

煤矸石改性生物炭吸附水体中磷酸盐性能研究

马日娜^{1,2}, 李心清^{1,*}, 陈森^{3,4,5}, 李玲¹, 连国奇^{1,2},
赵彬汐^{1,2}, 王兵^{3,4,5,*}

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 4. 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵阳 550025;
5. 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵阳 550025)

摘要: 水体中磷的去除对控制水体富营养化具有非常重要的意义。本研究通过以固体废弃物煤矸石和秸秆为原料, 制成生物炭复合材料并应用于水溶液中磷酸根的吸附。利用 SEM、Zeta 电位测量等分析手段对其理化性质进行表征, 并对不同的影响因素进行了分析研究以确定最佳的吸附条件。在此基础上, 采用不同吸附动力学和吸附等温模型对生物炭的吸附行为和机理进行了研究。结果表明, 用煤矸石改性秸秆类生物炭, 使生物炭性质都发生改变, 比表面积、Zeta 电位、电导率、产率及吸附量都显著增加。吸附条件筛选时得到 700 °C 生物炭单位吸附量高于 450 °C 生物炭, 改性生物炭单位吸附量高于原始生物炭, 油菜生物炭单位吸附量大于水稻生物炭, 酸性条件下单位吸附量与溶液 pH 值呈负相关, 因此选择改性油菜生物炭在 700 °C 热解, 采用 2.5 g/L 投加量吸附 pH 为 4 的溶液中磷酸根的吸附条件效果最好, 单位吸附量为 7.08 mg/g, 吸附过程符合准二级吸附动力学模型和 Langmuir 吸附模型, 此吸附过程以化学吸附为主, 属单分子层有利吸附。本研究开发了一种利用固体废弃物制备新型生物炭基复合材料的方法, 该材料具有成本低廉、操作简单、效果显著的特点。

关键词: 生物炭; 改性; 煤矸石; 磷酸盐; 固体废弃物

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2021)03-0315-10 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2021.49.065

磷是所有生命形式的基本元素^[1], 也是大多数水生和陆地生态系统的关键营养物质^[2]。正常情况下磷在自然界中的流动非常缓慢(一个循环可能发生超过 100 万年), 数量上保持相对恒定, 有助于形成一个稳定的闭环^[3]。但是人类活动在全球范围内显著改变了自然的磷的循环, 使水中产生过量的磷, 造成水体富营养化^[4], 水体富营养化已成为世界性的环境问题^[5]。富营养化会造成水生生态系统功能和生物多样性的减少以及地表水质量的下降, 使生物个体产生疾病。为了控制水体富营养化, 必须减少对水体的营养负荷^[6]。当前, 去除磷酸盐的方法主要有三种: 化学沉淀法、生物处理法和吸附法^[7]。其中吸附法具有效果好、成本低、设计灵活、操作方便、对有毒污染物不敏感等方面等优点, 应用最为广泛^[8]。吸附剂的吸附能力和效率

在很大程度上取决于吸附剂的材料^[9], 至今已有很多材料被用于磷的吸附研究, 例如: Lin 等用壳聚糖/氢氧化镧复合气凝胶球吸附水中的磷, 结果表明壳聚糖与氯化镧质量比为 100:50 的气凝胶球比表面积为 172.74 m²/g, 吸附容量最大为 148.33 mg/g^[10]; 汪淑廉等用酸、碱及 FeCl₃ 改性煤粉灰吸附污染水体中的磷, 其中 FeCl₃ 改性煤粉灰吸附效果最好, 最大达 328 μg/g^[11]; 等。目前看来, 由于吸附法存在吸附剂吸附能力低下和材料选择少的问题, 将吸附剂进行改性, 增强其吸附效果是现在研究的重点^[9]。

生物炭是一种多孔的碳质固体材料^[12], 具有很高的芳香化程度和很强的抗分解能力, 是在有限的氧气条件下, 由植物或动物废弃物的生物质分解而产生的^[13]。生物炭比表面积大, 多孔, 含有羟基、羧

收稿日期: 2020-05-04; 改回日期: 2020-12-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0502602); 国家自然科学基金项目(U1612441, 41977297); 贵州省高层次留学人才创新创业择优资助项目(留学人才择优资助合同(2018)08号); 贵州大学自然科学专项(特岗)科研基金项目(贵大特岗合字(2020)01号)。

第一作者简介: 马日娜(1994-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学。E-mail: mayuena@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 李心清(1965-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为环境地球化学。E-mail: lee@mail.gyig.ac.cn.

王兵(1982-), 男, 教授, 博士, 研究方向为环境地球化学。E-mail: bwang6@gzu.edu.cn.

基、羧基等官能团,可以作为一种新型的吸附剂用于去除或减少水中的污染物^[14]。但是,原始生物炭密度低、粒径小,不易与水分离,特别是高浓度废水,且原始生物炭大部分带强负电性,使得原始生物炭对水中阴离子污染物的吸附能力相对较低,这在很大程度上限制了其应用^[15]。近来,为了增强吸附能力,人们将生物炭进行改性,改变原始生物炭的物理、化学和生物性质(如比表面积、孔隙度、阳离子交换容量、表面官能团、pH值等)及其吸附容量^[14],以达应用效果。目前,常见的生物炭改性方法有:①生物炭基功能材料改性,包括纳米金属氧化物/羟基生物炭复合材料、磁性生物炭复合材料和功能纳米包覆生物炭、纳米金属氧化物/氢氧化物、磁性氧化铁及功能纳米粒子(例如:壳聚糖、石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管、ZnS纳米晶、层状双氢氧化物、纳米级零价铁、石墨化 C_3N_4)等^[15];②酸碱度调整法,用酸或碱性物质处理原始生物炭,改变其表面官能团,Xue等用双氧水改性花生壳生物炭,增加表面含氧基团来吸附废水中的重金属离子^[16],Wang等使用过氧化氢调节pH使枫木生物炭的羧基和酚基被去质子化,游离的铝和铁析出为氧化物,带负电荷的有机官能团吸附水溶液中的铵盐^[17];③金属氧化物浸提改性法,常用的有氯化铁、氯化铝、氧化镁等,Yin等用三氯化铝改性杨树生物炭,Al增加导致官能团和比表面积也随之增加,使吸附硝酸盐和磷酸盐也增加^[18],Li等用氯化镁改性多孔生物炭吸附水中的污染物,Mg的增加使生物炭的孔径和体积显著增大,改性后生物炭对磷酸盐和腐殖酸的吸附量分别增加了660%和280%^[19];④其他方法,Zhou等用壳聚糖作为分散剂,将细小的ZVI颗粒附着在竹炭表面,通过吸附和还原作用去除水溶液中的阳离子重金属,通过静电作用去除阴离子^[20],Li等用白云岩改性污泥生物炭通过静电作用吸附水中磷酸盐,最大去除能力为29.18 mg/g^[21],Zheng等研究了含铝氢氧化物($AlOOH$)的工程生物炭对二次处理废水(STWW)中磷的回收利用,主要吸附机制为静电吸附,去除率达97%^[22],等。以上研究表明改性生物炭的吸附能力均得到提高,但是总的来说,改性成本较高,因此寻找一种经济、便捷的吸附水中磷的生物炭基材料意义重大。

煤矸石是煤炭在生产过程中开采、洗选过程中产生的一种复杂的工业固体废物,其主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,主要矿物成分为石英和长石^[23]。

煤矸石的产量约占煤炭产量的10%~20%,截至2014年,我国煤矸石的总累积量已达70多亿吨,且以1.5亿t/年的速度增长^[24]。目前煤矸石最常见的处理方式是直接堆积在土地之上,积存量和占地量已跃居全国工业废物之首,这不仅占用大量土地资源,而且还对地表水和地下水造成了污染和潜在的环境风险^[25]。煤矸石中富含多种微量元素,在堆积过程中会释放大量有害元素,对生态环境造成严重影响^[26]。煤矸石中的氧化物,如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等通过形成不溶性盐促进磷酸盐的再移动,并且煤矸石具有多孔结构,可以有效地吸收磷,因此被广泛应用于含磷废水处理^[27],如丁伟等对自燃煤矸石吸附磷酸盐进行研究,结果为120h后自燃煤矸石对磷的最大饱和吸附量为7.07 mg/g^[28]。但是关于把煤矸石和生物炭结合起来用于吸附磷的研究目前还很少,如:天津大学的Qiu等研究工业固体废物时用煤矸石和松木生物炭结合吸附磷,研究了不同pH值这一影响因素,得到最大吸附量为3.20 mg/g^[27],吸附量较小,有较大的改进空间。本研究用煤矸石改性秸秆生物炭,通过使用SEM、Zeta电位分析仪等仪器对生物炭进行表征分析,通过控制碳化温度、生物质、投加量及pH等条件,筛选出最佳的吸附条件,并对生物炭复合材料对磷酸盐的吸附特征进行研究,以此研究煤矸石改性生物炭这一新型材料吸附磷酸盐的实用性。

1 材料与方法

1.1 药品和仪器

主要试剂:磷酸二氢钾、硫酸、抗坏血酸、无水碳酸钠、2,4-二硝基酚、酒石酸锶钾、钼酸铵、硝酸、盐酸等,所用试剂均为分析纯,背景溶液为去离子水。

主要仪器:V-1600分光光度计(MAPADA)、久保X1000比表面积检测仪(北京生物电子科技有限公司)、SG-GL1200 K高温管式炉(中科院上海光学精密仪器研究所)、Nano ZSE+MPT2 ZETA测量仪(Malvern)、LZB-3WB SEM+EDS联用仪(JEOL)等。

1.2 样品采集及制备

本实验所用煤矸石采自六盘水矿区,油菜秸秆和玉米秸秆采自贵州省贵阳市开阳县。

油菜秸秆和水稻秸秆用管式炉以2.5℃/min的升温梯度,升温至目标温度保温30min,然后自然冷却,在此期间通入气流量为0.15 L/min氮气作为

保护气隔绝氧气,用此方法烧制 450 °C 及 700 °C 目标热解温度的生物炭,冷却后过筛取 35~100 目之间的生物炭,制成四种原始生物炭,分别记作 O-450、S-450、O-700 和 S-700。

将块状煤矸石用岩石破碎机碎成直径 2 cm 以下的碎块,再用球磨机加水球磨 3 h,取出后 80 °C 烘干,再用陶瓷研磨臼将结块的煤矸石粉充分研磨成粉末,记作 M。把生物炭原料与煤矸石以质量比 2:1 湿法混合,水稻每克加水 6 mL,油菜每克加水 4.5 mL,充分搅拌均匀,80 °C 烘干,得到改性生物炭原料。将改性生物炭原料同上述原始生物炭用管式炉以同种方式生产制备 450 °C 及 700 °C 改性生物炭,分别记作 O+M-450、S+M-450、O+M-700 和 S+M-700。

1.3 煤矸石成分

本实验所用煤矸石成分见表 1。由表可知煤矸石含有多种元素,总体来说 C 的含量最高,为 41.15%,长期堆积,内部氧化升温,会发生自燃现象,造成严重危害^[29]。金属元素中, Si 的含量最高,其次为 Fe、Al、SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 越多,活性越好^[11],表明实验用煤矸石具有较大的吸附潜力。烧失量(LOI)为 14.21%,小于我国煤矸石 LOI 平均值 20%^[24]。

1.4 磷吸附实验

1.4.1 不同碳化温度及不同生物质影响

配置 50 mg/L KH₂PO₄ 溶液,称取 O-450、S-450、O-700、S-700、O+M-450、S+M-450、O+M-700、S+M-700 各 0.5 g,放入 50 mL 的离心管中,再加入 40 mL KH₂PO₄ 溶液,每个样品设置三个平行,常温下放进摇床 200 r/min 震荡,震荡 24 h 后立即用 φ20~25 μm 的滤纸过滤,参照 GB 9837-88 测定溶液中磷的含量,进而得到生物炭的吸附量(mg/g)。

1.4.2 不同投加量的影响

配置 100 mg/L 和 25 mg/L 的 KH₂PO₄ 溶液,依次称取 700 °C 的油菜生物炭各 0.05、0.1、0.2、0.5 和 1 g 放入 50 mL 的离心管中,O-700 加入 40 mL 25 mg/L 的 KH₂PO₄ 溶液,O+M-700 加入 40 mL 100 mg/L 的 KH₂PO₄ 溶液,每个样品设置三个平行,常温下放进摇床 200 r/min 震荡,震荡 24 h 后立即用

φ20~25 μm 的滤纸过滤,参照 GB 9837-88 测定方法测定溶液中磷的含量,进而得到生物炭的吸附量。

1.4.3 不同 pH 的影响

配置 pH 分别为 3、4、5、6、7、8、9、10、11 的 100 mg/L KH₂PO₄ 溶液(用 0.1 mol/L NaOH 溶液和 0.1 mol/L HCl 溶液调节 pH)称取 O-700 和 O+M-700 各 0.5 g,放入 50 mL 的离心管中,离心管中加入 40 mL 100 mg/L 的 KH₂PO₄ 溶液,每个 pH 值的溶液分别做一遍,每个样 3 个平行,常温下放进摇床 200 r/min 震荡,震荡 24 h 后取出立即用 φ20~25 μm 的滤纸过滤,参照 GB 9837-88 测定方法测定溶液中磷的含量,进而得到生物炭的吸附量(mg/g)。

1.4.4 吸附动力学实验

配置 pH=4 的 100 mg/L KH₂PO₄ 溶液,称取 O-700、和 O+M-700 各 0.5 g,放入 50 mL 的离心管中,离心管中加入 40 mL KH₂PO₄ 溶液,常温下放进摇床 200 r/min 震荡,分别震荡 5 min、15 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、16 h、24 h,每个样品设置三个平行,取出后立即用 φ20~25 μm 的滤纸过滤,参照 GB 9837-88 测定方法测定溶液中磷的含量,进而得到生物炭的吸附量(mg/g)。使用动力学模型(1)~(3)拟合实验数据。

准一级动力学模型:

$$q_t = kq_e(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

q_e 和 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻吸附剂的吸附量(mg/g); k 为准一级模型的吸附平衡速率常数。

准二级动力学模型:

$$q_t = \frac{kq_e e^2 t}{1 + kq_e t} \quad (2)$$

q_e 和 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻吸附剂的吸附量(mg/g); k 为准二级模型的吸附平衡速率常数。

Elovich 模型:

$$q_t = \frac{1}{\beta \ln(\beta \alpha t + 1)} \quad (3)$$

q_e 和 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻吸附剂的吸附量(mg/g) α 和 β 为 Elovich 常数,分别代表初始吸附速率和解吸常数。

1.4.5 吸附等温线

分别配置 pH=4 的 5、10、15、25、50、100、200

表 1 煤矸石成分

Table 1 Coal gangue composition

元素	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	LOI
质量百分比/%	41.15	38.35	0.35	1.26	3.29	8.18	0.15	0.11	0.01	0.3	0.91	0.5	0.08	5.36	14.21

mg/L 的 KH_2PO_4 溶液 称取 O-700 和 O+M-700 各 0.5 g 放入 50 mL 的离心管中 离心管中加入 40 mL 不同浓度 KH_2PO_4 溶液 每个样品设置三个平行 常温下放进摇床 200 r/min 震荡 震荡 24 h 后取出立即用 $\varphi 20 \sim 25 \mu\text{m}$ 的滤纸过滤 参照 GB 9837-88 测定方法测定溶液中磷的含量 进而得到生物炭的吸附量 (mg/g)。使用吸附等温模型 (4) ~ (5) 拟合实验数据。

Langmuir 模型:

$$S = S_{\max} \frac{KC}{1 + KC} \quad (4)$$

S 、 S_{\max} 分别为平衡吸附量和饱和吸附量 (mg/g) C 为被吸附物质在溶液体系中的浓度 (mg/L) K 为 Langmuir 常数。

Freundlich 模型:

$$S = K_f C^n \quad (5)$$

S 为平衡吸附量 (mg/g) C^n 为被吸附物质在溶液体系中的浓度 (mg/L) K_f 为 Freundlich 常数。

1.5 分析方法

参照 GB 9837-88 测定溶液中磷的含量; 样品表面积通过 BET 方法使用比表面积检测仪 (久保 X1000 北京生物电子科技有限公司) 测量; 用实验室 pH 计 (pHS-3C-01 上海锦仪仪器仪表有限公司) 25 °C 测定 pH 值; 用电导率仪 (HI 8733 HANNA) 室温下测定电导率; SEM-EDS 表征利用扫描电子显微镜 (JSM-IT300 日本电子株式会社) 电流 25 KV 下研究生物炭及原始样品的外观形貌及用 EDS 分析样品成分。以上仪器在每次使用前都经过标定 测样时每个样三个平行 取平均值为最终数据 操作时都为同一人员操作 以控制分析质量。

2 结果与讨论

2.1 生物炭理化性质特征

从表 2 可以看出 所有生物炭均为碱性 其中

O+M-700 的 pH 最高为 11.93 O+M-450 的 pH 最低为 9.04 总体来说高温热解的 pH 高于低温热解 这与前人研究相符^[30]。这是由于秸秆原材料中含有多种植物酸 使原材料为酸性 在热解过程中 生物酸不断分解 导致生物炭 pH 升高^[31] 且秸秆生物炭中含有 K、Na、Ca、Mg 等碱性离子 从而导致热解得到的生物炭和改性生物炭呈碱性^[32]。生物炭 S-700 电导率最高 为 87 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ O+M-450 最低 为 1 056 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 水稻的电导率远远高于油菜的电导率 这表明电导率与生物质材料种类具有很大关系。S+M-700 比表面积最大 为 157.32 m^2/g O+M-700 次之 为 144.59 m^2/g 总的来说同一处理下水稻的比表面积稍高于油菜比表面积 改性生物炭的比表面积远高于原始生物炭 证明通过改性处理使生物炭比表面积显著增加 可吸附面积增大 本实验中油菜 700 °C 热解下 改性后比表面积增加了 118.5 倍 这对物理吸附有着积极影响。ZETA 电位总体呈负电位 表明四种生物炭表面均带负电荷 且带负电量 700 °C 生物炭稍高于 450 °C 生物炭 改性生物炭电负性明显降低 磷酸根带负电 电负性强的生物炭更不容易吸附磷酸根。

由 SEM 图可以看出: 两种生物炭都具有大量孔隙 孔隙条状平行排列 图 1a 中原始生物炭 O-700 孔隙中空 结构明显 无填充物; 图 1b 中改性生物炭 O+M-700 孔隙出现大量絮状物 这表明煤矸石粉末已经与生物炭结合 原始生物炭 O-700 由原本层状架构变为改性生物炭的立体状架构 比表面积增大 与表 2 比表面积测量结果一致 这样一来为吸附剂提供了大量吸附点位 吸附性能得以加强 与实验结果一致。

表 3 为生物炭能谱分析得到的元素成分表 由表可以看出生物炭的主要元素成分为 C 其次为 O 还含有少量 K、Ca、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、Fe 其中 Al 由于样品架为铝板 数值不具有参考性 其他元

表 2 生物炭理化性质参数

Table 2 Physicochemical characteristics of biochar

样品	热解温度/°C	电导率/($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	ZP/(mV)	比表面积/(m^2/g)
O-450	450	1 344	9.55	-27.33	4.2
S-450	450	85 200	10.65	-32.7	6
O-700	700	1 670	10.58	-31.43	1.2
S-700	700	87 100	10.7	-33.87	3.7
O+M-450	450	1 056	9.04	-16.57	7.9
S+M-450	450	28 400	10.7	-21.17	38
O+M-700	700	2 520	11.93	-19.03	145
S+M-700	700	14 700	10.17	-23.6	157

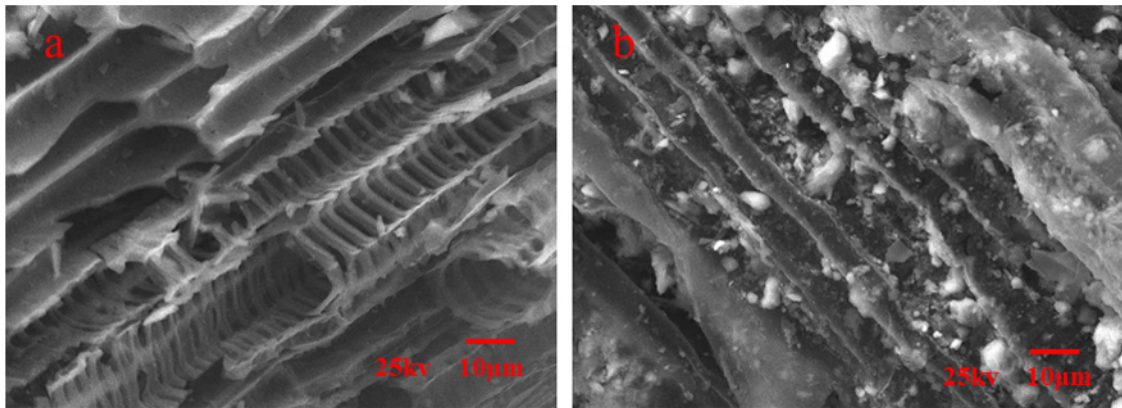


图 1 O-700 SEM 图 (a) ; O+M-700 SEM 图 (b)

Fig.1 SEM images of O-700 (a) ; SEM images of O+M-700 (b)

表 3 生物炭 EDS 分析表

Table 3 EDS analysis of biochar

元素	O-450	S-450	O-700	S-700	O+M-450	S+M-450	O+M-700	S+M-700	wt %
C	85.91	72.84	84.02	70.96	72.63	63.69	73.02	59.73	
O	11.06	17.10	10.67	17.91	17.53	21.23	15.98	21.94	
Na	0.35	0	0.25	0.37	0.33	0.19	0.19	0.22	
Mg	0.36	0.42	0.64	0.42	0.49	0.49	0.62	0.55	
Al	0.21	0.41	0.26	0.35	1.36	1.29	1.32	1.38	
Si	0.19	3.86	0.91	5.25	2.68	6.92	2.94	7.25	
P	0.17	0.25	0.20	0.24	0.13	0.14	0.11	0.15	
S	0.21	0.12	0.20	0.16	0.29	0.16	0.18	0.08	
Cl	0.05	0.76	0	0.58	0.04	0.48	0.03	0.35	
K	0.50	3.23	0.93	3.11	0.53	2.35	0.32	2.06	
Ca	0.98	0.60	1.68	0.56	1.27	0.71	1.24	0.91	
Ti	0	0.06	0.05	0	0.35	0.24	0.34	0.32	
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0.16	
Fe	0	0.36	0.18	0.09	2.37	2.11	3.71	4.90	

素中 ,Si、P、Cl、K 水稻的含量大于油菜的含量 ,S 和 Ca 含量则是油菜大于水稻。在用煤矸石改性后 ,Si 和 Fe 的含量明显增高 ,Si 在同一处理下增加 2% ~ 3% ,Fe 在原始生物炭中含量几乎为零 ,但在改性后为 2% ~ 5% ,这表明生物炭通过煤矸石改性成功负载了 Si 和 Fe。

2.2 生物炭产率

由图 2 可知 ,450 °C 时 ,O-450 的产率为 28.5% ,低于 S-450 的 35.71% ,O+M-450 产率为 48.75% ,也低于 S+M-450 的产率 53.6% ; 700 °C 时依然是 O-700 的产率最低 ,为 26.01% ,S-700 的产率更高 ,为 32.3% ,O+M-700 产率为 46.21% ,S+M-700 产率为 53.13%。由数据可以看出 450 °C 生物炭产率高于 700 °C 生物炭产率 ,这是因为随着热解温度增加 ,原始生物炭材料逐渐碳化 ,多孔结构逐渐形成 ,450 °C 纤维素初步热解 ,700 °C 纤维素进一

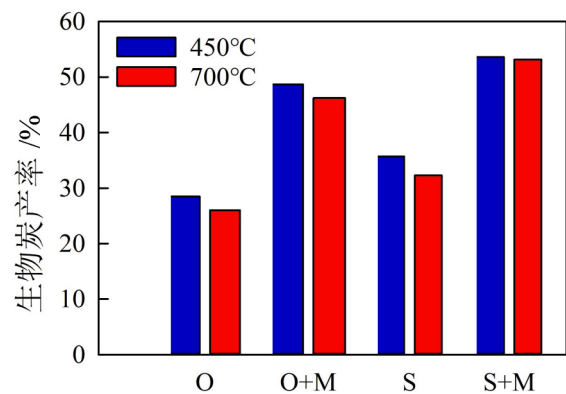


图 2 生物炭产率

Fig.2 The yield of biochar

步热解 ,纤维素、木质素发生异构化、芳构化、脱羧、炭化 ,使挥发份进一步减少^[14] ,造成越高温产率越低 ;改性生物炭产率高于原始生物炭产率 ,这是因为煤矸石是一种灰分高、碳组成低、挥发分低的

工业固体废弃物,其经过高温,部分碳被消耗,但总体来说重量变化不大,同时实验中煤矸石粉末与生物炭原料以湿法混合后粘在表面及填充在空隙中,抑制了成型生物炭燃烧,两者结合,造成加了煤矸石的改性生物炭产率明显高于原始生物炭产率。

秸秆在生物炭制造过程中,由于其具有的高挥发性,导致产率较低,而与煤矸石共热解可以改善其热解特性,通过热解煤矸石/生物质共混物可以减少生物质在热解过程中造成的损失,大大提高秸秆生物质能源的利用效率^[27]。

2.3 吸附条件筛选

由图 3a 可以看出,在 450 °C 热解温度下,O-450 对磷酸盐的单位吸附量为 0.17 mg/g,但是 S-450 在此条件下反而释放出磷,使得溶液中磷的含量增加,其释放量为 0.62 mg/g,由能谱分析已知水稻中原本就含有磷,在 50 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液振荡 24 h 后这些磷溶解入溶液中使得溶液中磷含量增加;S+M-450 单位吸附量为 0.66 mg/g,大于 O+M-450 的 0.39 mg/g。在 700 °C 热解温度下,S-700 单位吸附量为 0.6 mg/g,低于 O-700 单位吸附量 1.5 mg/g;O+M-700 单位吸附量大于 S+M-700,分别为 5.82 mg/g 和 1.02 mg/g。

总体来说 700 °C 生物炭单位吸附量高于 450 °C

生物炭,改性生物炭单位吸附量高于原始生物炭,油菜生物炭单位吸附量大于水稻生物炭。随着生物炭材料的制备裂解温度的不断升高,所制备的生物炭对磷酸根的单位吸附量增加,这是因为由于高温热解,制备的生物炭表面具有更多的孔隙结构,且在高温热解条件下生成的生物炭比在较低温度下生成的生物炭具有更大的可交换阳离子量^[33],使得单位吸附量增加。改性生物炭中的煤矸石粉末与生物炭原料以湿法混合后粘在表面及填充在空隙中,高温处理后某些官能团被激活,使得改性生物炭单位吸附量远远大于原始生物炭。因此选择 700 °C 油菜生物炭继续试验。

由图 3b 可知称取 O+M-700 吸收磷时,投加量为 0.05 g 时,生物炭单位吸附量最大,为 7.91 mg/g,投加量为 1 g 时,生物炭单位吸附量最小,为 3.96 mg/g,总体来说称样量越低单位吸附量越大,但是与之相反称样量越低去除率就越低,称 0.05 g 生物炭去除率为 9.89%,称 1 g 为 98.86%,这是由于吸附剂的表面面积随其用量的增加而增大,因此被吸附物的去除率也随之增加。从图中可以看出两条曲线的交点靠近 0.5 g 称样量,在这一点去除率和单位吸附量相对较大,为最佳投加量。

溶液 pH 值直接影响被吸附物在溶液中的存在

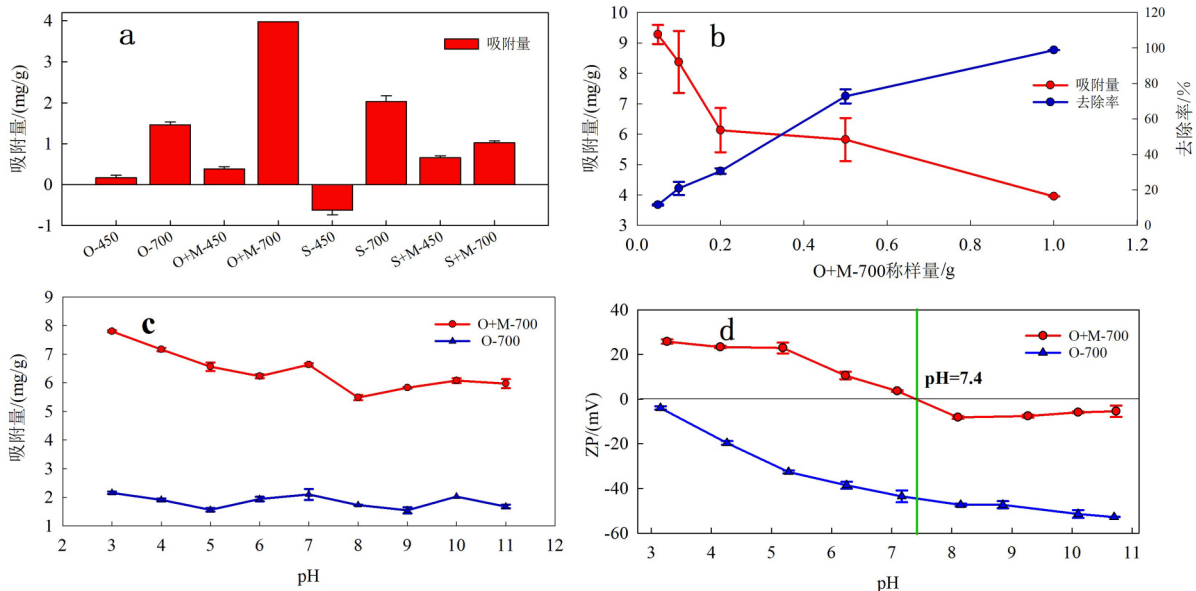


图3 不同碳化温度对四种生物质单位吸附量的影响 (a);不同投加量对 O+M-700 单位吸附量的影响 (b);不同 pH 的磷溶液对 O+M-700 和 O-700 单位吸附量的影响 (c);不同 pH 条件对 O+M-700 和 O-700 的 Zeta 电位的影响 (d)

Fig.3 Effects of different pyrolysis temperatures on the adsorption quantity of biochar (a); Effects of different dosage on the adsorption quantity of biochar (b); Effects of different pH values on the adsorption capacities of O+M-700 and O-700 (c); Effect of different pH conditions on zeta potential of O+M-700 and O-700 (d)

形态, 从而影响其吸附量。磷酸根离子在 $\text{pH} < 3$ 时, 其主要存在形态为 H_3PO_4 ; pH 在 $3 \sim 7$ 时, 为 H_2PO_4^- ; pH 在 $8 \sim 12$ 时, 为 HPO_4^{2-} ; $\text{pH} > 12$ 时, 为 PO_4^{3-} [34]; 其次影响吸附剂表面, 在 pH 值较低时, 大量存在的离子导致吸附剂表面的负电荷基团减少, 进而正电荷基团增多, 此时吸附量增大 [35]。由图 3c 可以看出, 同一 pH 条件下 O+M-700 的吸收效果明显优于 O-700, 与之前试验结果相同。在不同 pH 条件下, $\text{pH} = 3$ 时改性生物炭的单位吸附量最大, O+M-700 单位吸附量为 7.8 mg/g , 随着 pH 逐渐增加, 单位吸附量总体来说逐渐减少, 到 $\text{pH} = 11$ 时, O+M-700 单位吸附量为 6 mg/L 。这与图 3 d 等电位图一致, 在 $\text{pH} = 3$ 时 Zeta 电位最大, 为 25.73 mV , 磷酸根带负电, 因此带的正电荷数量越大, 吸附量越大, 在 $\text{pH} = 7.4$ 时, 为等电点, 带电量为 0, 此时既可以吸正电荷的离子, 又可以吸负电荷的离子, 而且还有一部分物理吸附作用, 因此在这吸附量有一个小高峰, 在 pH 较高时, 电负性较强, 导致吸附量减小; 但磷酸盐对于原始生物炭来说, pH 的变化对吸附量的影响变化不大, 单位吸附量在 $1.2 \sim 2.2 \text{ mg/L}$ 之间。总的来说, 与未改性的原始生物炭相比, 经过煤矸石改性的生物炭带正电量显著增加, 这表明在煤矸石的掺杂下, 电负性得到降低, 更易于与带负电的磷酸根结合。

2.4 改性生物炭对磷酸根的吸附作用

2.4.1 动力学曲线

O+M-700 吸附磷酸盐的动力学随接触时间的变化如图 4 红点所示, 前 8 h 单位吸附量迅速增加, 从 5 min 时的 1.69 mg/g 增加到 8 h 时 6.25 mg/g , 这是由于生物炭在这段时间具有很多可吸附点位, 磷酸根只要有与吸附点位接触就有很大的机会被吸附, 反应 8 h 后改性油菜生物炭对磷酸根的单位吸附量增加趋势放缓, 在 8 h 到 24 h 的 16 个小时里, 单位吸附量从 6.25 mg/g 仅增加到 7.08 mg/g , 此时可吸附点位几乎都已吸附磷酸根, 使得生物炭对磷酸根的吸附反应变慢, 趋向于饱和。为了进一步研究吸附最佳材料 O+M-700 对磷酸盐的吸附机理, 将实验结果进行准一级动力学模型、准二级

动力学模型及 Elovich 模型拟合, 得到拟合曲线图 4 和表 4 的参数, 由表 4 可以看出三种模型拟合度都很高, R^2 分别为 0.944 、 0.984 及 0.978 , 其中准二级动力学模型 R^2 最高, 拟合所得平衡单位吸附量为 6.7 mg/g , 与实验值相当接近, 相对偏差仅为 5.4% 。综上所述, 准二级方程能更好地描述改性生物炭对水体中磷酸盐的吸附过程, 表明 O+M-700 在负载了煤矸石中的 Fe、Ca、Si 等元素后对磷酸根的吸附以化学吸附为主 [18]。

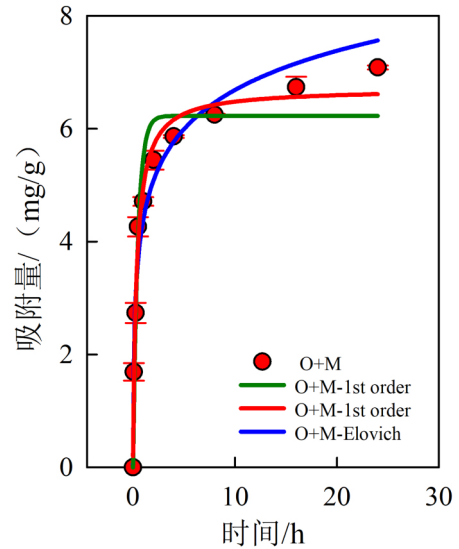


图 4 吸附动力学模型拟合 O+M-700 吸附磷酸根的动力学曲线

Fig.4 Adsorption kinetic model fitting kinetic curve of phosphate adsorption by O+M-700

2.4.2 吸附等温线

Langmuir 模型可以用来解释吸附质在吸附剂上的均一单层吸附, 其建立在理想条件下, 此时吸附质分子之间不存在相互作用, 最后可达到稳定值, 也就是最大吸附量。Freundlich 模型对应描述吸附物在非均质表面多分子层吸附的经验模型, 能模拟表面为高度不均匀吸附剂的吸附行为 [36]。图 5 为 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合生物炭吸附磷酸根的等温吸附曲线, 相关参数见表 5。由表 5 可知, 对于 Langmuir 模型的 R^2 , O-700 为 0.923 、O+M-700 为 0.947 , Freundlich 模型的 R^2 , O-700 为

表 4 O+M-700 的吸附动力学模型参数

Table 4 Kinetic parameters for adsorption-rate expressions on O+M-700

样品	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich 模型		
	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2	α	β	R^2
O+M-700 数值	6.2	2.099	0.944	6.7	0.440	0.984	103.459	1.073	0.978

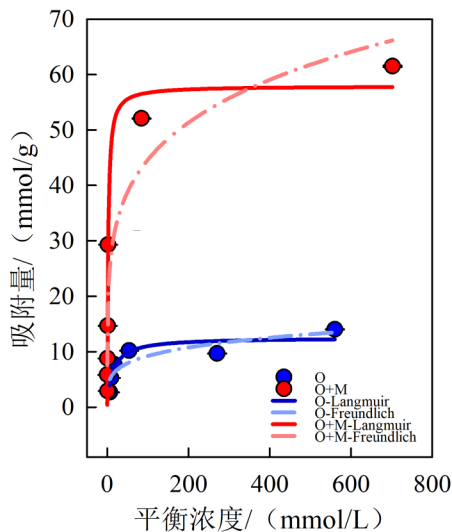


图5 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合生物炭吸附磷酸根的等温吸附曲线

Fig.5 Langmuir and Freundlich model fitting of the adsorption isotherm curve of phosphate on biochar

表5 磷酸根在生物炭上的吸附等温线参数

Table 5 Isotherm parameters for the adsorption of phosphate onto biochar

样品	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	S	K	R^2	n	K	R^2
O	1.7	0.532	0.923	0.224	0.71	0.852
O+M	7.9	3.479	0.947	0.202	3.59	0.886

0.852、O+M-700 为 0.886, 该模型没有很好的拟合实验数据。Langmuir 吸附模型的 R^2 均高于 Freund-

lich 吸附模型, 表明用 Langmuir 吸附模型能更为准确地拟合煤矸石改性生物炭对磷的吸附过程, 该吸附过程属于单分子层吸附^[11]。

从 Langmuir 方程中可以通过如下等式求得一个无量纲的平衡常数 RL: $RL = 1 / (1 + K \times c_0)$, 其中 K 为 Langmuir 平衡常数, c_0 为溶液初始浓度。假如 RL 在 0 到 1 之间, 说明吸附为有利吸附^[35]。经过计算, 改性生物炭的 RL 处于 0.001~0.054 之间, 为有利吸附。

3 结论

用煤矸石改性秸秆类生物炭, 使生物炭性质都发生改变, 比表面积、Zeta 电位、电导率、产率及吸附量都显著增加。吸附条件筛选时得到 700 °C 生物炭单位吸附量高于 450 °C 生物炭, 改性生物炭单位吸附量高于原始生物炭, 油菜生物炭单位吸附量大于水稻生物炭, 酸性条件下单位吸附量溶液 pH 值呈负相关, 因此选择改性油菜生物炭在 700 °C 热解, 采用 2.5 g/L 投加量吸附 pH 为 4 的磷酸二氢钾溶液中磷酸根的吸附条件效果最好, 单位吸附量为 7.08 mg/g, 去除率为 89%。吸附过程符合 Langmuir 模型, 属单分子层有利吸附; 吸附动力学模型符合准二级动力学模型, 以化学吸附为主。因此煤矸石改性生物炭为一种新型生物炭改性方式, 具有成本低廉、操作简单、效果显著的特点, 本研究为综合利用煤矸石和农作物秸秆两种固体废物提供了新的途径。

参 考 文 献

- [1] Correll D L. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review [J]. *Journal of Environmental Quality* 1998, 27: 261-266.
- [2] Conley D J, Paerl H W, Howarth R W, et al. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus [J]. *Science*, 2009, 323: 1014-1015.
- [3] Liu Y, Villalba G, Ayres R U, et al. Global phosphorus flows and environmental impacts from a consumption perspective [J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2008, 12(2): 229-247.
- [4] Grizzetti B, Bouraoui F, Aloe A. Changes of nitrogen and phosphorus loads to European seas [J]. *Global Change Biology*, 2012, 18(2): 769-782.
- [5] Wang B, Lian G, Lee X, et al. Phosphogypsum as a novel modifier for distillers grains biochar removal of phosphate from water [J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124684.
- [6] Schoumans O F, Chardon W J, Bechmann M E, et al. Mitigation options to reduce phosphorus losses from the agricultural sector and improve surface water quality: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 468-469: 1255-66.
- [7] Long F, Gong J L, Zeng G M, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(2): 448-455.
- [8] 李湘萍, 王传斌, 张建光, 等. 生物炭对水中重金属及有机物去除的应用现状 [J]. *石油学报*, 2018, 34(5): 1047-1056.
- [9] He X, Zhang T, Ren H, et al. Phosphorus recovery from biogas slurry by ultrasound/H₂O₂ digestion coupled with HFO/biochar adsorption process [J]. *Waste Manag*, 2017, 60: 219-229.
- [10] Lin L, Li Z, Song X, et al. Preparation of chitosan/lanthanum hydroxide composite aerogel beads for higher phosphorus adsorption [J]. *Materials Letters*, 2018, 218: 201-204.

- [11] 汪淑廉, 黄书翰, 高康, 等. 改性粉煤灰对污染水体中磷的吸附特性研究[J]. 广州化工, 2019, 47(20): 84-86.
- [12] 杨放, 李心清, 王兵, 等. 生物炭在农业增产和污染治理中的应用[J]. 地球与环境, 2012, 40(1): 100-107.
- [13] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—A review[J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11(2): 403-427.
- [14] Wang B, Gao B, Fang J. Recent advances in engineered biochar productions and applications[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2018, 47(22): 2158-2207.
- [15] Tan X, Liu Y, Gu Y, et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 212: 318-333.
- [16] Xue Y, Gao B, Yao Y, et al. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200-202: 673-680.
- [17] Wang B, Lehmann J, Hanley K, et al. Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH[J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 120-6.
- [18] Yin Q, Ren H, Wang R, et al. Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content[J]. *Science of the Total Environment* 2018, 631-632: 895-903.
- [19] Li R, Wang J J, Zhou B, et al. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 147: 96-107.
- [20] Zhou Y, Gao B, Zimmerman A R, et al. Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 152: 538-542.
- [21] Li J, Li B, Huang H, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 687: 460-469.
- [22] Zheng Y, Wang B, Wester A E, et al. Reclaiming phosphorus from secondary treated municipal wastewater with engineered biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 460-468.
- [23] Lia C, Wan J, Suna H, et al. Investigation on the activation of coal gangue by a new compound method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179: 515-20.
- [24] 金会心, 吴复忠, 朱明燕, 等. 贵州六盘水煤矸石的矿物特性[J]. 过程工程学报, 2014, 14(1): 151-156.
- [25] 李超, 赵亮, 任启欣. 煤矸石综合利用现状分析与前景探讨[J]. 环境与发展, 2015, 27(3): 72-74.
- [26] Zhao C C, Li G J, Dun W, et al. Mobility behavior and environmental implications of trace elements associated with coal gangue: a case study at the Huainan Coalfield in China[J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 193-199.
- [27] Qiu B B, Feng D. Synthesis of industrial solid wastes/biochar composites and their use for adsorption of phosphate: From surface properties to sorption mechanism[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 571: 86-93.
- [28] 丁伟, 巴图其木格, 张玲玲, 等. 自然煤矸石吸附磷的动力学和热力学[J]. 环境工程学报, 2017, 11(7): 4061-4066.
- [29] 马骏, 郝钟铭, 舒仕海, 等. 煤矸石对矿区的环境危害及治理措施[J]. 煤炭工程, 2015, 47(10): 70-73.
- [30] 周强, 黄代宽, 余浪, 等. 热解温度和时间对生物炭 pH 值的影响[J]. 地球环境学报, 2015, 6(3): 195-200.
- [31] Butnan S, Deenik J L, Toomsan B, et al. Biochar characteristics and application rates affecting corn growth and properties of soils contrasting in texture and mineralogy[J]. *Geoderma*, 2015, 237-238: 105-116.
- [32] 冯丹. 不同种类生物炭对热轧废水净化效果的研究[J]. 资源节约与环保, 2020, 1(1): 82-84.
- [33] Wang B, Lehmann J, Hanley K, et al. Ammonium retention by oxidized biochars produced at different pyrolysis temperatures and residence times[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 41907-41913.
- [34] Krishnan K A, Haridas A. Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2): 527-35.
- [35] 李际会. 改性生物炭吸附硝酸盐和磷酸盐研究[D]. 北京: 农业环境与可持续发展研究所, 2012.
- [36] 邢英, 李心清, 周志红, 等. 生物炭对水体中铵氮的吸附特征及其动力学研究[J]. 地球与环境, 2011, 39(4): 511-516.

The Performance Coal Gangue Modified Biochar in Adsorption Phosphate in Water

MA Yuena^{1 2}, LI Xingqing¹, CHEN Miao^{3 4 5}, LI Ling¹, LIAN Guoqi^{1 2},
ZHAO Chenxi^{1 2}, WANG Bing^{3 4 5}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 4. Key Laboratory of the Ministry of Karst Geological Resources and Environmental Education, Guiyang 550025, China; 5. Guizhou Karst Environmental Ecosystems Observation and Research Station, Ministry of Education, Guiyang 550025, China)

Abstract: The removal of phosphorus from water is very important for controlling eutrophication. In this study, the functionalized biochar composite was synthesized from solid waste coal gangue and straw and was applied to the phosphate adsorption in aqueous solution. The physical and chemical properties were characterized by SEM and Zeta potential measurement, and its optimum adsorption conditions, adsorption behavior and mechanism were studied. The results show that the use of coal gangue to modify straw biochar changed the properties of biochar, and the specific surface area, Zeta potential, conductivity, yield and adsorption capacity were significantly increased. The result of the screening experiment of adsorption conditions is that the unit adsorption capacity of 700°C biochar is higher than 450°C biochar, the unit adsorption capacity of modified biochar is higher than that of original biochar, and the unit adsorption capacity of rape biochar is greater than that of rice biochar. The unit adsorption capacity under acidic conditions is inversely proportional to the pH of the solution. Therefore, the adsorption conditions were selected as pyrolysis of modified rape biochar at 700 °C, and the adsorption effect of phosphate with the solution of pH 4 using 2.5 g/L dosage was the best, the unit adsorption capacity is 7.08 mg/g. The adsorption process conforms to the quasi-second adsorption kinetic model and the Langmuir adsorption model. This adsorption process is mainly based on chemical adsorption, belongs to the monolayer, which is favorable for adsorption. In this study, a method for preparing a new type of bio-carbon-based composite material using solid waste has been developed. The material has the characteristics of low cost, simple operation and remarkable effect.

Key words: biochar; modification; gangue; phosphate; solid waste