度, 所以 K_2/K_1 仅与温度有关. 把式 (14) 代入式 (9), 铵离子占水溶液中总氨氮的摩尔分数为:

$$[\text{NH}_4^+] = 1/[1 + 10^{\text{pH}} \exp(-6350.73/T)] \times 100\% \quad (15)$$

可知水溶液中氨氮 2 种存在形态的分数仅与温度和 pH 有关. Clément 等 [23] 的计算方法与此不同, 但结果基本一致. 图 3 是在 25℃ 下不同 pH 时溶液中 NH_4^+ 占总氨氮的摩尔分数的变化趋势. 当 $\text{pH} < 7$ 时溶液中 NH_4^+ 为主要存在形式, 当 $\text{pH} > 7$ 时, 溶液中 NH_4^+ 迅速减少, 分子形态的 NH_3 相应增加, 因此不利于草莓茎对 NH_4^+ 的吸附.

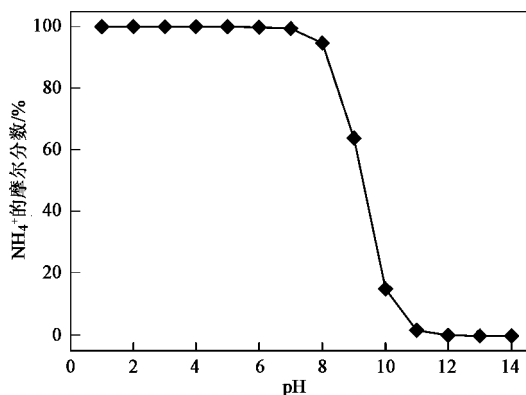


图 3 25℃ 下不同 pH 时氨氮溶液中铵离子摩尔分数的差异
Fig. 3 Molar percents of ammonium ion in ammonia nitrogen solution at different pH at 25℃

pH 不仅影响到氨氮在溶液中的形态, 而且还影响到草莓茎表面的电位. 图 4 所示草莓茎表面 Zeta 电位在所有实验 pH 下都是负值, 有利于草莓茎对阳离子 NH_4^+ 的吸附. 草莓茎表面带负电荷是由于其表面 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 基团的数量所决定的 [24]. 图 4 还表明 Zeta 电位随着 pH 降低而增加, 即随着 pH 降低草莓茎表面所带负电荷越少, 其对阳离子的静电引力越小. 特别在 $\text{pH} = 0.5$ 左右, 草莓茎 Zeta 电位为 0, 即达到所谓的等电点 (pI), 当 pH 再降低, 草莓茎颗粒将带正电荷. 因此, 随着 pH 的降低, 草莓茎表面对 NH_4^+ 的静电引力越小, 从而不利于对 NH_4^+ 的吸附. 这个结果还说明静电吸引可能是草莓茎吸附氨氮的机制之一.

所以 pH 对草莓茎吸附氨氮的影响与氨氮形态特征和吸附剂表面特性都有关. 此外, 还要考虑到草

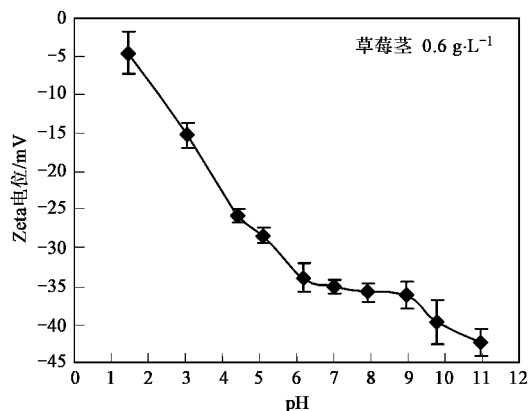


图 4 25℃ 不同 pH 值下草莓茎表面的 Zeta 电位
Fig. 4 Zeta-potentials of the strawberry stem powder at different pH at 25℃

莓茎进入溶液到对溶液 pH 的影响. 图 5 中吸附前后 pH 对比说明, 无论溶液中是否存在氨氮, 草莓茎的加入对溶液 pH 都有影响, 初始 pH 低于 6 平衡后则 pH 升高, 反之则 pH 降低, 所以草莓茎对溶液 pH 有缓冲作用, 这和其表面大量的带有正负电荷的基团有关. 这也证实了此前诸多对植物材料吸附剂缓冲 pH 的报道 [25]. 正是由于这种缓冲作用, 在溶液初始 pH 为 4~8 之间时, 草莓茎对氨氮的吸附量没有显著差异, 且即便在初始 $\text{pH} = 3$ 和 $\text{pH} = 11$ 时, 草莓茎对氨氮的吸附量也仅比 $\text{pH} = 8$ 时分别下降了 12.4% 和 16.0%. 也正是由于不同吸附材料之间这种缓冲作用的差异, 尽管各种材料对氨氮的吸附量随 pH 的变化趋势基本一致, 不同材料对氨氮的最适 pH 范围有所不同. Karadag 等 [20] 和 Ji 等 [26] 报道沸石和改性斜发沸石对氨氮吸附的最佳 pH 分别为 5~8 和 5~7. Marañón 等 [5] 发现火山灰对氨氮吸附的最佳 pH 为 7~8. 而王雅萍等 [7] 报道凹凸棒石吸

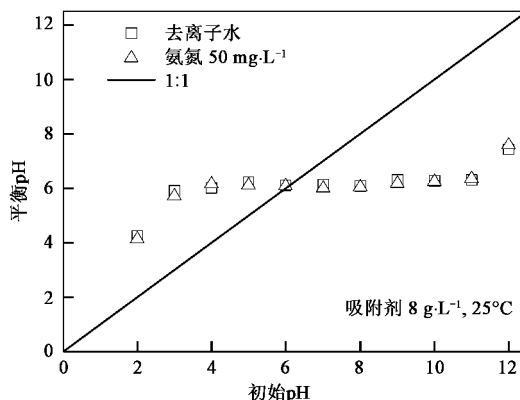


图 5 氨氮吸附前后溶液 pH 的对比
Fig. 5 Relationship of initial and equilibrium pH

附氮氮的最佳 pH 范围较宽,为 2.5~9. 不过,他们都认为在低 pH 下氮氮吸附之所以减少是由于氢离子与铵离子竞争吸附位点,因为这些研究基本认为矿物吸附氮氮的机制是离子交换,阳离子如 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等都会与 NH_4^+ 产生竞争,从而减少矿物对氮氮的吸附^[3].

2.3 共存阳离子对氮氮吸附的影响

矿物对氮氮的吸附既然受到阳离子的竞争影响,因此有必要研究共存阳离子对草莓茎吸附氮氮的影响. 3 个价态的 6 种阳离子在 6 个浓度下的影响结果见图 6. 各实验溶液中氮氮含量均为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,即 $0.0036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 可以看出 4 种共存阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在各浓度下对草莓茎吸附氮氮并无显著影响,4 种离子间差异也不显著,而且与不加入共存离子的氮氮吸附结果差异也不显著. 即使在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 4 种离子的强度已经是溶液中氮氮量浓度的 28 倍,对氮氮吸附也没有显著影响. 可见, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 共存阳离子在各浓度对草莓茎吸附氮氮没有竞争作用. Zn^{2+} 、 Al^{3+} 的加入对氮氮的吸附有显著影响,且 Al^{3+} 的影响较大. 氮氮吸附量随 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 浓度的增加而减小,且这种影响在阳离子浓度超过 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时趋于稳定. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 使草莓茎的氮氮吸附量分别下降了 66.7% 和 82.0%.

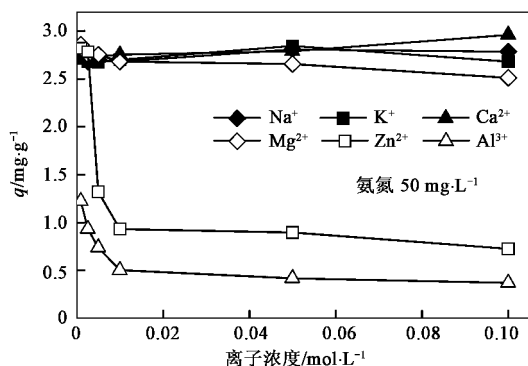


图 6 不同浓度共存阳离子对草莓茎吸附氮氮的影响

Fig. 6 Effects of cations on ammonia adsorption by strawberry stem at different concentrations

考虑到 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 在水溶液中的水解可能对溶液 pH 会有影响,因此吸附平衡后溶液的 pH 也被测定. 由图 7 可以明显地看出,溶液平衡 pH 随 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度升高变化并不显著,且 4 种离子间差异也不显著; Zn^{2+} 、 Al^{3+} 加入后溶液平衡 pH 则随其浓度的增加而减小. 图 6 中氮氮吸附量和图 7 中平衡 pH 随阳离子浓度变化趋势基本一致,因此

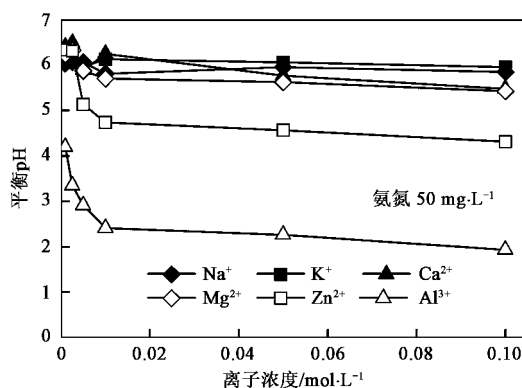
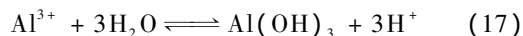
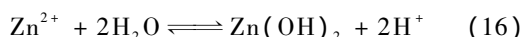


图 7 不同浓度阳离子共存时草莓茎吸附氮氮后的溶液平衡 pH

Fig. 7 Equilibrium pH after ammonia adsorption by strawberry stem at different concentrations of cations

对影响氮氮吸附较大的 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 加入后各浓度的氮氮吸附量和相应平衡 pH 作了线性回归,其相关系数 R^2 分别为 0.987 和 0.991. 因此, Zn^{2+} 、 Al^{3+} 对氮氮吸附的影响也不是竞争作用,而是由于其水解而改变了溶液的 pH,仍是 pH 降低的影响. K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等共存离子对矿物和草莓茎吸附氮氮的不同影响可能说明两者对氮氮的吸附机制有差异. 天然矿物一般具有规则的多孔性间架结构,如沸石是呈骨架状结构的多孔性铝硅酸盐晶体^[3],其表面大量 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子与 NH_4^+ 的离子交换作用是其吸附氮氮的主要机制之一. 所以, H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子在溶液中的存在会对 NH_4^+ 的吸附产生一定的竞争作用,其竞争力的大小视不同矿物结构成分等不同而不同^[3,4]. 植物材料也具有多孔结构,如草莓茎比表面积为 $0.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 但植物材料富含纤维素、半纤维素和木质素作为其主要组成成分,如草莓茎含综纤维素 71.5%,木质素 13.2%. 因此植物材料表面可能会有大量的极性基团,如羧基、醇基、醛基、酮基、酚基和醚基,这些具有束缚污染物能力的基团可能与植物材料吸附氮氮的机制有关^[27]. 这还需要以后进一步研究论证. 溶液中 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 的水解产物的水溶性较小[式(16)、(17)]特别是在非酸性条件下,因此废水中常见的金属阳离子主要是 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等. 废水中常见的金属阳离子对草莓茎吸附氮氮没有竞争和干扰,这是草莓茎比大多数矿物材料作为废水中氮氮吸附剂原料的一个优势. 植物材料是自然界中丰富的天然资源,一般作为农业废弃物处理,经济价值较低,因此原料成本低且采集方便,是废水处理吸附剂的有潜力的原材料,值得进一步

研究开发和应用.



3 结论

(1) 草莓茎对氨氮的吸附量随氨氮浓度升高而增加,等温吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 模型, 15、25 和 35℃ 时理论最大吸附量 q_m 分别为 3.05、4.24 和 4.79 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 已经达到或超过天然矿物吸附材料的对氨氮的吸附水平. 而且, Langmuir 和 Freundlich 模型参数 $b > 0$ 和 $1/n < 1$ 都说明草莓茎对氨氮的吸附属于良性吸附. 这说明草莓茎已经具备氨氮吸附剂的基本条件.

(2) 升高温度有利于草莓茎对氨氮吸附, 说明草莓茎吸附氨氮可能是吸热过程.

(3) 草莓茎的氨氮吸附量随 pH 升高先增加后降低. 草莓茎表面 Zeta 电位随 pH 降低而增加, 因而草莓茎表面负电荷减少, 对 NH_4^+ 静电引力也减小, 从而导致低 pH 下氨氮吸附量降低; pH 高于 7 后溶液中 NH_4^+ 含量降低, 所以高 pH 下氨氮吸附量也降低. 但草莓茎对溶液 pH 的缓冲则在一定程度上缓和了两者对氨氮吸附的影响, 因此草莓茎吸附氨氮最适 pH 为 4~8.

(4) 共存阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对草莓吸附氨氮没有显著影响, 而 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 则显著降低草莓茎对氨氮的吸附. Zn^{2+} 、 Al^{3+} 对吸附的影响是由于其水解后降低了溶液的 pH. 草莓茎比大多数矿物材料作为废水氨氮吸附剂有其独到的优势, 即不受废水中常见金属阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的干扰.

致谢: 感谢本单位徐仁扣研究员、马毅杰研究员、姜军老师、黄玉娟老师和袁金华博士等在材料理化特性实验中的指导与帮助.

参考文献:

- [1] Saltali K, Sari A, Aydın M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality [J]. J Hazard Mater, 2007, **141**: 258-263.
- [2] Nguyen M L, Tanner C C. Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites [J]. New Zeal J Agr Res, 1998, **41**: 427-446.
- [3] 温东辉, 唐孝炎. 天然斜发沸石对溶液中 NH_4^+ 的物化作用机理 [J]. 中国环境科学, 2003, **23**(5): 509-514.
- [4] 史红星, 刘会娟, 曲久辉. 无机矿质颗粒悬浮物对富营养化水体氨氮的吸附特性 [J]. 环境科学, 2005, **26**(5): 72-76.
- [5] Marañón E, Ulmanu M, Fernández Y, et al. Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff [J]. J Hazard Mater, 2006, **137**: 1402-1409.
- [6] 赵统刚, 吴德意, 陈建刚, 等. 粉煤灰合成沸石同步脱氮除磷特性的研究 [J]. 环境科学, 2006, **27**(4): 696-700.
- [7] 王雅萍, 刘云, 董元华, 等. 凹凸棒石粘土对氨氮废水吸附性能的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(4): 1525-1529.
- [8] 张爱莉, 朱义年, 纪锐琳, 等. 竹炭对氨氮的吸附性能及其影响因素的研究 [J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(6): 19-21, 50.
- [9] 韩剑宏, 胡彩霞, 郝敏, 等. 硬硅钙石吸附焦化废水氨氮的动力学性能研究 [J]. 污染防治技术, 2008, **21**(3): 1-4.
- [10] Wan-Ngah W S, Hanafiah M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review [J]. Bioresour Technol, 2008, **99**: 3935-3948.
- [11] Ho Y S, Chiang T H, Hsueh Y M. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent [J]. Process Biochem, 2005, **40**: 119-124.
- [12] Orlando U S, Baes A U, Nishijima W, et al. Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity [J]. Chemosphere, 2002, **48**: 1041-1046.
- [13] Eberhardt T L, Min S. Biosorbents prepared from wood particles treated with anionic polymer and iron salt: Effect of particle size on phosphate adsorption [J]. Bioresour Technol, 2008, **99**: 626-630.
- [14] Din M, Azam T, Hameed B H, et al. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell [J]. J Hazard Mater, 2009, **161**: 1522-1529.
- [15] GB/T 19587-2004, 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积 [S].
- [16] GB/T 2677.1-93, 造纸原料分析用试样的采取 [S].
- [17] GB/T 2677.8-94, 造纸原料酸不溶木素含量的测定 [S].
- [18] GB/T 2677.10-1995, 造纸原料纤维素含量的测定 [S].
- [19] APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association) and WEF (Water Environment Federation). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. (20th edition). Washington D C: APHA, 1998.
- [20] Karadag D, Koc Y, Turan M, et al. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite [J]. J Hazard Mater, 2007, **144**: 432-437.
- [21] Liang Z, Ni J. Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process [J]. J Hazard Mater, 2009, **166**: 52-60.
- [22] Stumm W, Morgan J J. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters [M]. (3rd edition). New York: John Wiley & Sons, Inc, 1996. 976-999.
- [23] Clément B, Merlin G. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed [J]. Sci Total Environ, 1995, **170**: 71-79.
- [24] Feng N, Guo X, Liang S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel [J]. J Hazard Mater, 2009, **164**: 1286-1292.
- [25] Benaïssa H. Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions [J]. J Hazard Mater, 2006, **132**: 189-195.
- [26] Ji Z, Yuan J, Li X. Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite [J]. J Hazard Mater, 2007, **141**: 483-488.
- [27] Pagnanelli F, Mainelli S, Veglio F, et al. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling [J]. Chem Eng Sci, 2003, **58**: 4709-4717.