

# 不同电解质对牛粪生物质炭中腐殖酸吸附-解吸的影响<sup>①</sup>

黄惠群<sup>1,2</sup>, 曾和平<sup>1\*</sup>, 张健瑜<sup>1</sup>, 李 灿<sup>1</sup>

(1 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500; 2 广东省生态环境技术研究所, 广州 510650)

**摘要:** 本文研究了 NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3 种背景电解质对牛粪生物质炭中腐殖酸吸附和解吸的影响。结果表明: 在这 3 种背景电解质作用下, 牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率随着加入液腐殖酸浓度的增加而增加, 但是增加速度逐渐变缓。3 种背景电解质相比, NaCl 中牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率均为最高, 吸附量范围为 0.13 ~ 6.10 mg/g, 吸附率范围为 25.40% ~ 87.14%。随着加入液腐殖酸浓度的增加, 吸附态腐殖酸的解吸量逐渐增加, 解吸率逐渐减小。3 种背景电解质相比, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中牛粪生物质炭吸附的腐殖酸的解吸量最高, 解吸量范围为 0.15 ~ 0.78 mg/g。加入液腐殖酸浓度为 140 mg/L, 3 种背景电解质中牛粪生物质炭吸附的腐殖酸的解吸量均达到最大值, 解吸量的大小顺序为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>>NaCl。Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对腐殖酸的解吸率影响最大, 解吸率范围为 17.24% ~ 90.55%, NaCl 对腐殖酸的解吸率影响最小, 解吸率范围为 8.22% ~ 53.54%。用 Langmuir 拟合 3 种背景电解质中腐殖酸的等温吸附曲线和等温解吸曲线, 其相关系数都达到显著水平。研究结果揭示了不同背景电解质对牛粪生物质炭吸附和解吸腐殖酸的影响, 可为土壤保土保肥提供理论参考。

**关键词:** 电解质; 牛粪生物质炭; 腐殖酸; 吸附; 解吸

**中图分类号:** S157.1; S157.2; S157.3 **文献标识码:** A

土壤养分主要来源于土壤腐殖质, 土壤腐殖质对土壤的物理、化学、生物学性质都有重要影响, 是土壤肥力指标之一<sup>[1]</sup>。腐殖质是土壤有机质的主体<sup>[2]</sup>, 其组成和性质随生物气候条件不同而存在显著差异<sup>[3-4]</sup>。一般来说, 土壤腐殖质主要由胡敏酸、富啡酸和胡敏素所组成, 其中胡敏酸和富啡酸总称为腐殖酸(HA)。腐殖酸(HA)的流失是土壤侵蚀导致土壤养分流失和土壤肥力下降的关键问题。减少腐殖酸(HA)流失, 对保障土壤肥力至关重要。近年来, 生物质炭(Biochar)在国内外关注度广泛提高, 它是秸秆、稻壳、木屑等农业废料或生活垃圾在低氧或缺氧条件下, 经热解炭化产生的一类高度芳香化的难溶性固态物质<sup>[5]</sup>。生物质炭是一种新型吸附剂<sup>[6]</sup>, 对腐殖酸有较好的吸附作用。经研究表明, 生物质炭有较大的比表面积, 孔隙结构发达且有较高的电荷密度<sup>[7]</sup>, 可以提高土壤孔隙度和土壤保土保肥能力<sup>[8-9]</sup>, 还能提高对养分的吸附能力<sup>[10]</sup>。

到目前为止生物质炭对氮、磷等营养组分吸附和解吸研究较多<sup>[11-14]</sup>, 但对于生物质炭中腐殖酸(HA)

吸附-解吸的研究还较少。在龙川江流域地带牛粪大量堆积, 如何处置牛粪, 对去资源化和再利用有待解决。因此, 本文以牛粪为原料制备生物质炭, 研究不同的背景电解质(NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)对牛粪生物质炭中腐殖酸(HA)吸附-解吸的影响, 为提高腐殖酸(HA)利用率提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

本试验以牛粪为生物质炭的制备原料, 供试牛粪来自云南省楚雄州牟定县龙丰村旱地。生物质炭制备方法: 牛粪经风干, 破碎至 2 ~ 4 cm, 装入铝盒中, 放入可编辑气氛保护箱式炉(SRJX-4-13, 北京市永光明医疗仪器有限公司), 在通入氮气保护的情况下, 以 8 °C/min 的速率升温, 热解温度为 600 °C, 慢速热解 2.5 h。随炉自然冷却至室温后取出, 研钵研磨, 过 100 目筛, 贮存。

### 1.2 腐殖酸溶液的配制

称取 1 g 的商品 HA(生化试剂), 加入一定量的

基金项目: 国家自然科学基金项目(41461061)资助。

\* 通讯作者(dabatou@126.com)

作者简介: 黄惠群(1989—), 男, 湖南邵阳人, 硕士研究生, 主要从事水土保持研究。E-mail: 978344016@qq.com

去离子水和 NaOH 溶液使其逐渐溶解,配制成 1 L 的 HA 溶液,放置 24 h,再用 HCl 调节 pH 为 7,过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜后待用。取 10 ml 储备液,进行总有机碳(TOC)含量的测定,并以 TOC 含量表示 HA 含量,配制成 HA 储备液,于冰箱中冷藏备用。

### 1.3 试验方法

**1.3.1 等温吸附试验** 称取过 0.2 mm 的牛粪生物质炭 0.5 g 于离心管中并称重( $W_1$ ),按照 1:25 的样液比分别将含腐殖酸为 0、10、20、40、60、80、100、120、140 mg/L 的溶液 25 ml(分别以 0.01 mol/L 的 NaCl、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  作背景电解质,再加几滴氯仿以防止微生物繁殖),用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 为 7,放于 25  $^\circ\text{C}$  恒温箱中持续振荡 24 h,于 8 000 r/min 条件下离心 10 min 并过滤,测定滤液中的腐殖酸浓度并计算含量,每个处理 3 次重复,在  $\text{UV}_{254}$  下测其吸光度<sup>[15]</sup>。

**1.3.2 等温解吸试验** 取浓度为 10、20、40、60、80、100、120、140 mg/L 的上述样品,将含有分离出上清液的离心管称重( $W_2$ ),计算残留液中含腐殖酸量( $W_2-W_1$ ),然后分别加入 0.01 mol/L 的 NaCl、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液 25 ml,放置于 25  $^\circ\text{C}$  恒温箱中持续振荡 24 h,于 8 000 r/min 条件下离心 10 min,倾倒入上清液并过滤,测定上清液腐殖酸浓度。根据吸附平衡后的浓度、残留液体积计算腐殖酸的解吸量。每个处理 3 次重复。

### 1.4 测定方法

生物质炭表面形态结构采用扫描电子显微镜(SSX-550,日本岛津)进行观察测定;生物质炭元素含量采用元素分析仪(Vario Macro cube,德国 Elementar)及 EDS 元素分析仪分别对 C、N、O 和 Ca、K、Fe 等元素测定;生物质炭比表面积和孔隙度/孔径分别采用 BET 单点法用 004A 型 BET 氮吸附比表仪进行测定和全自动快速中孔/微孔分析仪(ASAP2020,天津港东科技股份有限公司)进行测定;

腐殖酸浓度采用紫外可见分光光度计进行测定。

### 1.5 数据分析

按下列公式计算吸附量、解吸量和解吸率:

吸附量(mg/g) = (初始浓度-平衡浓度)×溶液体积/称样质量

解吸量(mg/g) = 解吸液浓度×解吸液体积/称样质量

解吸率(%) = 解吸量/吸附量×100%

数据经 Excel 2010 整理,用 SPSS19.0 软件进行统计分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 牛粪生物质炭结构表征

**2.1.1 扫描电镜和元素含量分析** 本试验设定的 600  $^\circ\text{C}$  热解温度条件下烧制成牛粪生物质炭,生物质炭材料吸附腐殖酸与其本身的结构和元素组成相关,为此本试验对牛粪生物质炭进行 SEM 元素分析及 EDS 元素组成分析,并和牛粪进行了对比分析(表 1)。从表 1 可以看出,牛粪生物质炭和牛粪的几种元素进行对比,牛粪生物质炭中 Fe 比牛粪增加了 7.28%,可促进腐殖酸在土壤中吸附,减少其流失。牛粪生物质炭中的盐基离子  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{K}^+$  分别比牛粪增加了 10.77% 和 96.35%,这些盐基离子的增加有助于改善土壤肥力<sup>[16]</sup>。

从图 1 牛粪生物质炭的扫描电镜图可以看出:热解温度升高,生物质炭孔隙结构增加,且生物质炭表面的粗糙、分层程度越明显,这是由于牛粪在热解过程中,有机质不断分解、消耗,因此在生物质炭表面结构上留下了较多的孔,从而使得生物质炭整体疏松多孔;生物质各组分的热解所需温度不一样,导致生物质炭表面孔隙结构各异且排列不规则,热解温度越高,损失的组分越多,表面就越粗糙<sup>[17]</sup>。相对而言牛粪管状结构非常少,并且管状结构容易被其他的物体所堵塞,孔径比较小,孔洞也比较少,不利于吸附。

表 1 元素分析及 EDS 元素组成分析表(%)  
Table 1 The element analysis and analysis of EDS elemental composition

材料	C	N	O	Ca	K	Fe	其他
牛粪	46.72	2.85	20.34	5.85	2.74	3.02	18.48
牛粪生物质炭	41.63	1.74	26.86	6.48	5.38	3.24	14.98

**2.1.2 比表面积、孔径、孔容分析** 比表面积和孔隙/孔径是影响生物质炭吸附性能的关键因素。生物质炭的比表面积与生物质原料和制备条件相关,研究表明大多数生物质炭的比表面积在 0.1 ~ 410  $\text{m}^2/\text{g}$  之

间。表 2 中的数据是本实验制备的牛粪生物质炭比表面积等结构表征数据。结果表明,牛粪生物质炭 BET 比表面积约为 13.168  $\text{m}^2/\text{g}$ ,单点吸附总体积约为 2.28  $\times 10^{-2}$   $\text{cm}^3/\text{g}$ , t-Plot 微孔比表面积 4.369  $\text{m}^2/\text{g}$ , t-Plot

微孔体积  $1.82 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ , 平均孔径 6.628 nm。BET 比表面积和单点吸附总孔体积可以表征生物质炭孔隙结构的发达程度, t-Plot 微孔比表面积和 t-Plot 微孔体积表征生物质炭微孔结构的分布状况即微孔吸

附的性能。上述数据与相关文献数据无明显差异<sup>[18]</sup>, 结合电镜图片, 牛粪生物质炭具有发达的孔隙结构、吸附性能, 可以满足吸附腐殖酸的需要, 有利于土壤肥力的提高。

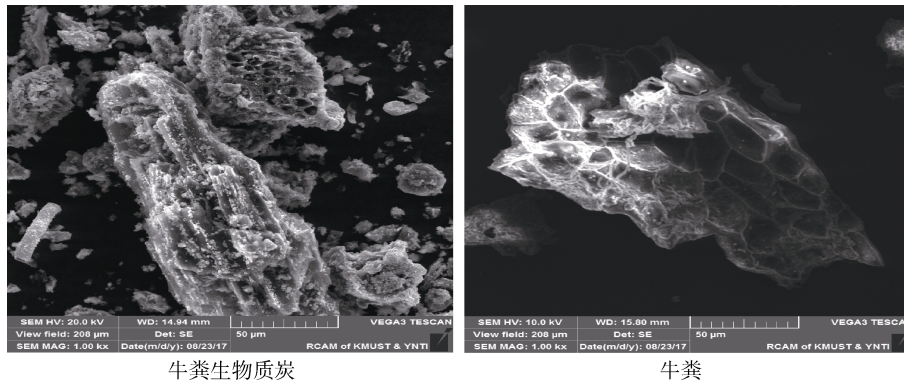


图 1 牛粪生物质炭与牛粪的 SEM 结构扫描图(5 000 倍)

Fig.1 The SEM structure scan of dairy manure biochar and dairy manure

表 2 牛粪生物质炭的孔隙结构、比表面积参数

Table 2 Pore structure、specific surface area parameters of the dairy manure biochar

热解温度(°C)	BET 比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )	单点吸附总孔体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	t-Plot 微孔比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )	t-Plot 微孔体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	平均孔径(nm)
600	13.168	$2.28 \times 10^{-2}$	4.369	$1.82 \times 10^{-3}$	6.628

## 2.2 牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率的影响

在不同背景电解质条件下, 牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附呈现不同的特征, 从表 3 可以看出:  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  3 种背景电解质对牛粪生物质炭中腐殖酸都有较大的吸附量; 对同种背景溶液而言, 随着加入液中腐殖酸浓度增加, 牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量逐渐增加, 吸附率从刚开始的快速增加, 到后面缓慢增加, 直至达到饱和吸附量。3 种背景溶液的化学组成不同, 导致背景电解质中的离子不同, 因此牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附作用存在差异。在加入液为低浓度(10 ~ 20 mg/L)时,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率最大, 分别为 0.17 ~ 0.62 mg/g、35.20% ~ 62.00%;  $\text{NaCl}$  中牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率其次, 分别为 0.13 ~ 0.60 mg/g、25.4% ~ 60.00%;  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  中牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率最小, 分别为 0.12 ~ 0.37 mg/g、12.00% ~ 37.00%。在加入液浓度为中高浓度(40 ~ 120 mg/L)时, 3 种背景电解质相比,  $\text{NaCl}$  中牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率最大, 其次是  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 最后是  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 。在加入液为高浓度(140 mg/L)时,  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  中牛粪生物质炭对腐殖酸吸附量达到最大, 吸附率也达到最大, 吸附量范围为 4.36 ~ 6.10 mg/g, 吸附率范围为 62.28% ~ 87.14%。

3 种背景电解质相比, 牛粪生物质炭对腐殖酸最大吸附量和吸附率存在显著的差异,  $\text{NaCl}$  中牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率最大, 分别为 6.10 mg/g、87.14%, 均为  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  中牛粪生物质炭对腐殖酸吸附的 1.40 倍;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率其次, 分别为 5.89 mg/g、84.14%, 均为  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  中牛粪生物质炭对腐殖酸吸附的 1.35 倍;  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  中牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率最小。

## 2.3 牛粪生物质炭对腐殖酸的解吸量和解吸率的影响

将 3 种背景电解质对腐殖酸的解吸量与加入腐殖酸浓度作等温解吸曲线, 牛粪生物质炭吸附的腐殖酸只有部分被解吸下来, 而且随着加入腐殖酸浓度的增加, 解吸量也随之增加。由表 4 可知, 在腐殖酸浓度为 10 ~ 60 mg/L 时, 牛粪生物质炭对腐殖酸的解吸量增加迅速, 有可能  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  与腐殖酸竞争牛粪生物质炭的吸附位点,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  能把吸附在牛粪生物质炭的腐殖酸给替换出来, 3 种背景电解质相比, 牛粪生物质炭对腐殖酸的解吸量的大小顺序为  $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$ , 最大的  $\text{SO}_4^{2-}$  是最小的  $\text{Cl}^-$  的 1.56 倍。在腐殖酸浓度大于 60 mg/L 时, 3 种背景电解质对牛粪生物质炭中腐殖酸的解吸量增加放缓; 在腐殖酸浓度为 80 ~ 100 mg/L 时, 在  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  中牛粪生

物质炭对腐殖酸的解吸量相近,变化范围分别为 0.67 ~ 0.70 mg/g, 0.59 ~ 0.66 mg/g, 在  $\text{Cl}^-$  中牛粪生物质炭对腐殖酸的解吸量为 0.37 ~ 0.43 mg/g; 在腐殖酸浓

度为 120 ~ 140 mg/L 时,牛粪生物质炭对腐殖酸的解吸量的大小顺序为  $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$ , 这 3 种离子中牛粪生物质炭吸附的腐殖酸的解吸量达到最大值。

表 3 不同电解质对腐殖酸的吸附特征  
Table 3 Adsorption characteristics of humic acid by different electrolytes

电解质	测定指标	加入液浓度(mg/L)							
		10	20	40	60	80	100	120	140
NaCl	吸附率(%)	25.40	60.00	77.00	82.67	85.25	86.60	86.80	87.14
	吸附量(mg/g)	0.13	0.60	1.54	2.48	3.41	4.33	5.21	6.10
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	吸附率(%)	35.20	62.00	75.00	77.67	80.75	83.00	83.33	84.14
	吸附量(mg/g)	0.17	0.62	1.50	2.33	3.23	4.15	5.00	5.89
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	吸附率(%)	12.00	37.00	57.00	62.00	62.06	62.12	62.16	62.28
	吸附量(mg/g)	0.12	0.37	1.14	1.86	2.52	3.12	3.73	4.36

表 4 不同电解质对腐殖酸的解吸特征  
Table 4 Desorption characteristics of humic acid by different electrolytes

电解质	测定指标	加入液浓度(mg/L)							
		10	20	40	60	80	100	120	140
NaCl	解吸率(%)	53.54	47.91	20.51	14.45	10.93	9.94	8.80	8.22
	解吸量(mg/g)	0.07	0.29	0.32	0.36	0.37	0.43	0.46	0.50
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	解吸率(%)	86.85	75.46	37.70	26.75	20.63	16.78	15.05	13.26
	解吸量(mg/g)	0.15	0.47	0.57	0.62	0.67	0.70	0.75	0.78
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	解吸率(%)	90.55	76.77	44.86	29.45	23.53	21.17	18.66	17.24
	解吸量(mg/g)	0.11	0.29	0.51	0.55	0.59	0.66	0.70	0.75

腐殖酸的解吸率能反映  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  对牛粪生物质炭中腐殖酸解吸的活性,更能反映出腐殖酸的解吸特征。由表 4 可知,随着加入腐殖酸浓度增加,在  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  中牛粪生物质炭吸附的腐殖酸的解吸率从一个较大值逐渐减小并趋于稳定。在腐殖酸浓度为 10 ~ 80 mg/L 时,下降幅度较大,其中在  $\text{PO}_4^{3-}$  中,下降幅度达到 67.02%。总体而言,在低中腐殖酸浓度时  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  中牛粪生物质炭吸附的腐殖酸的解吸率较大,而  $\text{Cl}^-$  中牛粪生物质炭吸附腐殖酸的解吸率相对偏小。在腐殖酸浓度大于 80 mg/L 时,在  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  中牛粪生物质炭吸附的腐殖酸的解吸率逐渐减小并趋向于稳定。一般来说,解吸率的大小由吸附强度的高低所决定的,吸附强度越大,解吸率越小,吸附强度越小,解吸率越大,吸附强度的大小顺序为  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$ 。在低中高腐殖酸浓度下, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  对牛粪生物质炭的吸附态腐殖酸具有较好的有效性,其中  $\text{Cl}^-$  对牛粪生物质炭中的吸附态腐殖酸有效性最高。3 种离子中牛粪生物质炭吸附的腐殖酸的最高解吸率和最低解吸率的大小顺序都为  $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ , 其极差值分别为 73.31%、73.59%、45.32%。通过上述证明了在低中高腐殖酸浓度中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、

$\text{PO}_4^{3-}$  对牛粪生物质炭吸附腐殖酸的解吸率影响较大,相对而言  $\text{Cl}^-$  的影响较小, $\text{Cl}^-$  相对于  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  作用下牛粪生物质炭对腐殖酸有较大的吸附性。

#### 2.4 牛粪生物质炭对腐殖酸的等温吸附解吸方程

以牛粪生物质炭在不同浓度下所得的平衡液浓度为横坐标,平衡液浓度与吸附量、解吸量的比值分别为纵坐标做 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合的等温吸附和等温解吸结果见表 5。拟合度  $R^2(\text{Langmuir}) > R^2(\text{Freundlich}) > 0.937$ , 由此可见,牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附以单层分子不均匀吸附模式为主,同时也存在着多层分子吸附。根据方程计算牛粪生物质炭吸附腐殖酸的平衡参数  $R_L$  均小于 1 (0.194 ~ 0.984), 说明牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附为有利吸附,而且随着初始浓度的增加,平衡参数减小,说明提高初始浓度有利于牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附。

将拟合的结果和所得的表征吸附和解吸特性的参数列表 6, 可见 Langmuir 方程能很好地拟合 3 种背景电解质对牛粪生物质炭中腐殖酸吸附和解吸的过程,其相关系数分别为 0.948 ~ 0.991, 0.892 ~ 0.970, 均达到显著水平。在 Langmuir 吸附方程参数中,  $Q_m$  为最大吸附量,反映了不同背景电解质对牛

表 5 不同电解质对腐殖酸的等温吸附方程拟合参数  
Table 5 Isotherm constants for humic acid adsorption by different electrolytes

电解质	Langmuir 方程			Freundlich 方程			$R_L$
	$K_L$	$R^2$	$Q_m$	$K_F$	$R^2$	$n$	
NaCl	0.019	0.948	25.814	0.499	0.937	1.117	0.819 ~ 0.984
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.030	0.962	15.731	0.533	0.941	1.259	0.194 ~ 0.771
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.016	0.991	9.852	0.062	0.995	0.928	0.279 ~ 0.844

粪生物质炭中腐殖酸吸附的差异以及吸附潜力,  $Q_m$  值的大小顺序为 NaCl>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaCl 的最大, 为 25.814 mg/g; Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的最小, 为 9.852 mg/g, 两者相差 2.62 倍。  $K_L$  则反映的是与吸附结合能有关的常数, 具有吸附强度的意义。假如  $K_L$  值越大, 说明固体对腐殖酸的吸附速率相对最大, 解吸速率

相对较小。最大缓冲容量(MBC)为  $K_L$  与  $Q_m$  的乘积, 能综合吸附量与强度因子的综合参数, 表示固体对养分的吸附特性。MBC 越大, 吸附能力越强; MBC 越小, 吸附能力越弱。不同背景电解质的 MBC 值在 0.158 ~ 0.490 之间, 大小顺序为 NaCl>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。

表 6 不同电解质对腐殖酸的等温解吸方程拟合参数  
Table 6 Isotherm constants for humic acid desorption by different electrolytes

电解质	Langmuir 吸附方程				Langmuir 解吸方程			
	$K_L$	$R^2$	$Q_m(\text{mg/g})$	MBC	$K_L$	$R^2$	$X_m(\text{mg/g})$	MBC
NaCl	0.019	0.948	25.814	0.490	0.028	0.892	0.593	0.166
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.030	0.962	15.732	0.472	0.037	0.933	0.918	0.034
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.016	0.991	9.852	0.158	0.021	0.970	0.992	0.021

在 Langmuir 解吸方程中,  $X_m$  为最大解吸量, 反映了牛粪生物质炭在一定温度、电解质等试验条件下, 对吸附的腐殖酸的解吸量达到最大限值, 与最大吸附量( $Q_m$ )值相近, 大小顺序为 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>NaCl, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的  $X_m$  最大, 为 0.992 mg/g, NaCl 的  $X_m$  最小, 为 0.593 mg/g。  $K_L$  值为解吸平衡常数, 其大小能在某种程度上反映生物质炭对吸附的腐殖酸解吸能力的强弱。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的  $K_L$  值最大, 为 0.037, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的  $K_L$  值最小, 为 0.021。最大缓冲容量(MBC)为  $K_L$  与  $X_m$  的乘积, 可以用来表征电解质对解吸能力的影响。通过 Langmuir 解吸方程拟合表明, 3 种背景电解质对腐殖酸的解吸能力不同, 即使 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的解吸量最大, 但是解吸能力不如 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。因为解吸量大并不代表电解质对腐殖酸的解吸能力强, 最大解吸量( $X_m$ )仅仅是电解质对腐殖酸的容量因子, 而最大缓冲容量(MBC)是综合了强度和容量因子, 能更好地反映电解质对腐殖酸的解吸能力。

### 3 讨论

由结果分析可知, 牛粪生物质炭吸附符合 Langmuir 吸附曲线, 这与朱志平等<sup>[19]</sup>研究碳纳米管吸附腐植酸的动力学、热力学及机理研究相似, 以单层分子吸附为主, 多层分子为辅, 平衡参数  $R_L < 1$ ,

为有利吸附。NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3 种背景电解质对牛粪生物质炭中腐殖酸的吸附和解吸影响不同。随着腐殖酸的浓度增加, 牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和解吸量增加, 解吸率降低, 这与黄容等<sup>[20]</sup>研究不同生物质灰渣对磷的吸附和解吸动力学特征相似; 但是吸附率是增加的, 这与黄容研究的结果又不一致。同时也与 Maghsoodloo 等<sup>[21]</sup>研究壳聚糖处理对活性炭吸附腐殖酸的影响相似, 其吸附量和吸附率随着腐殖酸浓度增加而增加。在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体系生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率小于 NaCl 体系, 主要因为牛粪生物质炭含有较高的 Ca, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和腐殖酸均易与 Ca 形成沉淀, 存在竞争作用; 而 CaCl<sub>2</sub> 是可溶盐, 不会与腐殖酸竞争 Ca, 所以在 NaCl 中牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率最高, 这与 Li 等<sup>[22]</sup>用 Ca 改性碳纳米管去除水中腐殖酸的结果相似, 腐殖酸的吸附量和吸附率得到提高。PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与牛粪生物质炭中的 Ca 形成 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 沉淀, 占据牛粪生物质炭的吸附位点, 导致牛粪生物质炭无法正常吸附到腐殖酸, 所以在 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率最低; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与牛粪生物质炭中的 Ca 形成 CaSO<sub>4</sub> 沉淀, 但其溶解度比 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 高, 所以在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和吸附率位于 NaCl 和 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 之间。而在解吸试

验中, 腐殖酸已经先行吸附完成,  $\text{Cl}^-$  对牛粪生物质炭中腐殖酸进行解吸时,  $\text{HA}$  与牛粪生物质炭中  $\text{Ca}$  形成沉淀, 占据牛粪生物质炭的吸附位点, 导致  $\text{HA}$  的解吸量和解吸率较低;  $\text{SO}_4^{2-}$  对牛粪生物质炭中腐殖酸进行解吸时,  $\text{SO}_4^{2-}$  与牛粪生物质炭中  $\text{Ca}$  形成沉淀, 但其溶解度比  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  高, 其在一定程度上能将腐殖酸解吸出来;  $\text{PO}_4^{3-}$  对腐殖酸进行解吸时,  $\text{PO}_4^{3-}$  与牛粪生物质炭中  $\text{Ca}$  形成沉淀, 同时又占据牛粪生物质炭的吸附位点, 导致  $\text{PO}_4^{3-}$  能将大部分腐殖酸从牛粪生物质炭中替换出来,  $\text{PO}_4^{3-}$  与牛粪生物质炭的吸附能要大于腐殖酸与牛粪生物质炭的吸附能, 因此  $\text{PO}_4^{3-}$  对牛粪生物质炭中腐殖酸的解吸率最高。Guan 和 Qin 等<sup>[23-24]</sup> 也得到类似的结论, 即  $\text{PO}_4^{3-}$  与金属氧化物的吸附能大于腐殖酸与金属氧化物的吸附能。MBC 是  $K_L$  与  $Q_m$  的乘积, 反映吸附能力的大小, 吸附能力的大小顺序为  $\text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4$ , 可能是吸附强度越大吸附能力也就越大。同时 MBC 也是  $K_L$  与  $X_m$  的乘积, 反映解吸能力的大小, 解吸能力的大小顺序为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{NaCl}$ , 但是解吸量最大的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  解吸能力不如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 可能是  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  解吸强度不如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。通过上述分析可知, 背景电解质  $\text{NaCl}$  中腐殖酸的吸附量和吸附率最大, 解吸量和解吸率最小, 有利于牛粪生物质炭更好地吸附腐殖酸, 减少腐殖酸的流失。

#### 4 结论

1) 在  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  3 种背景电解质作用下, 随着腐殖酸浓度的增加, 牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附量和解吸量也是增加的, 吸附量的大小顺序为  $\text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4$ , 解吸量的大小顺序为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{NaCl}$ ; 随着腐殖酸浓度的增加, 牛粪生物质炭对腐殖酸的吸附率也是增加的, 而腐殖酸的解吸率是降低的。吸附率的大小顺序为  $\text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4$ , 解吸率的大小顺序为  $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$ 。

2) 牛粪生物质炭吸附腐殖酸符合 Langmuir 吸附曲线, 以单层分子不均匀吸附模式为主, 同时也存在着多层分子吸附, 平衡参数  $R_L$  均小于 1 (0.194 ~ 0.984), 说明牛粪生物质炭吸附腐殖酸为有利吸附。

3) 最大缓冲容量(MBC)用来描述吸附能力和解吸能力参数, 吸附能力的大小顺序为  $\text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4$ , 解吸能力的大小顺序为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{NaCl}$ 。

4) 背景电解质  $\text{NaCl}$  可以更好用于牛粪生物质

炭吸附和解吸腐殖酸, 有利于更大程度上吸附腐殖酸, 减少腐殖酸的流失, 有利于保土保肥。

#### 参考文献:

- [1] Shindo H, Yoshida M, Yamamoto A, et al. 13C values of organic constituents in Japanese volcanic ash soils[J]. Soil Science, 2005, 170(3): 175-182
- [2] 吴景贵, 王明辉, 万忠梅, 等. 玉米秸秆腐解过程中形成胡敏酸的组成和结构研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(3): 443-451
- [3] Yang J S, Jun bao Y U, Liu J S, et al. Humus distribution and fraction of typical marsh soil depth profiles in the Sanjiang Plain[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2006, 37(5): 865-868
- [4] Zhang J J, Dou S, Cui-Lan L I, et al. Studies on fractionation of soil humus[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2004, 35(6): 706-709
- [5] 张阿凤, 潘根兴, 李恋卿. 生物黑炭及其增汇减排与改良土壤意义[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(12): 2459-2463
- [6] Chang M P, Han J, Chu K H, et al. Influence of solution pH, ionic strength, and humic acid on cadmium adsorption onto activated biochar: Experiment and modeling[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2017, 48(2): 186-193
- [7] Amonette J E, Joseph S. Characteristics of biochar: Microchemical properties[J]. Journal of the Party School of Shengli Oilfield, 2009, 7(6): 1649-1654
- [8] 巢军委, 王建国, 戴敏, 等. 生物炭对水稻土 Olsen-P 的影响[J]. 土壤, 2015, 47(4): 670-674
- [9] 王光飞, 马艳, 郭德杰, 等. 不同用量秸秆生物炭对辣椒疫病防控效果及土壤性状的影响[J]. 土壤学报, 2017, 54(1): 204-215
- [10] Kolb S E, Fermanich K J, Dornbush M E. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73(73): 1173-1181
- [11] 王冰, 赵闪闪, 秦治家, 等. 生物质炭对黑土吸附-解吸硝态氮性能的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 115-121
- [12] 王荣萍, 余炜敏, 梁嘉伟, 等. 改性生物炭对菜地土壤磷素形态转化的影响[J]. 生态环境科学学报, 2016, 25(5): 872-876
- [13] Liu N, Sun Z T, Wu Z C, et al. Adsorption characteristics of ammonium nitrogen by biochar from diverse origins in water[J]. Advanced Materials Research, 2013, 664(4): 305-312
- [14] Xu G, Sun J N, Shao H B, et al. Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity[J]. Ecological Engineering, 2014, 62(1): 54-60
- [15] 余晨, 何盈盈, 杨立. 活性炭吸附腐殖酸的分段等温吸附模拟及热力学研究[J]. 水处理技术, 2014, 40(1): 29-32

- [16] 徐仁扣. 秸秆生物质炭对红壤酸度的改良作用:回顾与展望[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(4): 303–309
- [17] Janus A, Pelfrène A, Heymans S, et al. Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview on Miscanthus biochars[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 162(4): 275–289
- [18] 张鹏, 武健羽, 李力, 等. 猪粪制备的生物炭对西维因的吸附与催化水解作用[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(2): 416–421
- [19] 朱志平, 黄可龙, 周艺. 碳纳米管吸附腐植酸的动力学、热力学及机理研究[J]. 无机材料学报, 2011, 26(2): 170–174
- [20] 黄容, 高明, 廖燕妮. 不同生物质灰渣对磷的吸附解吸动力学特征[J]. 水土保持学报, 2014, 28(1): 156–160
- [21] Maghsoodloo S, Noroozi B, Haghi A K, et al. Consequence of chitosan treating on the adsorption of humic acid by granular activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 191(1/2/3): 380–387
- [22] Li S, He M, Li Z, et al. Removal of humic acid from aqueous solution by magnetic multi-walled carbon nanotubes decorated with calcium[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 230(3): 520–528
- [23] Guan X H, Shang C, Chen G H. Competitive adsorption of organic matter with phosphate on aluminum hydroxide[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2006, 296(1): 51–58
- [24] Qin X, Liu F, Wang G. Fractionation and kinetic processes of humic acid upon adsorption on colloidal hematite in aqueous solution with phosphate[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209(41): 458–463

## Effects of Different Electrolytes on Adsorption-desorption Characteristics of Humic Acid in Dairy Manure Biochar

HUANG Huiqun<sup>1,2</sup>, ZENG Heping<sup>1\*</sup>, ZHANG Jianyu<sup>1</sup>, LI Can<sup>1</sup>

(1 College of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2 Guangdong Institute of Eco-environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** The effects of three kinds of background electrolytes (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) on the adsorption and desorption of humic acid in the dairy manure biochar were studied. Results showed that under the effect of the three kinds of background electrolytes, the dairy manure biochar adsorption capacity and adsorption rate increased with the increase of liquid humic acid concentration, however, the increasing speed gradually slowed down. Compared to the three kinds of background electrolytes, NaCl had the highest adsorption capacity and adsorption rate of humic acid in dairy manure biochar, The range of adsorption capacity was 0.13–6.10 mg/g, the range of adsorption rate was 25.40%–87.14%. With the increase of the concentration of adding liquid humic acid, the desorption capacity of adsorption state humic acid gradually increased, and the desorption rate gradually decreased. Compared to the three kinds of background electrolytes, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> had the highest desorption rate of adsorptive humic acid in dairy manure biochar, and the range of desorption capacity was 0.15–0.78 mg/g. the concentration of liquid humic acid was 140 mg/L, the desorption capacity of the three kinds of background electrolytes to the adsorptive humic acid of dairy manure biochar have reached the maximum value, the order of desorption capacity was Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>>NaCl. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> had the greatest effect in the desorption rate of humic acid, the range of desorption rate was 17.24%–90.55%, NaCl had the minimal effect in the desorption rate of humic acid, the range of desorption rate was 8.22%–53.54%. The isothermal adsorption curves and isothermal desorption curves of the three kinds of background electrolytes in humic acid were fitted with Langmuir, and the correlation coefficients were significant. The results showed that the effects of different background electrolytes to dairy manure biochar on the adsorption and desorption of humic acid were studied, which provided a theoretical reference for soil fertility and soil fertility.

**Key words:** Electrolytes; Dairy manure biochar; Humic acid; Adsorption; Desorption