

赵红艳, 张水花, 史俊友, 等. 氧化腐殖酸对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附性能[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(4): 331–334.

氧化腐殖酸对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附性能

赵红艳, 张水花, 史俊友, 冯亚娟

(曲靖师范学院化学化工学院/云南省高校煤资源开发利用及其污染控制重点实验室, 云南曲靖 655011)

摘要: 主要采用吸附法, 用氧化腐殖酸作为吸附剂处理重金属。氧化腐殖酸结构中含有羧基、羟基、羰基、甲氧基等活性官能团, 能与金属离子进行交换、吸附、络合、螯合等。本试验用含重金属离子 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的标准溶液进行试验, 分别进行腐殖酸吸附 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 时 pH 值、反应时间、初始浓度、反应温度对吸附性能的影响的研究。

关键词: 吸附; 重金属离子; 氧化腐殖酸; 吸附剂; 工业废水污染处理

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2014)04–0331–03

工业废水是工业对环境污染的主要来源之一, 其中含重金属的废水对其污染尤为严重, 传统重金属的分离去除技术有化学沉淀法、离子交换法、活性炭和硅胶吸附法等^[1], 但其缺点是使用成本普遍较高, 操作复杂这也进一步促进了更为环保、经济适用的水处理方法的研究和开发需求^[2–4]。在处理工业废水中重金属离子的方法中, 腐殖酸吸附法因其操作简单、高效低耗而作为一种重要的重金属污染治理方法并得到了广泛的应用^[5]。我国腐殖酸资源丰富, 储量大, 分布广^[6]。在 20 世纪 70 年代, 东北师范大学、上海化工学院、中国科学院地理科学与资源研究所和中国科学院南京土壤研究所等单位, 利用腐殖酸类物质吸附工业废水中重金属离子, 吸附率较活性炭高一至数倍, 对汞、铅、铜、镉、锌等重金属离子的吸附量可达 90%~98%^[7]。近年来, 马淞江等进行了腐殖酸及其腐殖酸树脂处理含重金属废水可行性研究, 这一系列的研究均发现腐殖酸是种吸附性高、价格低廉的吸附剂^[8]。在研究腐殖酸应用的同时, 李静萍等研究了如何提取腐殖酸后的残渣的再利用, 结果表明, 残渣的再利用率也非常高^[9]。本试验用氧化残煤所得的氧化腐殖酸对重金属离子 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 进行吸附探究, 从而为其在工业废水处理中重金属的处理提供理论基础, 同时也实现了资源的再利用。

1 材料与方法

1.1 试验材料和仪器

TAS–990 型原子吸收光谱仪, 北京谱析通用有限公司; FA1104 型电子天平, 上海商平仪器公司; KDM 型控温电炉(电热套), 山东省鄞城光明仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 氧化腐殖酸的制备及分析

1.2.1.1 氧化腐殖酸的制备 腐殖酸提取采用碱溶酸沉淀法, 室温条件下, 粒径小于 80 目的褐煤经 H_2O_2 氧化降解提取完黄腐殖酸后, 在残渣中加入 0.1 mol/L NaOH 熔液, 使液固比为 10 mL:1 g, 室温搅拌 24 h, 离心分离, 不断搅拌, 溶液部分用 6.0 mol/L HCl 调节 pH 值至 1.5, 室温放置 24 h 后离

心分离, 沉淀部分为腐殖酸, 褐煤残渣中制备所得的腐殖酸被命名为氧化腐殖酸。

1.2.1.2 氧化腐殖酸的分析 (1) 水分含量的测定。准确称取氧化腐殖酸试样 1 g 于预先干燥至恒重的坩埚中, 将坩埚置于 105 ℃ 鼓风干燥箱中加热 1.5~2.0 h 后, 取出放入干燥器中冷却到室温, 称重。然后进行检查性干燥, 每次约半小时, 直到坩埚的重量变化小于 0.5 mg 为止。根据下式计算水分含量: $M_{\text{ad}} = G_1/G \times 100\%$ 。其中 M_{ad} 为分析试样的水分含量; G_1 为分析试样干燥后失去的重量; G 为分析试样的重量。

(2) 灰分含量的测定。将上述测过水分含量且盛有干燥样品的坩埚放入马弗炉中, 留有 15 mm 左右缝隙, 缓慢升温至 (500 ± 15) ℃ (约需 0.5 h), 在此温度下保持 0.5 h 后升至 (815 ± 10) ℃, 关上炉门在此温度下恒温约 1 h。取出坩埚在空气中冷却 5 min, 立即放入干燥器中, 冷却至室温, 称重。然后进行检查性灼烧, 每次 20 min, 直到其重量变化范围小于 0.2 mg 为止。按下式计算分析灰分(可根据分析基水分含量换算成干基灰分): $A_{\text{ad}} = (G_1/G) \times 100\%$ 。其中, A_{ad} 为分析试样的灰分含量; G_1 为恒重后灼烧残留物重; G 为分析试样的重量。

(3) 总酸性基官能团含量的测定。准确称取 0.2 g 样品于 25 mL 容量瓶中, 用 0.05 mol/L $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液稀释至刻度, 用蜡将瓶口密封, 室温条件下放置 48 h (期间摇动多次) 后将瓶中溶液迅速抽滤到预先准确加入 25.00 mL 的 0.1 mol/L HCl 溶液的抽滤瓶中, 用无 CO_2 蒸馏水充分洗涤残渣和容量瓶。合并滤液和洗液, 然后加 2~3 滴酚酞指示剂, 用 0.1 mol/L NaOH 标准液滴至溶液呈粉红色为止。同时做空白试验。按下式计算总酸性基团的含量 (mmol/g): 总酸性基团的含量 = $(V - V_0)MF/G$ 。其中, V 为试样时消耗的 NaOH 标准溶液; V_0 为滴定时消耗的 NaOH 标准溶液; M 为 NaOH 标准溶液的浓度; G 为试样的重量; F 为试液总体积与滴定时分取试液的体积比。(4) 羧基官能团含量的测定。准确称取 0.2 g 样品, 加入 0.25 mol/L 醋酸钙至刻度, 室温放置 48 h 定期摇匀, 抽滤, 用无 CO_2 蒸馏水洗涤残渣和容量瓶。合并滤液和洗液, 用 0.1 mol/L NaOH 标准液滴定至溶液呈粉红色为终点 (酚酞为指示剂)。同时做空白试验。按下式计算羧基官能团含量 (mmol/g): 羧基含量 = $(V - V_0)M/G$ 。其中, V 为试样消耗的 NaOH 标准溶液; V_0 为空白消耗的 NaOH 标准溶液; M 为 NaOH 标准溶液的浓度; G 为试样重量。(5)

收稿日期: 2013–08–21

作者简介: 赵红艳 (1977—), 女, 硕士, 讲师, 主要从事环境污染控制工作。E-mail: hyzhao05@126.com。

酚羟基官能团含量 (mmol/g) 的测定。酚羟基官能团含量 = 总酸性基团含量 - 羧基官能团含量。

1.2.2 氧化腐殖酸吸附重金属离子

1.2.2.1 标准工作曲线的绘制 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 标准溶液使用的浓度如表 1 所示。

编号	各元素的标准浓度 (mg/L)		
	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
1	2.0	2.0	0.2
2	4.0	4.0	0.4
3	6.0	6.0	0.6
4	8.0	8.0	0.8
5	10.0	10.0	1.0

1.2.2.2 吸附试验 原子吸收分光光度计的工作条件见表 2。(1) pH 值对吸附性能的影响。在室温条件下,于 100 mL 烧杯中,分别加入适量的 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 标准使用溶液,同一离子溶液设为 5 个不同的 pH 值,分别向其中加入 0.1 g 氧化腐殖酸,置于磁力搅拌器上以中速搅拌 40 min 后,干燥过滤,将滤液转入不同容量瓶中,分别测定不同 pH 值条件下腐殖酸吸附前后的溶液浓度,计算吸附率和吸附量,并绘出吸附率随 pH 值变化的曲线。(2) 吸附时间对吸附性能的影响。在室温条件下,于 100 mL 烧杯中,分别加入 40 mL Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的标准使用液,将溶液的 pH 值调为适宜值,分别向其中加入 0.1 g 氧化腐殖酸,置于磁力搅拌器上以中速各搅拌不同时间后,干燥过滤,移取滤液,测定不同搅拌时间腐殖酸吸附前后的浓度,计算吸附率和吸附量,并绘出吸附率随时间变化的曲线。(3) 初始浓度对吸附性能的影响。在室温条件下,于 100 mL 烧杯中分别加入适量不同浓度的 Ni^{2+} 、

Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 标准使用溶液,将离子溶液的 pH 值调节为适宜值,分别向其中加入 0.1 g 氧化腐殖酸,置于磁力搅拌器上以中速搅拌 40 min,干燥过滤,将滤液转入不同容量瓶中,分别测定不同浓度下腐殖酸吸附前后的溶液浓度,计算吸附率和吸附量,并绘出吸附率随浓度变化的曲线。(4) 温度对吸附性能的影响。在室温及室温分别加 10、20、30、40 ℃ 条件下,于 100 mL 烧杯中分别加入 40 mL Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的标准使用液,将溶液 pH 值调为适宜值,分别向其中加入 0.1 g 氧化腐殖酸,置于磁力搅拌器上以中速各搅拌适宜时间,干燥过滤,移取滤液,测定不同搅拌时间腐殖酸吸附前后的浓度,计算吸附率和吸附量,并绘出吸附率随温度变化的曲线。

表 2 仪器测试条件						
元素	波长 (nm)	狭缝宽度 (nm)	工作电流 (mA)	燃烧器高度 (mm)	空气流量 (L/min)	乙炔流量 (L/min)
Ni^{2+}	232.00	0.6	2	6	6.5	1.5
Cu^{2+}	324.75	0.2	2	6	6.5	1.5
Zn^{2+}	213.90	0.6	3	6	6.5	1.5

2 结果与分析

2.1 氧化腐殖酸分析结果

氧化腐殖酸中总酸性基团含量为 8.02 mmol/g; 酚羟基官能团含量较多,为 4.57 mmol/g; 水分含量、灰分含量、羧基官能团含量分别为 9.89%、21.02%、3.45 mmol/g。

2.2 标准曲线

用 TAS-900 型原子吸收分光光度计在各元素最佳工作条件下测定镍、铜、锌各元素标准溶液的吸光度,绘制标准曲线。得到的回归方程线性良好,相关系数分别为 0.999 9、0.999 8、0.999 9 (图 1)。

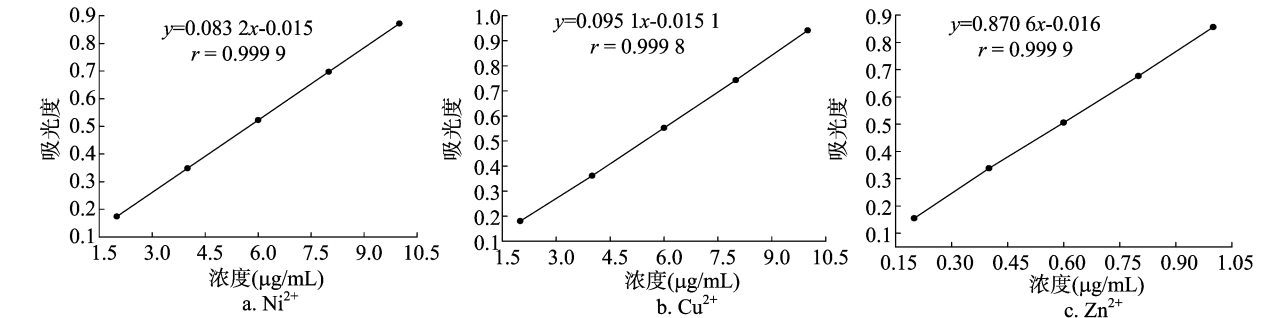


图1 重金属离子的标准曲线

2.3 氧化腐殖酸吸附重金属结果

氧化腐殖酸吸附重金属的计算公式: 吸附率 = $(C - C_0)/C$; 吸附量 $Q = (C - C_0) \times 40/m$; 式中 Q 代表吸附量 (μg/g); C 代表金属离子标准使用液初始浓度 (μg/mL); C_0 代表金属离子标准使用液吸附后浓度 (μg/mL); 40 代表金属离子标准使用液用量 (mL); m 代表氧化腐殖酸用量 (g)。

2.3.1 pH 值对吸附性能的影响 pH 值对腐殖酸吸附重金属离子的效果有很大影响,结果如图 2、图 3 所示。腐殖酸对 3 种重金属离子的吸附率和吸附量都随着 pH 值的升高而增大,其中 Ni^{2+} 的变化最大,而 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的变化较平缓。

由于腐殖酸是一种聚电解质,它对重金属的吸附必然受介质 pH 值的影响,在强酸条件下,大量的 H^+ 与重金属离子

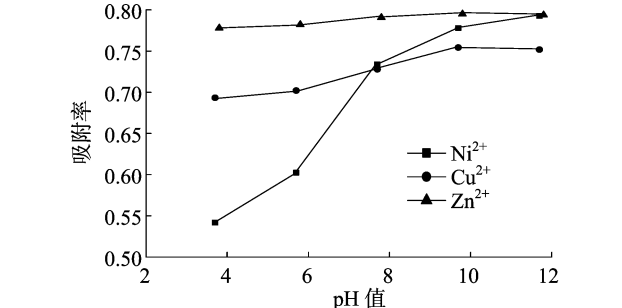


图2 pH 值对吸附率的影响

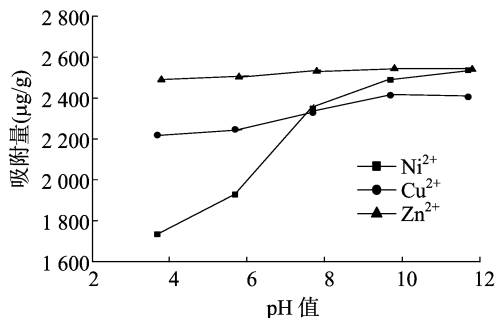


图3 pH 值对吸附量的影响

发生强烈的竞争吸附,因此,在 pH 值很低条件下,氧化腐殖酸对重金属离子的吸附量很小;随着酸度值的增加,当 pH 值在 6.0~10.0 范围内, H⁺ 的吸附作用明显减小,同时 Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 的水解作用也增强,氧化腐殖酸又承担了水解产物的载体,吸附量逐渐增大并趋于平衡;当 pH 值大于 10.0 以后,腐殖酸中的酸性基团解离,导致它趋于溶解,影响吸附量。

2.3.2 吸附时间对吸附效果的影响 由图 4、图 5 可知,当吸附 10~100 min 时,腐殖酸对 Ni²⁺ 吸附量不断增大,80 min 后吸附量趋于稳定。吸附 30 min 时,腐殖酸对 Cu²⁺ 的吸附量最大,适宜吸附时间应该选择 20~30 min。吸附时间对 Zn²⁺ 的影响较小。

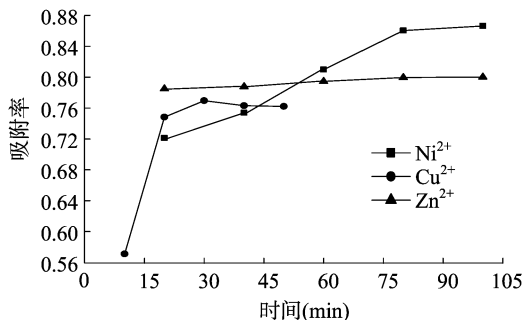


图4 吸附时间对吸附率的影响

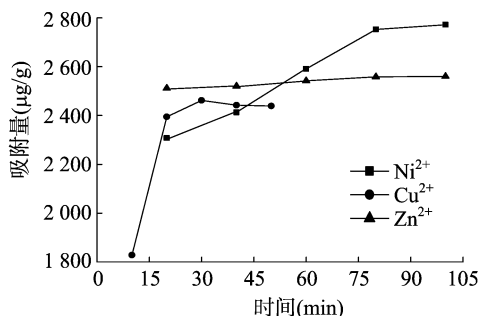


图5 吸附时间对吸附量的影响

2.3.3 初始浓度对吸附性能的影响 由图 6、图 7 可知,随着初始浓度的增加,氧化腐殖酸对 Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 等 3 种离子的吸附率和吸附量都在增大。但是根据 EDL(双层静电)理论可知,当溶液的初始浓度增加,金属离子的吸附率应该是减小。因为氧化腐殖酸的吸附位点是固定不变的,对金属离子的吸附量也是固定的,所以当金属离子的初始浓度增加后,去除率减小。在本试验中腐殖酸的吸附量未达到饱和,可能是对重金属离子初始浓度的选择不恰当。

2.3.4 吸附温度对吸附效果的影响 由图 8、图 9 可知,腐殖酸对 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 的吸附率和吸附量都是随着温度增加而

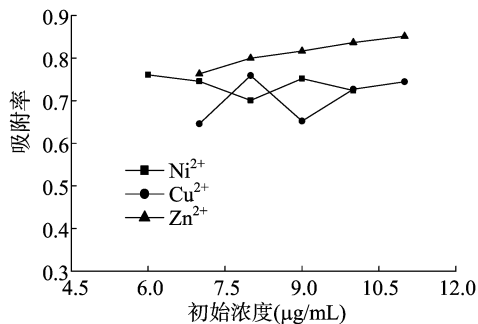


图6 初始浓度对吸附率的影响

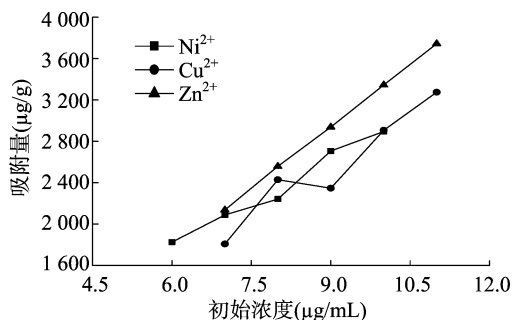


图7 初始浓度对吸附量的影响

升高,在达到一定温度后,吸附率和吸附量都会减小;而腐殖酸对 Ni²⁺ 的吸附率和吸附量则都是随着吸附温度的升高而减小。这是因为吸附一般是放热过程,而脱附是吸热过程,低温有利于吸附,高温有利于脱附。从图 8、图 9 可以看出,低温时氧化腐殖酸的吸附量较大,对重金属的吸附效果较好,而随着吸附温度的升高,尤其是当溶液温度较高(高于 50 ℃)时,氧化腐殖酸的吸附作用减弱、吸附量减小。这可能是较高温度时,液相吸附热虽然较小,但是由于分子热运动的加剧,导致对吸附平衡的破坏,氧化腐殖酸吸附量大大减小,即溶液中重金属离子的浓度增大。

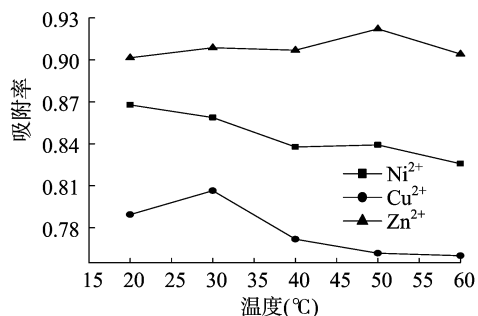


图8 温度对吸附率的影响

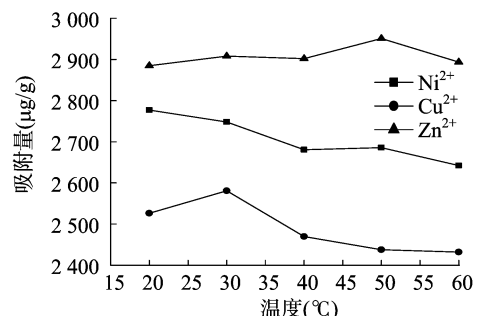


图9 温度对吸附量的影响

李 培, 李 爽, 王庆强. 基于 C/S 架构的农田土壤墒情数据采集与管理系统[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(4): 334-336.

基于 C/S 架构的农田土壤墒情数据采集与管理系统

李 培¹, 李 爽¹, 王庆强²

(1. 郑州旅游职业学院, 河南郑州 450009; 2. 黄河水利委员会, 河南郑州 450003)

摘要: 为了提高传统农田土壤墒情的测量方法, 采用 C/S 架构设计了农田土壤墒情数据采集与管理系统, 系统由数据监测中心和多个监测站组成。根据预先规划, 监测站部署在具有代表性的农田, 通过 GPRS 无线模块接入 VPN 网络, 建立与监控中心服务器的 TCP/IP 网络连接, 埋在地下的传感器采集温湿度数据, 经过数据预处理后, 将采集时间、监测站 ID 和数据打包后发送到数据监测中心的服务器。监测中心服务器是 1 台安装了数据库和专业管理软件的计算机, 负责接收、处理、显示、分析统计和存储来自各监测站的数据。通过对小麦农田 3 个点的监测试验表明, 系统工作稳定可靠, 能够准确对分布式的农田土壤墒情进行采集和集中管理, 并建立了该区域农田土壤墒情与时间的预警模型, 为旱情预报工作提供科学有力的数据支持。

关键词: 土壤墒情; 远程监测; 数据预处理; 预警模型

中图分类号: TP274⁺.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)04-0334-03

土壤墒情是指在特定土壤中所含水分多少的状况, 土壤水分是农田作物生长最重要的调节因子, 直接影响作物对养分的吸收, 水分过高使作物根系无法正常呼吸而死亡, 过低则无法分解溶解施入土壤中的化学肥料, 很容易因缺水而死亡, 适宜的土壤墒情是作物增产增收的保障^[1]。目前传统的土壤墒情检测方法有烘干法、张力计法、中子法或射线法、电阻法或粒状列阵法、电容法、光电法、热扩散法等, 但传统土壤墒情监测手段存在人工依赖性大、监测范围小和监测统计管

理困难等问题^[2], 为了改善农业传统的耕作方式, 用全新的现代科学技术高效手段, 全面推广科学种田, 确保农产品的稳步增收, 采用 C/S 架构设计了农田土壤墒情数据采集与管理系统, 对分布在各地的各类土壤进行长期监测记录, 安装在不同位置的监测站监测土壤墒情数据并实时传输到监测中心, 一旦发现土壤水分过高或过低会自动触发报警, 通知管理人员及时处理, 能有效降低相关人员的劳动强度。

1 系统设计

土壤墒情监测系统能够在野外长时间连续监测土壤水分墒情变化, 并能够满足对多个被测样地的同时观测, 监测数据存储在数据中心的数据库中。由于农田土壤所处环境非常复杂, 使土壤中温度和水分含量呈现垂直和水平分布的差异性,

收稿日期: 2013-08-17

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 41101095); 水利部公益性行业科研专项(编号: 2009011019)。

作者简介: 李 培(1985—), 女, 河南新郑人, 硕士, 讲师, 主要从事自动化与智能控制研究。E-mail: lip1985@126.com。

3 结论

氧化腐殖酸的总酸性基团为 8.02 mmol/g, 其中酚羟基含量为 4.57 mmol/g, 羧基 3.45 mmol/g, 即酚羟基的含量较多。当 pH 值在一定范围内时, 氧化腐殖酸对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量随着 pH 值的增大而增大。当 pH 值超过一定限值时, 随着 pH 值继续增大, 其吸附量相对减小。氧化腐殖酸对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附量都在一定时间内随着吸附时间的延长而增大, 开始时, 溶液中重金属离子的浓度下降很快, 随着吸附的进行, 吸附量随时间缓慢增加, 直至达到平衡。相对来说, 氧化腐殖酸对 Cu^{2+} 的在较短时间内能达到吸附饱和; 对 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附饱和时间相对要较长。当氧化腐殖酸的投入量为定值时, 随着初始浓度的增加, 其对金属离子的吸附率逐渐减小。而本试验中吸附率和吸附量随着初始浓度增加而增大, 其主要原因是溶液初始浓度较小, 所以吸附量未达到饱和。低温时, 氧化腐殖酸的吸附容量较大, 对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附效果较好, 随着温度的升高, 尤其高于 50℃ 时, 其吸附作用减弱。

参考文献:

- [1] 李玉文, 郭 军, 尤铁学. 重金属废水处理工艺的研究[J]. 内蒙古科技与经济, 2008(11): 78-80.
- [2] 马明广, 吴应琴, 张 媛, 等. 不溶性腐殖酸对重金属离子的吸附性能研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(3): 68-71.
- [3] 张明园. 精神科评定量表手册[M]. 2 版. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1998: 121-126.
- [4] 孟祥和, 胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 5-12.
- [5] 李亚峰, 王景新, 刘 莎. 微波强化腐殖酸-Fenton 体系降解硝基苯废水试验[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2013, 29(1): 138-143.
- [6] 宋富波, 谢 丽, 李 俊, 等. 腐殖酸的氧化还原行为及其研究进展[J]. 化学通报: 网络版, 2008(1): 1-5.
- [7] 邹照华, 何素芳, 韩彩芸, 等. 吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 环境保护科学, 2010, 36(3): 22-24, 108.
- [8] 马洪江, 李方文. 腐殖酸及其腐殖酸树脂处理含重金属离子废水可行性研究[J]. 煤化工, 2008(3): 112-115.
- [9] 李静萍, 郑李纯, 陈 峰, 等. 提取腐殖酸后的残渣对 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 化学通报: 印刷版, 2010, 73(8): 719-723.