

王兴权,程金莲,刘 宏,等. 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2021,49(13):202–206.
doi:10.15889/j.issn.1002–1302.2021.13.039

有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附性能

王兴权,程金莲,刘 宏,赵枝刚,王微芝,胡发霞
(青海盐化工产品质量监督检验中心,青海格尔木 816000)

摘要:提取以羊粪为原料发酵腐熟的有机肥腐殖酸,研究投加量、溶液 pH 值对其吸附 Pb^{2+} 的影响,同时运用准一级、准二级和 Elovich 吸附动力学模型对数据进行拟合,通过 Langmuir 和 Freundlich 方程对等温吸附过程进行拟合。结果表明:有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的饱和吸附时间为 30 min,最佳的投加量为 0.3 g,pH 值为 6,吸附率达 93.39%,理论最大吸附量为 36.232 mg/g。准二级动力学吸附方程能够更好地描述有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附过程,Langmuir 模型能更加准确地反映吸附过程;同时,随着温度的升高有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附量也随之增加,说明吸附过程以物理吸附为主。

关键词:羊粪;有机肥;腐殖酸;铅离子;吸附动力学;等温吸附;模型

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1002–1302(2021)13–0202–05

由于长期滥用农药、化肥,排放含重金属垃圾等,土壤重金属污染已成为全球化环境问题^[1]。农田土壤重金属污染不仅影响农作物的生长,导致其产量、质量降低,而且一旦进入人体将危害人体健康^[2],土壤重金属污染已成为亟待解决的环境问题。利用有机废弃物修复农田土壤重金属污染的研究越来越多^[3],以各种废弃物、畜禽粪便为原料

生产的有机肥料的研究和应用逐渐兴起,随着有机肥料相关研究的发展,有机肥腐殖酸也受到广泛关注。腐殖酸是一种含有多种功能团,如羧基、羰基、酚羟基等的有机化合物,其反应活性较高,能够结合环境中的金属离子,同时也影响着其在环境中的转化、迁移等^[4–5]。腐殖酸来源广泛,有机肥腐殖酸因原料不同,其组成和性质均有所不同^[6],所以不同腐殖酸与金属离子生成的络合物的生物有效性也存在着较大差异^[7–9]。青海省羊粪资源丰富,有机肥发酵多以羊粪为原料,研究其腐殖酸对金属离子的吸附特性和机制具有重要意义。

因此,本研究针对以羊粪为原料发酵腐熟的有

收稿日期:2020–10–23

基金项目:科技创新能力计划(编号:2018–601)。

作者简介:王兴权(1988—),男,青海乐都人,博士,高级工程师,主要从事肥料检验检测方法研究和新型肥料研制。E-mail:wxq408520@163.com。

[24] Vance E D, Brookes P C, Jenkinson D S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C [J]. Soil Biology & Biochemistry, 1987, 19(6):703–707.

[25] Brookes P C, Landman A, Pruden G, et al. Chloroform fumigation and the release of soil nitrogen: a rapid direct extraction method to measure microbial biomass nitrogen in soil [J]. Soil Biology & Biochemistry, 1985, 17(6):837–842.

[26] 刘羽霞,许嘉巍,靳英华,等. 基于地形因子的长白山高山苔原土壤理化性质空间差异[J]. 生态学杂志,2017,36(3):640–648.

[27] Zhou L L, Shalom A -, Wu P F, et al. Litterfall production and nutrient return in different - aged Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*) plantations in South China [J]. Journal of Forestry Research, 2015, 26(1):79–89.

[28] 曾全超,李 鑫,董扬红,等. 黄土高原延河流域不同植被类型下土壤生态化学计量学特征[J]. 自然资源学报,2016,31

(11):1881–1891.

[29] 林达, Chuong D N, 洪森先, 等. 间伐对杨树人工林土壤微生物量和氮含量的影响[J]. 森林与环境学报, 2016, 36(4):416–422.

[30] Bronson K F, Zobeck T M, Chua T T, et al. Carbon and nitrogen pools of southern high plains cropland and grassland soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2004, 68(5):1695–1704.

[31] 贾国梅,何 立,程 虎,等. 三峡库区不同植被土壤微生物量碳氮磷生态化学计量特征[J]. 水土保持研究,2016,23(4):23–27.

[32] Devi N B, Yadava P S. Seasonal dynamics in soil microbial biomass C, N and P in a mixed - oak forest ecosystem of Manipur, North - East India [J]. Applied Soil Ecology, 2006, 31(3):220–227.

[33] Heuck C, Weig A, Spohn M. Soil microbial biomass C: N: P stoichiometry and microbial use of organic phosphorus [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2015, 85:119–129.

机肥,提取其腐殖酸,探究有机肥腐殖酸吸附铅离子(Pb^{2+})的吸附过程,试验数据通过吸附动力学和等温吸附模型进行拟合,由此分析腐殖酸的吸附特性及吸附机理,以期以羊粪为原料的有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附性能提供数据参考和理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

供试材料:青海省盐化工产品质量监督检验中心(以下简称中心)发酵腐熟的有机肥料,采样后自然晾晒干,装于密封塑料样品袋,进行有机肥腐殖酸的提取。试验于 2020 年 9 月在中心研发部实验室进行。

试剂:焦磷酸钠、氢氧化钠、盐酸均为分析纯,均购于格尔木市博美化玻经销部;铅(标准溶液),购于坛墨质检科技股份有限公司。

仪器:电感耦合等离子体发射光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)、高速台式离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司)、电子天平(德国赛多利斯公司)、电热恒温水浴锅(北京华恒盛世科技有限公司)、恒温振荡器(上海博迅实业有限公司医疗设备厂)、干燥箱(天津市津杨建工仪器厂)。

1.2 试验方法

1.2.1 有机肥腐殖酸的制备 称取有机肥样品约 5 g,加 200 mL 焦磷酸钠溶液,置于沸水浴 30 min,多次摇动。将样品倒入离心杯于 5 000 r/min 离心 5 min,取上清液,用 2 mol/L 盐酸溶液调节混合液 pH 值为 1,保持 5 min,使沉淀稳定,用同样转速再次离心 5 min,弃去上清液,用水洗清液沉淀 1 次,弃去上清液,所得沉淀即为有机肥腐殖酸,将提取的腐殖酸置于 105 °C 干燥箱,直至完全干燥,取出冷却后研磨,过 2 mm 筛,置于干燥器中备用^[10]。

1.2.2 吸附试验 在 250 mL 碘量瓶中,加入 20 mL 10 mg/L Pb^{2+} 溶液,加入一定量的干燥有机肥腐殖酸,盖紧瓶塞,在恒温(25 °C)振荡箱中以 115 r/min 回旋振荡 30 min 以进行吸附试验(多次试验结果得到)。取出样品溶液,倒入离心杯以 5 000 r/min 离心 5 min^[11],然后取上清液采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定溶液 Pb^{2+} 含量,分别由式(1)和式(2)计算有机肥腐殖酸的平衡吸附量(q_e , mg/g)和 Pb^{2+} 的吸附率(ω , %) ^[12]。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}; \quad (1)$$

$$\omega = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\%。 \quad (2)$$

式中: c_0 为吸附前溶液中的 Pb^{2+} 含量,mg/L; c_e 为吸附平衡时溶液中的 Pb^{2+} 含量,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为有机肥腐殖酸的质量,g。

1.2.2.1 吸附剂投加量对有机肥腐殖酸吸附 Pb^{2+} 的影响 有机肥腐殖酸投加量分别为 0.025、0.050、0.100、0.200、0.300、0.400、0.500、0.600 g,溶液中 Pb^{2+} 浓度为 100 mg/L,温度为 25 °C, pH 值为 6,吸附时间为 30 min。

1.2.2.2 pH 值对有机肥腐殖酸吸附 Pb^{2+} 的影响 有机肥腐殖酸投加量为 0.1 g,溶液中 Pb^{2+} 浓度为 10 mg/L,温度为 25 °C, pH 值分别为 2、3、4、5、6、7、8、9,吸附时间为 30 min,考察 pH 值对有机肥腐殖酸吸附 Pb^{2+} 的影响。

1.2.2.3 吸附动力学试验 吸附动力学过程与吸附时间密切相关,通常可反映吸附速率^[13-14]。试验将有机肥腐殖酸投加量设定为 0.1 g, Pb^{2+} 浓度为 10 mg/L,溶液 pH 值调节为 6,在 25 °C 下进行等温吸附,吸附时间分别为 1、2、3、5、10、20、30、60、90、120 min。用准一级、准二级和 Elovich 方程对结果数据进行拟合^[15],并求出动力学吸附常数。

准一级方程:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_{e1} - \frac{k_1 t}{2.303}。 \quad (3)$$

准二级方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{t}{q_{e2}}。 \quad (4)$$

Elovich 方程:

$$q_t = A + B \ln t。 \quad (5)$$

式中: t 为吸附时间,min; q_t 为 t 时的吸附量,mg/g; k_1 为准一级吸附速率常数, h^{-1} ; q_{e1} 为准一级吸附动力学拟合方程得出的理论吸附量,mg/g; k_2 为准二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$; q_{e2} 为准二级吸附动力学拟合方程得出的理论吸附量,mg/g; A 、 B 为常数。

1.2.2.4 等温吸附试验 有机肥腐殖酸投加量为 0.1 g,溶液 pH 值调节为 6,调节 Pb^{2+} 浓度为 2、4、8、10、12、16 mg/L,在温度为 25 °C 时进行等温吸附,吸附时间为 30 min。试验数据采用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合,并分析其吸附特性。Langmuir 模型是假定吸附物质在吸附材料表面形成的单层吸附^[16], Freundlich 等温吸附模型所描述的是在非均匀表面的吸附行为^[17]。

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m k_3 c_e} + \frac{1}{q_m}; \quad (6)$$

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg k_f. \quad (7)$$

式中: q_m 为理论饱和吸附量, mg/g ; k_3 代表吸附物质与吸附材料间的亲和度; n, k_f 为 Freundlich 等温吸附方程常数, 分别与吸附强度、吸附量有关。

2 结果与分析

2.1 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附性能

2.1.1 吸附条件的影响

2.1.1.1 吸附剂投加量对有机肥腐殖酸吸附 Pb^{2+} 的影响 由图 1 可知, 添加不同质量的吸附剂——有机肥腐殖酸, 在吸附剂用量为 0.3 g 时, Pb^{2+} 的吸附率达到 88.59%, 之后吸附率稍降低基本不再提高, 因此, 最佳吸附剂投加量为 0.3 g。

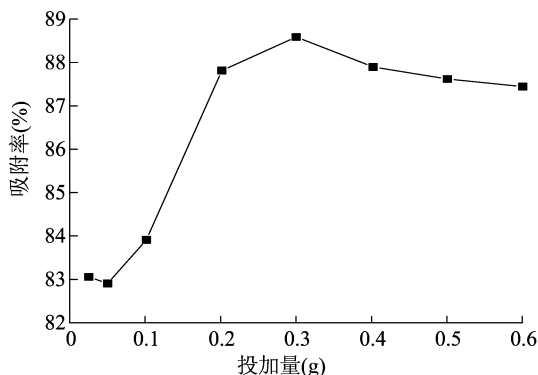


图1 不同含量吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附率

2.1.1.2 pH 值对有机肥腐殖酸吸附 Pb^{2+} 的影响

溶液 pH 值是吸附过程中最活跃的影响因素, 溶液的 pH 值不仅可以影响金属离子在溶液中的存在形态, 还影响着吸附剂的表面性质^[10]。从图 2 可知, pH 值为 2~6 时, 有机肥腐殖酸对铅离子的吸附率随 pH 值的升高而增加; 当 pH 值为 6~9 时, 有机肥腐殖酸对铅离子的吸附率随 pH 值的升高而降低, 当 pH 值为 6 时, 有机肥腐殖酸对铅离子的吸附率最高, 达 93.39%, 因此, pH 值为 6 的条件下有机肥腐殖酸对铅离子的吸附效果最佳。

2.1.2 吸附动力学 图 3 表明, 在吸附的前 10 min, 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附速率很快, 在温度为 15、25、35 °C 时, 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附率分别达到 93.87%, 93.14%, 93.46%, 均在 90% 以上; 而后吸附速率逐渐缓慢, 虽然吸附量仍在增加, 但吸附速率越来越小, 20 min 后有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附率基本维持在 95% 左右, 说明此时的有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附初步达到饱和。同

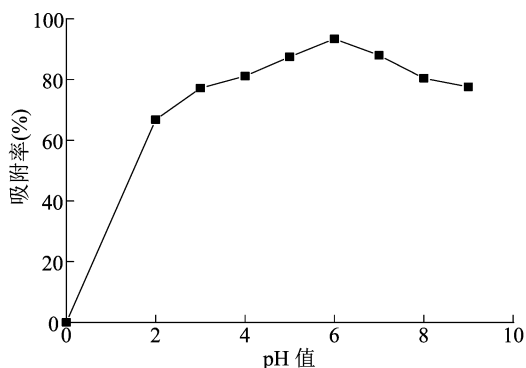


图2 pH 值对吸附率的影响

时, 还可以看出吸附初期有机肥腐殖酸快速吸附 Pb^{2+} 受温度的影响不是很明显, 从 5 min 开始, 随着温度升高吸附量也逐渐增大, 表明有机肥腐殖酸吸附 Pb^{2+} 也受温度的影响。由有机肥腐殖酸初期吸附 Pb^{2+} 的速率极快可知, 有机肥腐殖酸初始时存在着大量的空缺吸附位点, Pb^{2+} 很容易占据这些吸附位点, 因此, Pb^{2+} 的数量快速减少^[18]。

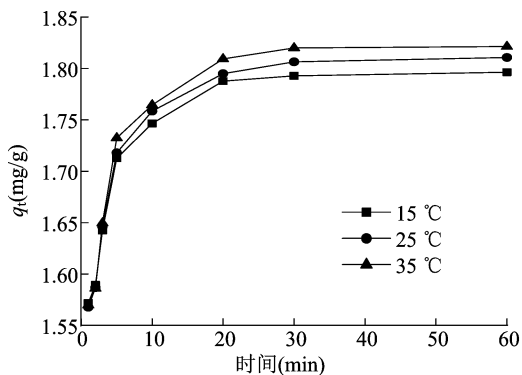
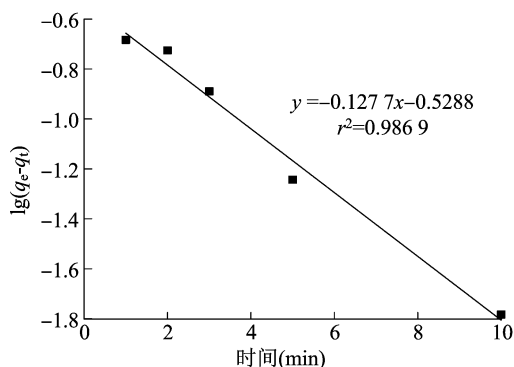
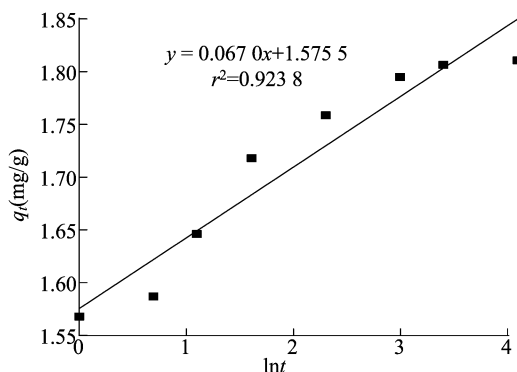
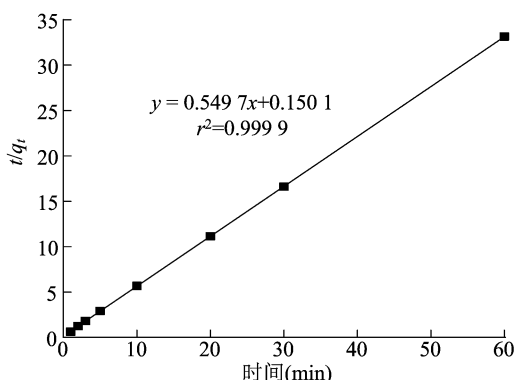


图3 吸附时间对有机肥腐殖酸吸附 Pb^{2+} 的影响

准一级动力学模型是假设吸附速率与有效吸附位点数呈正比^[19], 准二级动力学模型则假设由吸附剂与吸附质通过交换或者共用电子完成的吸附过程^[20], Elovich 方程多用于土壤化学动力学研究中, 通过吸附容量确定吸附速率^[21]。由图 4 至图 6 和表 1、表 2 可知, 在 25 °C 下有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的准二级吸附动力学模拟曲线相关系数最高 ($r^2 > 0.99$), 表明准二级动力学吸附方程可以很好地描述有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附, 说明速率控制步骤是吸附剂和吸附质间通过电子共享或电子交换的化学吸附^[22]。

2.1.3 吸附等温线 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的等温吸附特性分别采用 Langmuir 和 Freundlich 2 种等温吸附模型对数据进行拟合。将数据带入公式 (6)、公式 (7), 得到 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附曲

图4 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的准一级吸附动力学方程拟合曲线图6 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的 Elovich 动力学方程拟合曲线图5 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的准二级吸附动力学方程拟合曲线

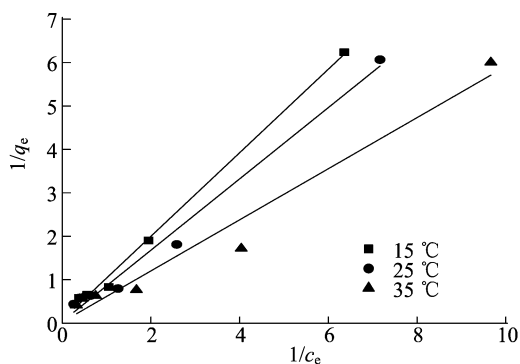
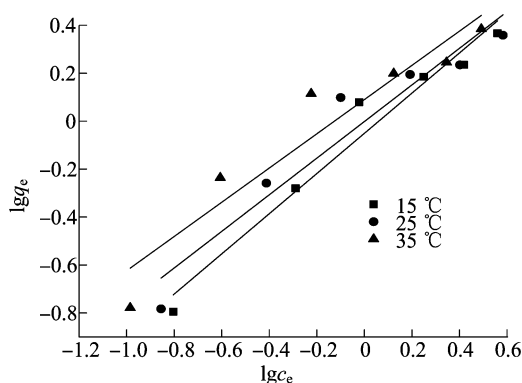
线(图7、图8),拟合参数如表3所示。可知,35℃时,有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附能力最强,最大吸附量达到了 36.232 mg/g,在3个吸附温度下,Langmuir 模型的相关系数(0.996、0.987、0.968)均高于 Freundlich 模型(0.963、0.928、0.908),说明 Langmuir 模型能更加准确地反映吸附过程,有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附为单分子层吸附。同时表明,3个温度下的 K 均大于0,表示在该温度条件下反应能够自发进行^[23], K 值越大,单分子层吸附就需要越高的结合能, Pb^{2+} 就越容易吸附在有机肥腐殖酸表面的高能位点,这与 Langmuir 模型的结果一致。

表1 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的准一级、准二级动力学拟合参数

温度 (℃)	准一级			准二级		
	K_1 (min)	q_{e1} (mg/g)	r^2	K_2 (min)	q_{e2} [g/mg·min]	r^2
25	0.294 1	0.295 9	0.986 9	2.013 1	1.819 2	0.999 9

表2 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的 Elovich 动力学拟合参数

A	B	r^2
1.575 5	0.067 0	0.923 8

图7 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的 Langmuir 等温吸附方程拟合曲线图8 有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的 Freundlich 等温吸附方程拟合曲线

对 Pb^{2+} 吸附的最佳投加量为 0.3 g,饱和吸附时间为 30 min,最适 pH 值为 6,吸附率达到 93.39%,理论最大吸附量为 36.232 mg/g。准二级动力学吸附方程能够更好地描述有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附,Langmuir 模型能更加准确地反映吸附过程,同时,随着温度的升高有机肥腐殖酸对 Pb^{2+} 的吸附量随之增加,说明吸附过程以物理吸附为主。

3 结论与讨论

以羊粪为原料发酵腐熟的有机肥,其腐殖酸

表 3 有机肥腐殖酸对 Pb²⁺ 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型拟合参数

温度 (℃)	Langmuir			Freundlich		
	<i>k₃</i>	<i>q_m</i> (mg/g)	<i>r</i> ²	<i>k_f</i>	1/ <i>n</i>	<i>r</i> ²
15	0.080	12.920	0.996	0.890	0.838	0.963
25	0.048	25.510	0.987	0.997	0.764	0.928
35	0.047	36.232	0.968	1.231	0.714	0.908

傅海燕等研究了堆肥腐殖酸对铅离子的吸附情况及其机理,堆肥原料为纸张、塑料、竹子、厨余、黏土等混合物,结果表明 Langmuir 吸附模型能够更好地反映堆肥腐殖酸对铅离子的吸附过程^[24],这与本研究结果相近。陈盈等研究了不同来源腐殖酸吸附铅的机制,结果表明 3 种来源腐殖酸对金属离子的吸附机制各不相同^[25]。张家玮等研究了有机肥对 Pb²⁺ 的吸附,结果表明,Langmuir 模型能够更好地描述 6 种原材料制备的有机肥对 Pb²⁺ 的等温吸附,本研究结果与之相符,Langmuir 模型中 *K* 值越大表明吸附能力越强,6 种有机肥中羊粪的 *K* 值最大,为 0.006 31^[18],与本研究 *K* 值具有一定的差距,可能与溶液 pH 值有关。羊粪有机肥吸附 Pb²⁺ 多数研究为等温吸附模型的拟合,对动力学研究报道较少。对于不同来源腐殖酸结合当地土壤状况的吸附性能研究仍然是以后关注的热点。

参考文献:

[1] 刘候俊,韩晓日,李 军,等. 土壤重金属污染现状与修复[J]. 环境保护与循环经济,2012(7):6-10.

[2] 姚诗音. 超富集植物青葙对土壤镉的修复性能及强化措施研究[D]. 桂林:桂林理工大学,2017:4-5.

[3] 王意锟,张焕朝,郝秀珍,等. 有机物料在重金属污染农田土壤修复中的应用研究[J]. 土壤通报,2010,41(5):1275-1280.

[4] 陈 盈,张满利,关连珠,等. pH 对不同来源腐殖酸吸附铅和锰的影响[J]. 中国农学通报,2010,26(12):67-69.

[5] 王 强,魏世强,黄玉明. 红外光谱法研究胡敏酸与 Fe³⁺, Al³⁺, Mn²⁺ 金属离子配位机理[J]. 土壤学报,2008,45(2):366-369.

[6] 贺 婧. 不同来源腐殖酸的组成和性质及对土壤生物学特性的影响研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学,2003:6-10.

[7] 易 层,严玉鹏,王小明,等. 天然有机质和金属离子在矿物表面的共吸附[J]. 农业环境科学学报,2018,37(8):1574-1583.

[8] 何澍然. 母质和溶解有机质影响珠江下游农田土壤水溶态镉铅分布转化的机理[D]. 广州:华南农业大学,2018:5-9.

[9] 马海建,王利娟,江晨舟,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定保

健食品中 8 种皂苷化合物含量[J]. 江苏农业学报,2020,36(3):743-750.

[10] 顾雪元,顾志忙,王晓蓉. 土壤中腐殖酸与稀土离子作用的傅里叶变换红外光谱[J]. 腐植酸,2008(1):569-572.

[11] 黄财德,李 扬,乔玉辉,等. 蚓粪腐殖酸对 Cd²⁺ 的吸附作用研究[J]. 环境污染与防治,2020,42(3):324-327.

[12] 李晓佳,王然登,荣宏伟,等. 生物除磷颗粒污泥去除 Pb²⁺ 的效能机制[J]. 化工学报,2018,69(4):417-423.

[13] 蒋 慧,郝雅琼,王荔霄,等. 改性小麦秸秆生物炭对水中 Cr(VI) 的吸附性能[J]. 江苏农业科学,2020,48(7):250-255.

[14] 张 萌,吕耀斌,朱一滔,等. 腐殖酸负载对萘和 1-萘酚在生物炭上吸附动力学的影响[J]. 环境化学,2020,39(1):105-113.

[15] 房宏艳,张润林,吕培颖,等. 香蕉皮粉对结晶紫废水的吸附动力学与吸附热力学研究[J]. 化工新型材料,2014,42(10):146-148.

[16] 段海洋. 功能介孔材料的合成及在 Cr(VI) 吸附上的应用[D]. 大连:大连理工大学,2016:55-60.

[17] 王沛文. 贝壳粉对镉离子的吸附机理研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学,2020:6-7.

[18] 张家玮,潘运舟,朱治强,等. 有机肥对溶液中铅铜的吸附[J]. 江苏农业科学,2017,45(8):282-286.

[19] 李文刚,周彩荣. D301 大孔吸附树脂吸附甘氨酸[J]. 化工学报,2014,65(8):3032-3038.

[20] 孔黎明,张 婷,王佩德,等. 活性炭纤维吸附石化废水中苯酚的吸附平衡及动力学[J]. 化工学报,2015,66(12):4874-4882.

[21] 张 华. 柚皮基活性炭制备及吸附应用机理研究[D]. 南宁:广西大学,2013:12-13.

[22] Zhu C S, Wang L P, Chen W B. Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2/3):739-746.

[23] 朱墨染. 农业废弃物改性生物炭对水中 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 去除的应用研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2017:5-9.

[24] 傅海燕,柴 天,严 滨,等. 堆肥腐殖酸吸附铅离子的影响及其机理研究[J]. 科技导报,2009,27(4):71-74.

[25] 陈 盈,颜 丽,关连珠,等. 不同来源腐殖酸对铜吸附量和吸附机制的研究[J]. 土壤通报,2006,37(3):479-481.