

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017082502

黄惠群, 蔡文昌, 张健瑜, 等. 牛粪生物炭对紫色土吸附-解吸腐殖酸的影响[J]. 环境化学, 2018, 37(5): 1099-1109.

HUANG Huiqun, CAI Wenchang, ZANG Jianyu, et al. Effects of dairy manure biochar on the adsorption-desorption of humic acid onto purple soil [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(5): 1099-1109.

牛粪生物炭对紫色土吸附-解吸腐殖酸的影响*

黄惠群 蔡文昌 张健瑜 李 灿 曾和平**

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500)

摘 要 通过探讨牛粪生物炭对紫色土吸附-解吸腐殖酸的影响, 以减少紫色土腐殖酸的流失、提高腐殖酸利用率, 为提高龙川江流域紫色土肥力提供理论依据. 采用土培实验, 用 Langmuir 和 Freundlich 模型、Lagergren 准一级和 Lagergren 准二级动力学方程, 研究了不同添加比例牛粪生物炭(BC、CK、1%、3%、5%)对腐殖酸的吸附与解吸的影响. 采用扫描电镜、BET 等方法分析牛粪生物炭的表面结构以及比表面积, 来探讨牛粪生物炭对紫色土吸附和解吸 HA 的影响机理. 结果表明, 牛粪生物炭对紫色土等温吸附 HA 过程符合 Langmuir 模型, 动力学模型符合 Lagergren 准二级动力学方程; 各处理对紫色土等温吸附-解吸 HA 过程有明显的影响, CK 对 HA 的吸附量和吸附率最低, 解吸率最高; 5% 对 HA 的吸附量、吸附率和解吸量最高. 同时, 各处理对紫色土吸附-解吸 HA 动力学也有明显的影响, 在前 12 h, 吸附速率逐渐增加, 随后吸附逐渐达到平衡, 吸附过程以化学吸附为主. 各处理方法相比, 5% 更有利于吸附 HA, 防止 HA 流失.

关键词 牛粪生物炭, 紫色土, 腐殖酸, 吸附, 解吸.

Effects of dairy manure biochar on the adsorption-desorption of humic acid onto purple soil

HUANG Huiqun CAI Wenchang ZANG Jianyu LI Can ZENG Heping**

(College of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China)

Abstract: In order to reduce the loss of humic acid onto purple soil and improve the utilization rate of humic acid, it provided a theoretical basis for improving the fertility of purple soil in Longchuan River Basin by studying the effect of dairy manner biochar on adsorption and desorption of humic acid onto purple soil. Using soil cultivation experiment, the different ratios of dairy manure biochars (BC, CK, 1%, 3%, 5%) were used to study the effects of humic acid adsorption and desorption by Langmuir and Freundlich model, Lagergren pseudo-first-order and Lagergren pseudo-second-order kinetic equation. The surface structure and specific surface area of dairy manure biochar were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and BET to explore the mechanism that the effects of dairy manure biochar on the adsorption-desorption of HA onto purple soil. The results indicated that the dairy manner biochar on the purple soil isothermal adsorption of HA was in accordance with Langmuir model, and the kinetics model was in accordance with Lagergren pseudo-second-order kinetic equation. There were obvious influences in the process of isothermal adsorption and desorption HA of purple soil under various processing conditions. Under the CK, the adsorption capacity and

2017 年 8 月 25 日收稿 (Received: August 25, 2017).

* 国家自然科学基金 (41461061) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41461061).

** 通讯联系人, Tel: 18987184312, E-mail: dabatou@126.com

Corresponding author, Tel: 18987184312, E-mail: dabatou@126.com

the adsorption rate of HA was the lowest, but the desorption rate of HA was the highest. Under the 5%, the adsorption capacity, the adsorption rate and the desorption capacity of HA was the highest. At the same time, there were obvious influences in the process of adsorption and desorption kinetics HA of purple soil under various processing conditions, the adsorption ratio gradually increased before 12 h, and then tend to balance. It is mainly owing to chemical adsorption during the whole processing. Compared with each treatment method, 5% was favorable for adsorbing HA and preventing the loss of HA.

Keywords:dairy manure biochar, purple soil, humic acid, adsorption, desorption.

腐殖质是土壤有机质的重要组成部分^[1],同时也是土壤肥力的物质基础,土壤腐殖质的含量多少与作物产量的大小有着紧密的关系.腐殖酸(humic acid, HA)是土壤腐殖质的重要组成部分,其组成和结构变化直接影响到土壤肥力的改变^[2-3].HA 不溶于酸只溶于碱,具有疏松多孔的网状结构,并且含有羧基、羰基、酚羟基、甲氧基、酰氨基等官能团,在提高土壤肥力等方面有显著作用^[4].近年来,龙川江流域土壤肥力下降和土壤养分流失非常严重,HA 的流失是最关键问题之一.如何减少 HA 的流失,对提高龙川江流域土壤肥力至关重要.

生物炭(biochar, BC)是由生物质(如秸秆、落叶和木屑等)^[5]在缺氧条件下加热分解所得到的富碳的固体产物,是一种碳含量高、多孔、吸附能力强和多用途的碳材料^[6].生物炭孔隙结构非常发达,其比表面积大,具有较强的吸附能力^[7].研究表明,生物炭结构中含有大量的烷基和芳香结构^[8],是土壤稳定碳库的重要组分^[9].近几年,向土壤中添加生物炭已成为现代农业改善土壤肥力的重要途径.李美璇等研究表明,生物炭具有较强的吸附能力,可有效减少冻融黑土中铵态氮和硝态氮的挥发,同时也可以减少土壤养分的流失^[10].Knoblauch 等研究结果表明,生物炭施加于土壤中,促进植物的生长、增加植物的产量^[11].生物炭施加于土壤后,增加了土壤的比表面积,提高土壤的吸附能力以及保水保肥能力^[12].少量的研究表明,生物炭能通过微生物转变成腐殖质碳^[13].然而,关于研究生物炭对土壤吸附与解吸 HA 的影响还比较少,在龙川江流域有大量牛粪堆积并且污染当地水质,对如何资源化利用牛粪有待进一步解决.

本文以牛粪为原料制备生物炭,不同比例添加于紫色土中,研究其对紫色土吸附-解吸 HA 的影响,为提高紫色土腐殖酸的利用率和土壤肥力提供理论依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

1.1.1 供试土壤

供试土壤为典型紫色土,采自云南省楚雄州龙川江流域牟定县龙丰村旱地(0—15 cm),地处 25°32'N、101°51'E,以种植玉米为主.供试土壤经风干后过 100 目筛备用.土壤基本理化性质见表 1.

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physicochemical characteristics of tested soil

pH	腐殖酸 Humic acid/ (g·kg ⁻¹)	有机质 Organic matter/ (g·kg ⁻¹)	有效磷 Available phosphorus/ (mg·kg ⁻¹)	速效磷 Rapid available phosphorus/ (mg·kg ⁻¹)	有效氮 Available nitrogen/ (mg·kg ⁻¹)	总磷 TP/ (g·kg ⁻¹)	总氮 TN/ (g·kg ⁻¹)
5.58	2.15	19.30	40.50	86	1026	0.78	1.71

1.1.2 生物炭

本实验以牛粪为生物炭的制备原料,供试牛粪来自云南省楚雄州龙川江流域牟定县龙丰村旱地,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 ℃·min⁻¹的速率升温,热解温度为 600 ℃,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.牛粪生物炭的基本理化性质见表 2.

表 2 供试牛粪生物炭的基本理化性质
Table 2 Physicochemical characteristics of tested dairy manure biochar

类型 Type	pH	全氮 TN/ (g·kg ⁻¹)	全磷 TP/ (g·kg ⁻¹)	全钾 TK/ (g·kg ⁻¹)	有机碳 Organic carbon/ (g·kg ⁻¹)	CEC/ (cmol·kg ⁻¹)	EC/ (mS·cm ⁻¹)
牛粪	9.46	7.48	18.76	21.53	826	20.74	2.35

1.2 实验方法

1.2.1 培养实验

将生物炭过 100 目筛,与 300 g 的紫色土(过 2 mm 筛)充分混匀.分别单一供试土壤(CK)和生物炭(BC)以及炭土比 1%、3%、5%处理,每个重复处理 3 次,调节含水量至 70%田间持水量,培养 30 d,作为供试样品备用.

1.2.2 等温吸附和解吸试验

取供试样品 1.0 g,与 25 mL 设置不同浓度(0、20、40、60、80、100、120、160、240 mg·L⁻¹)的 HA 溶液(固:液=1:25),以 0.01 mol·L⁻¹的 NaCl 作为背景电解质,用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 7,放置于离心管中并称重(W1),在 25 ℃恒温箱中以 200 r·min⁻¹振荡 24 h,于 8000 r·min⁻¹条件下离心 10 min 并过滤,测定滤液中 HA 浓度并计算含量,每组设置 3 个反应平行样.

取浓度为(0、20、40、60、80、100、120、160、240 mg·L⁻¹)的上述样品,将含有分离开的上清液的离心管称重(W2),计算离心管中残留液中 HA 含量(W2-W1),然后加入 0.01 mol·L⁻¹的 NaCl 溶液 25 mL,放置于 25 ℃振荡箱振荡 24 h,于 8000 r·min⁻¹条件下离心 10 min,倾倒入上清液并过滤,并测定上清液中 HA 浓度.根据吸附平衡后的浓度、残留液体积计算 HA 的解吸量.每组设置 3 个反应平行样.

1.2.3 吸附和解吸动力学试验

向一系列 50 mL 的离心管中分别加入 1.0 g 供试样品,再用移液管准确移取 25 mL,浓度为 240 mg·L⁻¹的 HA 溶液,背景电解质为 0.01 mol·L⁻¹的 NaCl,用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH 7,恒温振荡吸附(200 r·min⁻¹,25 ℃).分别在振荡吸附第 0.5、1、2、3、5、7、12、24、48 h 时进行取样,测定滤液中 HA 含量.每组设置 3 个反应平行样.

在 240 mg·L⁻¹的 HA 溶液 48 h 吸附平衡后,将所有样品用直径为 50 mm,孔径为 0.22 μm 的水系膜真空抽滤后把留在膜中的固体放回原有离心管中,加入 25 mL 的 0.01 mol·L⁻¹的 NaCl 解吸溶液,放回恒温振荡箱与吸附试验相同条件下振荡,反应一定时间后取样.取样后按吸附试验的步骤离心过滤,测上清液中 HA 浓度,并算出 HA 的解吸量.各组的反应时间分别为 0.25、0.5、1、3、6、12、24、48、72 h.每组设置 3 个反应平行样.溶液中 HA 浓度测定采用紫外分光光度计,在 UV₂₅₄下测其吸光度^[14].

1.3 测定方法

生物炭表面形貌特征采用钨灯丝扫描电镜(S-3700N,日本 Hitachi)观测生物炭表面形貌特征;生物炭比表面积与孔溶/孔径分析采用全自动快速比表面积及中孔/微孔分析仪(ASAP2020,天津港东)对生物炭的比表面积、孔溶、孔径等进行测量;HA 溶液浓度采用紫外可见分光光度计(UV-752,上海菁华)进行测定.

1.4 数据分析

1.4.1 牛粪生物炭土壤对腐殖酸的吸附量及吸附率

牛粪生物炭土壤对腐殖酸吸附量及吸附率计算方法如下:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{1000 \times m}$$

(1)

$$\eta = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100\%$$

(2)

式中,Q_e为牛粪生物炭土壤对 HA 的吸附量(mg·g⁻¹);V为 HA 溶液体积(mL);m为供试样品质量

(g); C_0 和 C_e 分别为溶液中 HA 的初始浓度和平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); η 为牛粪生物炭土壤对 HA 的吸附率(%).

1.4.2 牛粪生物炭土壤对腐殖酸的解吸量及解吸率

牛粪生物炭土壤对腐殖酸的解吸量及解吸率计算方法如下:

$$\text{解吸量}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) = \text{解吸液浓度}\times\text{解吸液体积}/\text{称样质量}$$

(3)

$$\text{解吸率}(\%) = \text{解吸量}/\text{吸附量}\times 100\%$$

(4)

1.4.3 吸附等温线模型

分别用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附试验数据进行拟合,拟合方程为式(5)和式(6).

Langmuir 方程:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

(5)

Freundlich 方程:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

(6)

式中, Q_m 为理论最大吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 等温方程常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); K_F 和 n 均为 Freundlich 等温方程常数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

通过分离因子 R_L (也称平衡参数) 可以判断吸附材料是否有效吸附污染物,公式如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

(7)

式中, R_L 值受吸附质起始浓度影响, $0 < R_L < 1$ 为有利吸附; $R_L > 1$ 为不利吸附; $R_L = 1$ 为线性吸附; $R_L = 0$ 为不可逆吸附.

1.4.4 吸附动力学模型

分别用准一级和准二级动力学模型对动力学数据进行拟合,拟合方程为式(8)和式(9).

准一级动力学模型:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

(8)

准二级动力学模型:

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t}$$

(9)

式中, Q_t 为 t 时刻腐殖酸的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); t 为吸附时间(h); K_1 为准一级吸附速率常数 (h^{-1}); K_2 为准二级吸附速度常数 ($\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$).

1.5 数据处理与统计

实验数据采用 Origin8.0 拟合作图,SPSS19.0 进行统计分析,并应用 Duncan 多重比较进行差异显著性分析,显著性水平为 0.05.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 牛粪生物炭结构特征

从图 1 观察可以看出,生物炭在高温环境下发育出多孔的块状结构,有明显的分层现象,同时可以看到牛粪生物炭表面分布着大小不一,排列不规则的孔状结构且管状结构发达.这是由于生物质在分解的过程中,生物质含有较多的有机质分解,随着有机质的分解在结构上留下很多孔,使得生物炭整体疏松多孔,同时也导致生物炭孔隙排列不规则^[15].相对而言牛粪多孔结构稀少且管状结构较少,容易被其他物质所堵塞.

2.2 牛粪生物炭比表面积、孔容和孔径

为了能够更加准确证明生物炭的表面形貌特征变化,本实验还通过测量生物炭的比表面积等指标来定量描述.比表面积和孔溶/孔径是影响生物炭吸附性能的关键因素,生物炭的比表面积与生物质原

料和制备紧密相关,研究表明大多数生物炭的比表面积在 $0.1\text{--}410\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,生物炭的比表面积、孔容、孔径测量值如表 3 所示,在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下,生物炭的微孔体积和微孔表面积增加显著,有利于其吸附功能,这与吴丹等研究结果基本一致^[16].该测量结果与扫描电镜图观察结果一致,可以满足吸附 HA 所需要的条件,有利于紫色土肥力的提高.

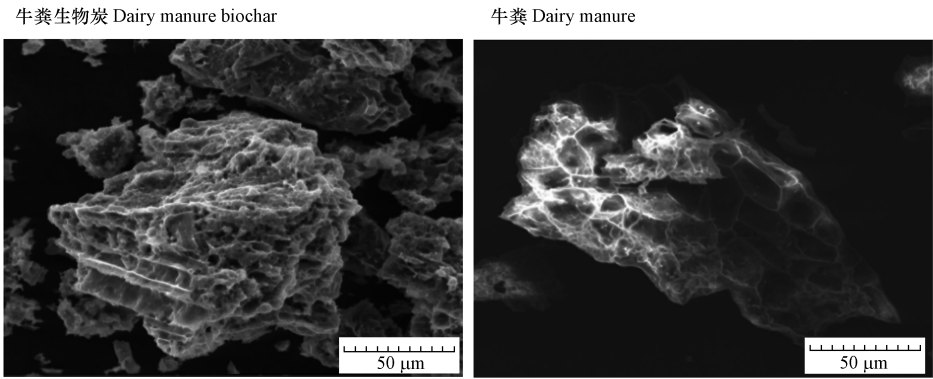


图 1 牛粪生物炭与牛粪的 SEM 结构扫描图(1000 倍)
Fig.1 The SEM structure scan of dairy manure biochar and dairy manure

表 3 牛粪生物炭的孔隙结构和比表面积参数

Table 3 Pore structure, specific surface area parameters of the dairy manure biochar					
热解温度 Pyrolysis temperature/ $^{\circ}\text{C}$	BET 比表面积 BET specific surface area/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	单点吸附 总孔体积 Single point adsorption total pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	t-Plot 微孔 比表面积 t-Plot microporous specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	t-Plot 微孔体积 t-Plot microporous volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径 Average pore size/nm
600	22.168	2.28×10^{-2}	4.369	1.82×10^{-3}	6.628

2.3 牛粪生物炭对紫色土中腐殖酸等温吸附特征

根据方程 (5) 和 (6) 用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果如图 2 和表 4 所示.拟合度 R^2 (Langmuir) $>R^2$ (Freundlich) >0.729 , Langmuir 比 Freundlich 方程更好的描述牛粪生物炭对紫色土吸附 HA 的特征,这与 M 等报道类似^[17].可见牛粪生物炭土对紫色土中 HA 的吸附以单分子层不均匀吸附模式为主,同时也存在着多分子层不均匀吸附.根据方程 (7) 计算牛粪生物炭吸附紫色土中 HA 的平衡参数 R_L 均小于 1,说明牛粪生物炭吸附紫色土 HA 的吸附为有利吸附,而且随着 HA 初始浓度的增加平衡参数减小,说明提高 HA 初始浓度有利于牛粪生物炭土壤对 HA 的吸附,这与马峰峰报道类似^[18].

在不同处理条件下,牛粪生物炭对紫色土中 HA 的吸附量和吸附率呈现不同的特征.如图 3a 所示,随着 HA 溶液浓度升高,各处理对 HA 的吸附量也随之增加,在中高浓度时逐渐达到饱和吸附量.以低中高浓度 ($20\text{、}100\text{、}240\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 为例:在 HA 溶液浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, CK ($0.453\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<1\%$ ($0.466\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<\text{BC}$ ($0.469\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<3\%$ ($0.492\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<5\%$ ($0.499\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$);在 HA 溶液浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, CK ($0.828\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<1\%$ ($1.308\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<\text{BC}$ ($1.806\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<3\%$ ($2.216\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<5\%$ ($2.347\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$);在 HA 溶液浓度为 $240\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, CK ($0.867\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<1\%$ ($1.387\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<3\%$ ($2.584\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<\text{BC}$ ($3.049\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) $<5\%$ ($3.808\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).与 CK 相比,添加牛粪生物炭的紫色土吸附了更多的 HA.但是随着 HA 溶液浓度升高,除了 BC 处理对 HA 的吸附率略有提高之外,其他各处理对 HA 的吸附率呈现下降的趋势(如图 3b 所示).以低中高浓度 ($20\text{、}100\text{、}240\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 为例:在低浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, BC (82.86%) $<\text{CK}$ (90.53%) $<1\%$ (93.16%) $<3\%$ (98.42%) $<5\%$ (99.47%);在中浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, CK (33.11%) $<1\%$ (52.32%) $<3\%$ (88.63%) $<\text{BC}$ (90.32%) $<5\%$ (93.89%);在高浓度为 $240\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, CK (14.45%) $<1\%$ (23.11%) $<3\%$ (43.07%) $<5\%$ (63.46%) $<\text{BC}$ (88.12%).这是因为在低浓度是初始阶段,牛粪生物炭土壤有着大量的吸附位点,大量的 HA 被吸附在牛粪生物炭土壤表面,所以吸附率最高;随着浓度越来越高,由于初始阶段 HA 占据牛粪生物炭土壤的大量吸附位点,导致在中高

浓度中 HA 的吸附率呈现逐渐下降的趋势.这与 Kameyama 等^[19]研究甘蔗渣生物质炭对石灰性暗红色土壤硝态氮淋失的影响基本类似.而 BC 对 HA 的吸附率略有提高是因为相似相溶原理,被吸附在牛粪生物炭中的 HA 也有吸附能力,间接提高 HA 的吸附率.

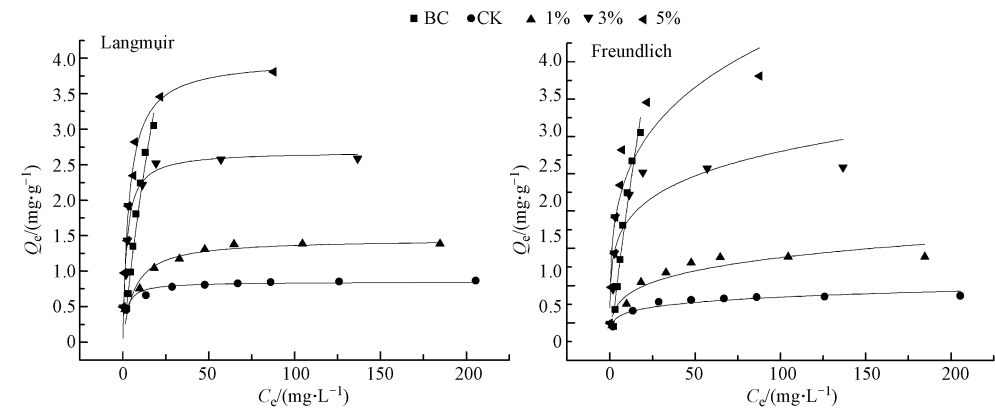


图2 施用牛粪生物炭的紫色土对 HA 的吸附等温线

Fig.2 Isotherms for humic acid adsorption in purple soil amended with dairy manure biochars

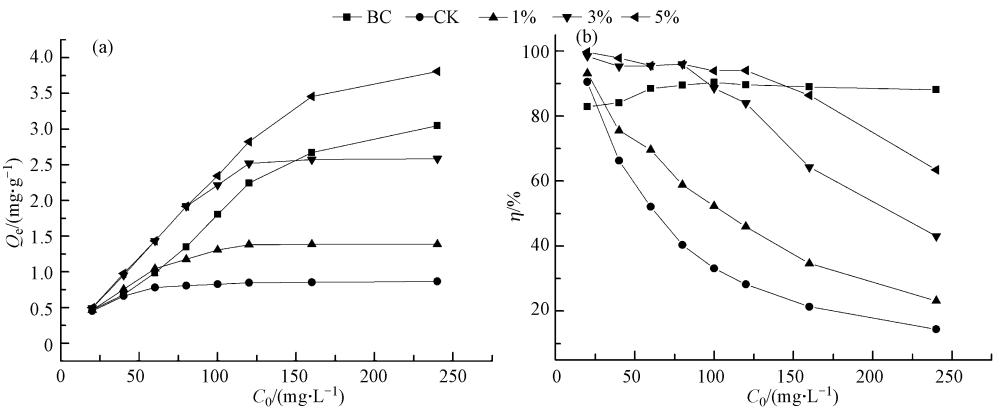


图3 牛粪生物炭对紫色土中 HA 的吸附量(a)和吸附率(b)

Fig.3 Adsorption capacity and adsorption rate of humic acid in purple soil by dairy manure biochars

在 Langmuir 模型中 Q_m 为不同处理的 HA 的饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L 值在一定程度上反应了不同处理与 HA 的吸附强度,用 Q_m 和 K_L 的乘积可以得到最大缓冲容量 ($\text{MBC} = Q_m K_L$),综合反映了不同处理吸附 HA 的强度和容量.结果表明,BC、CK、1%、3% 和 5% 对 HA 的最大缓冲容量分别为 1.502、0.443、0.582、1.270 和 1.493,吸附强度最大和最小的分别为 BC 和 CK,这与各处理对 HA 的最大吸附率规律基本一致.在 Walegign^[20]研究中将竹子和橡木生物炭分别以 0.5%、1.0% 和 2.0% 的炭土比加入土壤中,比 CK 吸附更多的 $\text{NO}_3\text{-N}$,在 2.0% 竹炭对土壤吸附 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的吸附量最高,这与本实验研究的结果类似.在高温条件下 (600°C) 制备的生物炭,其孔隙度和微孔体积增加显著,而有机成分含量逐渐减少,表面吸附占吸附的主要形式,生物炭外表面含有大量的含氧官能团(如羧基、酚羟基和酸酐等),可与有机物形成稳定的化学键,由于生物炭含有 π 电子可与接触的有机物的电子形成 $\pi\text{-}\pi$ 电子作用,通过这种吸附方式有机物吸附在生物炭上^[21].HA 作为有机物,牛粪生物炭在紫色土中所占比例越高, $\pi\text{-}\pi$ 电子作用更为强烈,同时紫色土中孔隙度和碳含量增加显著,可以引起对 HA 的最大吸附容量^[22].Li 等^[23]发现碳纳米管对 HA 有良好的吸附效果.本研究认为,牛粪生物炭对紫色土吸附 HA 的原因之一,是由于牛粪生物炭具有特殊结构、物理特征^[24] 和较高的 AEC^[25],使得对 HA 有一定的吸附效果.同时也有可能是牛粪生物炭使土壤团聚体和有机碳大量增加,提高紫色土对 HA 的吸附能力^[26].在低中高浓度 (20 、 100 、 $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 中,各处理对 HA 的吸附量是逐渐提高的,以高浓度 $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为例,BC、CK、1%、3% 和 5% 对 HA 的吸附量分别为 3.049 、 0.867 、 1.387 、 2.584 、 $3.808 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,这是由于在低浓度下,牛粪生物炭表面

有大量的吸附位点去吸附有限的 HA 分子,吸附不饱和,使得牛粪生物炭吸附 HA 的吸附量比较少.随着 HA 的浓度增加,促进了大量的 HA 分子由溶液向牛粪生物炭的吸附位点迁移,从而牛粪生物炭对 HA 的吸附量达到最大值.总体上看,BC 和 5%对 HA 的吸附量和吸附强度比较接近,牛粪生物炭施加于紫色土对 HA 的吸附量比紫色土吸附 HA 的吸附量提高了49.01%,而且 HA 的浓度越高,提高幅度越高.由于紫色土中 HA 的本底值比较低,因此在实际应用中,考虑施加高浓度 HA 和 5%的牛粪生物炭于紫色土中来提高紫色土的吸附能力.

表 4 Freundlich 和 Langmuir 拟合参数
Table 4 Isotherm constants for HA adsorption by dairy manure biochars

处理 Treatment	Freundlich			Langmuir			R_L
	$K_F/(L \cdot mg^{-1})$	R^2	n	$Q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	
BC	0.317	0.969	1.242	8.301	0.983	0.181	0.121—0.625
CK	0.476	0.890	8.001	0.852	0.926	0.520	0.005—0.056
1%	0.550	0.867	5.024	1.453	0.995	0.401	0.003—0.033
3%	1.225	0.729	5.572	2.691	0.989	0.472	0.002—0.018
5%	1.429	0.879	4.163	3.992	0.955	0.374	0.001—0.012

2.4 牛粪生物炭对紫色土中腐殖酸等温解吸特征

根据方程(3)和(4)得到各处理对 HA 的解吸量和解吸率见图 4.施加不同牛粪生物炭比例的紫色土对 HA 的解吸量,随着 HA 溶液浓度升高其解吸量逐渐增加.以对 HA 的最大解吸量为例:BC ($0.251 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)<CK($0.279 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)<1%($0.357 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)<3%($0.534 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)<5%($0.541 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),但随着 HA 溶液浓度升高,各处理对 HA 的解吸率呈现下降的趋势,与其对 HA 吸附量规律相反,说明施加牛粪生物炭能降低紫色土对 HA 的解吸率.BC 解吸率在 8.22%—30.11%, CK 解吸率在 32.17%—36.63%, 1%解吸率在 25.71%—34.18%, 3%解吸率在 20.67%—32.35%, 5%解吸率在 14.20%—30.61%,牛粪生物炭对紫色土中 HA 解吸能力大小为 BC<5%<3%<1%<CK.这与王里奥等^[27]研究土壤对磷的吸附与解吸结果类似,吸附量越大,解吸量也就越大,吸附量越小,解吸量也就越小,而 BC 的吸附量和吸附率都最大,解吸量和和解吸率反而最小是由于牛粪生物炭具有较强的疏水性,HA 是疏水性有机物,牛粪生物炭外表面可以为 HA 提供疏水位点使得疏水性强、溶解度低的 HA 易通过范德华力聚集到牛粪生物炭外表面,使得 HA 被牛粪生物炭吸附的比较牢固,HA 被解吸出来的量甚少.

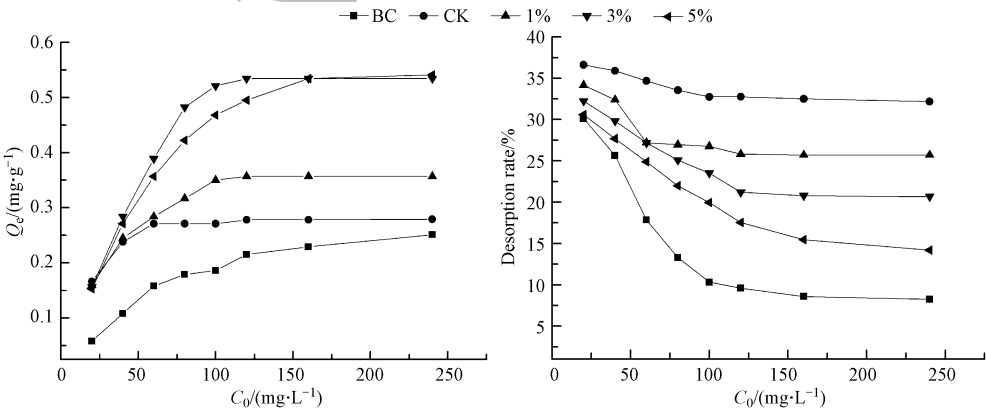


图 4 牛粪生物炭对紫色土中 HA 的解吸量和解吸率
Fig.4 Desorption capacity and desorption rate of humic acid in purple soil by dairy manure biochars

在滞后系数 $HI = (qD_e - qS_e) / qD_e$ 中, qD_e 和 qS_e 分别为各处理对 HA 的吸附量和解吸量,其中滞后系数越大,则吸附和解吸过程规律相差越大.由表 5 可知,在 5 种处理过程中均存不同程度的滞后现象,且解吸过程随着 HA 初始浓度的增加而增大.滞后系数(HI)是不可逆吸附的量化指标,当 $HI < 0.7$ 时,解吸速度小于吸附速度,为正滞后作用;当 $HI > 1.0$ 时,为负滞后作用;当 $0.7 < HI < 1.0$ 时,则解吸速度与吸附速度相似,无滞后作用.在 5 种处理过程中只有 BC 的 HI 值大于 0.7,为无滞后作用,CK 的 HI 值小于

0.7,为正滞后作用,而在 1%、3%和 5%的 HA 低浓度中存在正滞后作用.

表 5 不同处理的 HA 解吸滞后系数

处理 Treatment	初始浓度 Initial concentration/(mg·L ⁻¹)							
	20	40	60	80	100	120	160	240
BC	0.876	0.841	0.840	0.867	0.897	0.909	0.914	0.918
CK	0.634	0.641	0.653	0.665	0.673	0.672	0.675	0.678
1%	0.659	0.675	0.782	0.730	0.732	0.741	0.743	0.743
3%	0.683	0.701	0.729	0.749	0.765	0.788	0.792	0.793
5%	0.693	0.723	0.751	0.780	0.801	0.825	0.845	0.858

从 Braida 等^[28]研究可知道,导致上述的结果的原因是发生了解吸滞后.微孔是导致解吸滞后的主要原因,生物炭的微孔通过扩张来吸附营养物质和污染物质,在吸附完成后,解吸的过程中因微孔吸附位点堵塞无法快速恢复到原来的状态,使得部分被吸附营养物质和污染物质得不到有效的释放,造成了解吸滞后的这一现象.对被吸附的 HA 而言,不易被解吸造成解吸滞后,反而有利于 HA 被吸附在牛粪生物炭紫色土中,防止 HA 被流失,有利于紫色土肥力的提高.

2.5 牛粪生物炭对紫色土中腐殖酸吸附动力学特征

根据式(8)和(9)用准一级动力学和准二级动力学模型拟合结果如图 5 所示,牛粪生物炭对紫色土中 HA 的吸附在短时间内就达到吸附平衡,吸附平衡之后会有略小的波动.通过准一级动力学和准二级动力学模型拟合(如表 5),牛粪生物炭对紫色土中 HA 更符合准二级动力学模型.相关系数在 0.983—0.992之间,根据准二级动力学模型算出平衡吸附量与实验最大平衡吸附量相近(0.874—3.808 mg·g⁻¹).这说明牛粪生物炭对紫色土中 HA 的吸附为化学吸附^[29].

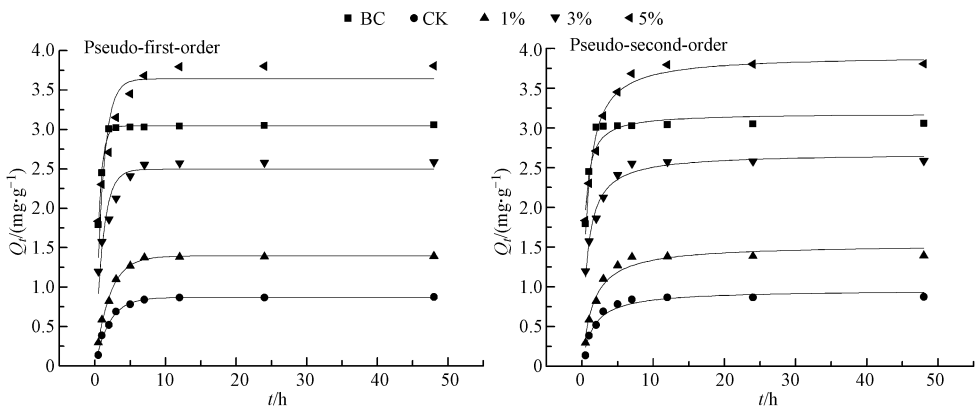


图 5 施用牛粪生物炭的紫色土对 HA 的吸附动力学
Fig.5 Kinetics for humic acid adsorption in purple soil amended by dairy manure biochars

通过吸附动力学可以表明各处理对紫色土中 HA 的吸附作用有显著差异($P<0.05$),随着牛粪生物炭的含量增加,牛粪生物炭对紫色土中 HA 的吸附作用呈现逐渐增加的趋势,在 12 h 之前,HA 吸附量逐渐增大,在 12 h 之后,HA 吸附量逐渐达到平衡.其 HA 吸附量和吸附率大小为 $CK<1\%<3\%<BC<5\%$. CK 的吸附效果是最差,5%的吸附效果是最好.表明了牛粪生物炭的添加增加了紫色土对 HA 的吸附能力.导致这现象的原因来自如下几个方面:(1)随着牛粪生物炭添加比例增多,土壤 CEC 也得到提高^[30],同时表面所带负电荷数量也就越多,对 HA 的静电作用也就越强,对 HA 的吸附量也就越多.一般来说,生物炭在土壤比例越多,比表面积越大,吸附位点也就越多,吸附能力也就越强.(2)随着牛粪生物炭的比例增多,由于其自身的疏松多孔的结构,增加了紫色土的孔隙度,从而提高了紫色土对 HA 的吸附能力.

表 6 动力学模型拟合参数

Table 6 Adsorption kinetic parameters for humic acid by dairy manure biochars

处理 Treatment	准一级动力学模型 Pseudo-first-order kinetic model			准二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_1/h^{-1}	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$K_2/(g \cdot (mg \cdot h)^{-1})$
BC	3.045	0.989	1.729	3.082	0.983	1.017
CK	0.869	0.987	0.491	0.958	0.992	0.694
1%	1.393	0.995	0.493	1.531	0.987	0.445
3%	2.495	0.885	0.916	2.679	0.985	0.537
5%	3.641	0.854	0.948	3.912	0.983	0.379

2.6 牛粪生物炭对紫色土中腐殖酸解吸动力学特征

将各处理与加入的 HA 溶液绘制解吸动力学曲线,被牛粪生物炭紫色土吸附的 HA 溶液只能部分被解吸出来,随着解吸时间增加,解吸量也随之增加,然后逐渐减小达到解吸平衡.从 BC、CK、1%、3% 和 5% 对比来分析 HA 解吸量见图 6a,HA 解吸量大小为 5%>3%>BC>1%>CK.在 0.25—12 h 时,HA 解吸量逐渐增加;在 12 h 时,HA 解吸量逐渐达到平衡;在 12—72 h 时,HA 解吸量基本达到平衡.各处理对 HA 溶液的解吸率见图 6b,随着解吸时间的增加,解吸率也随之增加,然后逐渐减小达到解吸平衡.从 BC、CK、1%、3% 和 5% 对比来分析 HA 解吸率,HA 解吸率大小为 CK>1%>3%>5%>BC.在 12h 之前,HA 解吸率逐渐增加;在 12 h 之后,HA 解吸率逐渐达到平衡.HA 解吸量在 BC 为 0.251—0.429 $mg \cdot g^{-1}$,CK 为 0.263—0.279 $mg \cdot g^{-1}$,1% 为 0.336—0.356 $mg \cdot g^{-1}$,3% 为 0.517—0.534 $mg \cdot g^{-1}$,5% 为 0.524—0.541 $mg \cdot g^{-1}$.HA 解吸率在 BC 在 8.20%—14.05%,CK 为 32.18%—33.33%,1% 为 24.22%—25.67%,3% 为 20.01%—20.67%,5% 为 13.76%—14.21%.这是由于随着解吸时间的增加,被吸附于牛粪生物炭紫色土中 HA 慢慢地被解吸出来,解吸量和解吸率也逐渐呈现增加的趋势,随着时间的推移,解吸逐渐平衡.

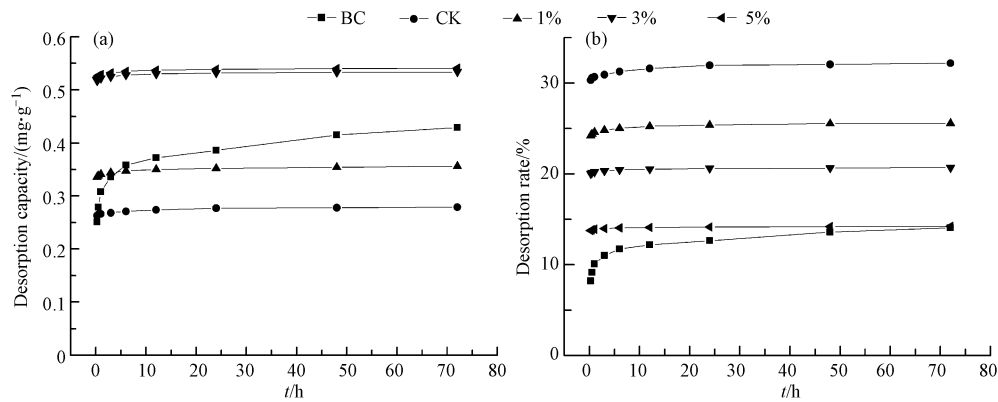


图 6 牛粪生物炭对紫色土中 HA 的解吸动力学特征
(a. 解吸量, b. 解吸率)

Fig.6 Desorption kinetics of HA in purple soil by dairy manure biochars

3 结论 (Conclusion)

- (1) Langmuir 方程比 Freundlich 方程更适合牛粪生物炭对紫色土吸附 HA 的等温吸附过程;准二级动力学比准一级动力学更适合牛粪生物炭对紫色土中 HA 的吸附动力学过程.
- (2) 不同添加比例牛粪生物炭对紫色土吸附-解吸 HA 等温吸附解吸过程影响不同.随着牛粪生物炭比例的增加吸附量有所增加,逐渐达到吸附平衡.CK 对 HA 的吸附量和吸附率最低,解吸率最高;5% 对 HA 的吸附量、吸附率和解吸量最高.
- (3) 不同添加比例牛粪生物炭对紫色土吸附-解吸 HA 动力学影响不同,以化学吸附为主.在 12 h 之前,吸附逐渐增加;到了 12 h 之后,吸附逐渐平衡.吸附量和吸附率的大小顺序为 CK<1%<3%<BC<

5%,解吸量的大小顺序为 CK<1%<BC<3%<5%,解吸率的大小顺序为 BC<5%<3%<1%<CK。

(4) 牛粪生物炭施加于紫色土中有利于吸附 HA,防止 HA 被流失,有利于龙川江流域紫色土肥力的提高。

参考文献 (References)

- [1] 张葛, 窦森, 谢祖彬, 等. 施用生物质炭对土壤腐殖质组成和胡敏酸结构特征影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2): 614-620.
ZHANG G, DOU S, XIE Z B, et al. Effects of application of biomass carbon on soil humus composition and structural characteristics of humic acid [J]. Journal of Environmental Science, 2016, 36(2): 614-620 (in Chinese).
- [2] 孟凡荣, 窦森, 尹显宝, 等. 施用玉米秸秆生物质炭对黑土腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 122-128.
MENG F R, DOU S, YIN X B, et al. Effects of maize straw biomass carbon on humus composition and humic acid structure in black soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(1): 122-128 (in Chinese).
- [3] 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.
WU J G, WANG M H, WAN Z M, et al. Study on the composition and structure of humic acid formed during the decay of corn stalk. [J]. Journal of Soil Science, 2006, 43(3): 443-451 (in Chinese).
- [4] 窦森. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
DOU S. Soil chemistry[M]. Beng jing: Higher Education Press, 2001 (in Chinese).
- [5] ÖZCİMEN D, ERİSOY-MRİCBOYU A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials[J]. Renewable Energy, 2010, 35(6): 1319-1324.
- [6] JR M J A, GRONİ M. The Art, science, and technology of charcoal production[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(8): 1619-1640.
- [7] AMONETTE J E, JOSEP S. Characteristics of biochar: Microchemical properties[J]. Journal of the Party School of Shengli Oilfield, 2009, 7(6): 1649-1654.
- [8] 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.
ZHANG A F, PAN G X, Li Y Q. Biological black carbon and Its increasing emission reduction and improving soil significance[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, 28(12): 2459-2463 (in Chinese).
- [9] WOOLF D. Biochar as a soil amendment: A review of the environmental implications[M]. Swansea: Swansea University, 2008.
- [10] 李美璇, 王观竹, 郭平. 生物炭对冻融黑土中铵态氮和硝态氮淋失的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1360-1367.
LI M X, WANG G Z, GUO P. Effects of biochar on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and nitrate nitrogen leaching in freeze-thaw black soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(7): 1360-1367 (in Chinese).
- [11] KNOBLAUCH C, MAARİFAT A A, PFEİFFER E M, et al. Degradability of black carbon and its impact on trace gas fluxes and carbon turnover in paddy soils[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2011, 43(9): 1768-1778.
- [12] KOLB S E, FERMANİCH 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.
- [13] KWAPİNSKI W, BYRNE C M P, KRYACHKO E, et al. Biochar from biomass and waste[J]. Waste & Biomass Valorization, 2010, 1(2): 177-189.
- [14] 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.
YU C, HE Y Y, YANG L. Study on partial isothermal adsorption simulation and thermodynamics of adsorption of humic acid by activated carbon[J]. Water Treatment Technology, 2014, 40(1): 29-32 (in Chinese).
- [15] JANUS A, PELFRENE 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: 275-289.
- [16] 吴丹, 林静雯, 张岩, 等. 牛粪生物炭对土壤氮肥淋失的抑制作用[J]. 土壤通报, 2015, 46(2): 458-463.
WU D, LIN J W, ZHANG Y, et al. Inhibitory effect of dairy manure biochar on soil nitrogen leaching[J]. Soil Notification, 2015, 46(2): 458-463 (in Chinese).
- [17] Sh M, 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): 380-387.
- [18] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1678-1685.
MA F F, ZHAO B W, DIAO G R, et al. Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by dairy manure biochar [J]. Environmental Science, 2015, 36(5): 1678-1685 (in Chinese).
- [19] KAMEYAMA K, MIYAMOTO T, SHIONO T, et al. Influence of sugarcane bagasse-derived biochar application on nitrate leaching in calcareous dark red soil[J]. Journal of Environmental Quality, 2012, 41(4): 1131-1137.
- [20] WALELIGN DEMISIE BAYOU. 生物质炭对高度风化的酸性铁铝土碳氮磷循环及土壤质量的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.

- WALELIGN DEMISIE BAYOU. Effects of biochar application on C, N, and P cyclings and soil quality in highly weathered acidic ferralsols [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014 (in Chinese).
- [21] 王萌萌, 周启星. 生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 768-780.
- ZHOU M M, ZHOU Q X. Environmental effects and their mechanisms of biochar applied to soils[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(5): 768-780 (in Chinese).
- [22] YU X Y, YING G G, KOOKANA R S. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil.[J]. Chemosphere, 2009, 76(5): 665-671.
- [23] 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(4): 520-528.
- [24] 戴静, 刘阳生. 生物炭的性质及其在土壤环境中应用的研究进展[J]. 土壤通报, 2013, 44(6): 1520-1525.
- DAI J, LIU Y S. Studies on the properties of bio - charcoal and Its application in soil environment[J]. Soil Notification, 2013, 44(6): 1520-1525 (in Chinese).
- [25] DEMPSTER D N, JONES D L, MURPHY D V. Clay and biochar amendments decreased inorganic but not dissolved organic nitrogen leaching in soil[J]. Soil Research, 2012, 50(3): 216-221.
- [26] 李江舟, 代快, 张立猛, 等. 施用生物炭对云南烟区红壤团聚体组成及有机碳分布的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(6): 2114-2120.
- LI J Z, DAI K, ZHANG L M, et al. Effects of biochar on the composition of aggregates and the distribution of organic carbon in red soils in Yunnan tobacco-growing areas [J]. Journal of Environmental Science, 2016, 36(6): 2114-2120 (in Chinese).
- [27] 王里奥, 黄川, 詹艳慧, 等. 三峡库区消落带淹水—落干过程土壤磷吸附—解吸及释放研究[J]. 长江流域资源与环境, 2006, 15(5): 593-597.
- WANG L A, HANG C, ZHAN Y H, et al. Study on phosphorus adsorption-desorption and release of soil in waterlogging and drying process of three gorges reservoir[J]. Resources and Environment in the Yangtze River Basin, 2006, 15(5): 593-597 (in Chinese).
- [28] BRAIDA W J, PIGNATELLO JJ, LU Y, et al. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(2): 409-417.
- [29] 汪艳如, 侯杰发, 郭建华, 等. 冻融循环对牦牛粪生物炭吸附氨氮的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(3): 566-573.
- WANG Y R, HOU J F, GUO J H, et al. Effects of freeze-thaw cycling on ammonia adsorption of ammonia in biomass of yak manure [J]. Journal of Agricultural Environmental Sciences, 2017, 36(3): 566-573 (in Chinese).
- [30] 潘洁, 肖辉, 程文娟, 等. 生物黑炭对设施土壤理化性质及蔬菜产量的影响[J]. 中国农学通报, 2013, 29(31): 174-178.
- PAN J, XIAO H, CHENG W J, et al. Effects of biological black carbon on soil physical and chemical properties and vegetable yield[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013, 29(31): 174-178 (in Chinese).