

油页岩改性生物炭对磷酸盐的吸附特性

周木林¹, 亚力昆江·吐尔逊¹, 阿衣克力木·哈山¹, 王洪生², 阿依谢姆古丽·阿布都热依木¹, 艾热提·阿不都艾尼¹, 张宸¹

(1.新疆大学 化工学院 新疆煤炭清洁转化与化工过程实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2.新疆宝明矿业有限公司, 新疆 昌吉 831700)

摘要:为解决磷回收困难和固体废弃物难处理的问题,文章以棉秆和油页岩为原料,采用共热解法制备了油页岩改性生物炭(OS-CS),利用 SEM-EDS, BET, FT-IR 等测试手段对其进行了理化特性分析,考察了热解温度、吸附剂用量、溶液 pH 值等因素对 OS-CS 的磷酸盐吸附性能的影响,并研究了 OS-CS 的吸附动力学和吸附等温线模型。研究表明:经过改性后,OS-CS 的结构性能和表面形貌有较大改善,对磷酸盐的吸附能力有明显的提高;在投加量为 4.0 g/L、溶液 pH 值为 5.0 时,OS-CS 的磷酸盐最大吸附量为 7.01 mg/g,是棉秆炭的 2.47 倍,油页岩半焦的 3.52 倍。OS-CS 吸附磷酸盐过程主要以拟二级动力学和 Langmuir 等温吸附模型进行描述,吸附机理主要包括表面沉淀、配体交换和静电吸引。油页岩改性生物炭复合材料为磷酸盐的去除和固体废弃物的资源化利用提供了新思路。

关键词: 生物炭; 改性; 油页岩; 磷酸盐; 吸附

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2024)01-0001-08

0 引言

磷是导致水体富营养化的主要因素之一。过量的磷随着城市污水和工业废水排入水体,导致水体自净能力降低,富营养化加重,对生物系统和人类健康造成严重威胁^[1],因此,去除水体中的磷酸盐已迫在眉睫。目前,水体除磷的方法主要有吸附法、化学沉淀法、膜过滤法和生物膜法。潜在的二次污染、严格的反应条件和高成本等因素限制了化学和生物方法的应用^[2]。吸附法因工艺简单、成本低等优点而倍受关注。常用的吸附材料,如树脂、分子筛等,有着难以分离的缺点^[3]。作为一种具有大比表面积的多孔碳质固体材料,生物炭在吸附磷酸盐方面具有广阔的应用前景,且生物炭还具有提高土壤肥力的潜力。但是,常规热解的生物炭由于电负性,导致其对阴离子的吸附能力有限^[4]。因此,为了提高生物炭的吸附性能,对生物炭进行改性是必然趋势。研究表明,使用含有 Mg²⁺, Si⁴⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Fe²⁺/Fe³⁺等阳离子的矿物或固体废弃物对生物炭进行改性,可有效提高其吸附性能,且所含的营养成分可增加土壤肥力^[5,6]。马曰娜^[7]研究发现,煤矸石改性油菜秸秆生物炭对

水溶液中磷酸盐的吸附量为 7.09 mg/g,是未改性生物炭的 4.6 倍。Deng Y^[8]研究发现,负载阳离子的生物炭,如 Al 改性生物炭、Fe 改性生物炭和 Bi 改性生物炭,对磷酸盐的去除率高达 84.65%~99.3%。虽然改性生物炭具有良好的吸附效果,但控制成本也是需要重点考虑的问题,因此,寻求低成本的改性材料十分必要。

我国拥有丰富的油页岩资源,油页岩是富含有机质、高灰分的沉积岩,其主要成分为 SiO₂, Al₂O₃, MgO 和 CaO^[9]。目前,关于油页岩的开发利用主要在提炼页岩油、石油化工和燃烧发电等方面,其热解产生的固体废弃物未被妥善处理,不仅侵占了大面积的土地,而且易造成环境污染^[10]。因此,有效利用油页岩有助于解决环境污染问题。王盛华^[11]研究发现, MgO 改性的莲蓬壳生物炭对磷酸盐的吸附量可以达到 283.26 mg/g,是未改性生物炭的 14 倍。作为一种含有金属氧化物的沉积岩,油页岩与生物质共热解会促进纤维素的断裂,生物质中的表面官能团会与金属发生催化裂化反应,造成挥发分的大量脱除,有利于产生孔隙度高的固体半焦,且产物的表面电荷性质和官能团也

收稿日期: 2022-02-18。

基金项目: 国家自然科学基金项目(22068036, 21766037); 大学生创新训练计划项目(202110755036)。

通信作者: 亚力昆江·吐尔逊(1984-),男,维吾尔族,博士,副教授,主要从事生物质和煤热化学转化的研究。

E-mail: yalkunjan54@aliyun.com

会发生变化^[12],由此推断,油页岩会影响固体半焦对磷酸盐的吸附性能。

本文通过棉秆和油页岩共热解制备了改性生物炭材料,并对其进行了物理化学分析;同时,探究了油页岩改性生物炭对磷酸盐的吸附性能及机理,旨在开发一种廉价而高效的磷酸盐吸附材料。

1 材料与方法

1.1 试验材料

棉秆(CS)选自新疆喀什市泽普县农田,将其粉碎、洗净、干燥并过80目筛后备用;油页岩(OS)来自新疆昌吉州吉木萨尔县,将油页岩用破碎机粉碎成小碎块,用研磨钵磨成粉末状并过200目筛,105℃烘干后密封保存。原料的元素分析和工业分析见表1。

表1 原料的元素分析和工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of raw material

原料	元素分析/%					工业分析/%			
	C	H	O	N	S	M	A	V	FC
棉秆	43.38	6.35	37.20	1.87	0.25	6.47	11.20	71.03	11.30
油页岩	61.04	6.35	21.88	7.87	2.86	3.47	73.67	18.89	3.97

油页岩半焦的重金属含量如表2所示。由表2可知,除铜之外,油页岩半焦中的铅、镉、砷、汞等重金属含量均满足国标(GB15618-1995)中的一级土壤环境质量标准要求。

表2 油页岩半焦的重金属含量

Table 2 Oil shale char heavy metal content

重金属种类	油页岩/mg·kg ⁻¹	土壤环境质量标准(一级)/mg·kg ⁻¹
铅(Pb)	6.88	≤35
镉(Cd)	0.09	≤0.2
砷(As)	14.36	≤15
汞(Hg)	0.01	≤0.15
铜(Cu)	37.96	≤35

1.2 油页岩改性生物炭的制备

图1为生物炭制备装置示意图。棉秆和油页岩以2:1的质量比混合,然后加入等体积的去离子水并均匀搅拌,并在80℃的烘箱中干燥备用。

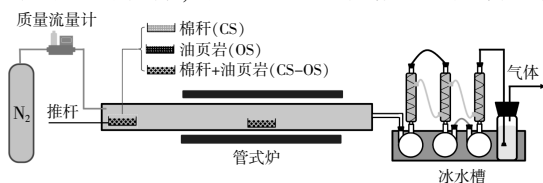


图1 生物炭制备装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of biochar preparation device

采用共热解法制备改性生物炭,具体热解步

骤^[13]:首先,将混合的原料放入刚玉反应舟(100 mm×40 mm×20 mm)中,并置于管式炉反应器的低温入口处,在反应开始之前,利用流量为150 mL/min的氮气对反应器吹扫10 min;然后,待反应器温度达到预设目标温度(500,600,700℃)时,迅速用推杆将反应舟推到反应器中间的恒温区;最后,待热解反应达到30 min后,迅速将反应舟拉至管式炉反应器的入口处,自然冷却至室温后取出称重。热解过程中保持氮气流速为150 mL/min,以隔绝氧气。棉秆和油页岩也在上述热解条件进行热解,不同热解温度(500,600,700℃)下制备的棉秆炭分别记为CS500,CS600,CS700,油页岩半焦分别记为OS500,OS600,OS700,油页岩改性生物炭分别记为OS-CS500,OS-CS600,OS-CS700。所有试验均设置3次重复,结果取平均值。

1.3 生物炭的理化特性分析方法

根据(GB/T212-2008)测定样品中水分、灰分和挥发分的含量;采用PerkinElmer NexION 300X型电感耦合等离子体质谱仪测量样品的重金属含量;采用S210-K型梅特勒-托利多酸度计测量样品的pH值;采用滴定法测定样品的Zeta电位^[14];使用Vario EL cube型有机元素分析仪对样品进行元素分析;采用ASAP2460型孔径与比表面积分析仪通过BET方法测定样品的比表面积和孔容;采用LEO 1430VP型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌并分析元素成分;采用VERTEX 70型傅里叶红外光谱分析仪对样品进行FT-IR分析。

1.4 吸附试验

1.4.1 吸附磷酸盐试验

向一系列50 mL具塞比色管中加入0.40 g生物炭样品与40 mL浓度为100 mg/L的KH₂PO₄溶液(pH=5),常温下放入转速为200 r/min的摇床中震荡24 h,用0.20~0.25 μm过滤器过滤样品,根据钼酸铵分光光度法(GB11893-89)测定磷的浓度^[9],计算出吸附容量。在其他条件均相同的情况下,将生物炭质量取为0.05~1.60 g,考察生物炭投加量对磷酸盐吸附的影响;将KH₂PO₄溶液的pH值调整为2~11,考察pH值对磷酸盐吸附的影响。每组试验均重复3次,试验结果取平均值。

1.4.2 吸附动力学及吸附等温线测定

基于上述操作不变,在不同的吸附时间(5,

15, 30, 60, 120, 240, 480, 960, 1440 min) 进行过滤,测定生物炭对磷酸盐的吸附量,分析其吸附动力学。采用准一级[式(1)]、准二级[式(2)]及颗粒内扩散[式(3)]吸附动力学模型对试验数据进行动力学分析拟合。

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 / (1 + k_2 q_e t) \quad (2)$$

$$q_t = k_d t^{1/2} + c_i \quad (3)$$

式中: q_t 和 q_e 分别为 t 时刻及吸附平衡时的磷酸盐吸附量,mg/g; k_1 (min^{-1}), k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] 和 k_d [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$] 分别为准一级、准二级及颗粒内扩散模型的速率常数,; c_i 为颗粒内扩散模型的常数,mg/g。

通过改变 KH_2PO_4 溶液浓度(10, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg/L)测定生物炭的吸附等温线,吸

附等温线采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型进行拟合。

$$Q_e = k_L Q_0 c_e / (1 + k_L c_e) \quad (4)$$

$$Q_e = k_F c_e^{1/n} \quad (5)$$

式中: k_L (L/mg) 和 k_F ($\text{mg}^{1-n}/\text{mg}$) 分别为 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线的速率常数; Q_0 为最大的磷酸盐吸附量,mg/g; Q_e 为吸附平衡时的磷酸盐吸附量,mg/g; c_e 为吸附平衡时溶液中的磷酸盐浓度,mg/L; n 为 Freundlich 吸附等温线的线性常数。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的特性分析

2.1.1 理化特性分析

生物炭的理化性质如表 3 所示。由表 3 可知:OS, CS, OS-CS 均呈碱性,其中,OS-CS700 的 pH

表 3 生物炭的理化性质

Table 3 The physicochemical characteristics of biochar

生物炭	产率 %	pH 值	电导率 $\mu\text{s}/\text{cm}$	比表面积 m^2/g	孔体积 cm^3/g	元素组成/%				原子比		灰分 %	挥发分 %
						C	H	N	S	H/C	C/N		
OS500	88.36	8.87	620	2.23	0.00 112	8.66	1.09	6.97	2.68	1.51	1.45	70.52	10.80
OS600	85.44	9.04	713	4.85	0.009 23	7.39	1.11	6.88	3.54	1.80	1.25	71.21	9.34
OS700	81.09	9.36	688	13.65	0.038 94	6.72	0.24	6.32	1.24	0.43	1.24	72.68	7.85
CS500	33.92	10.38	4 340	5.11	0.051 19	65.1	2.25	5.09	0.34	0.41	14.9	11.84	72.69
CS600	31.66	11.25	5 018	20.39	0.196 30	69.3	1.87	6.68	0.62	0.32	12.1	12.99	73.44
CS700	29.10	11.06	5 370	8.78	0.105 43	73.8	0.88	6.55	0.07	0.14	13.2	13.50	72.76
OS-CS500	51.16	10.17	785	44.21	0.013 58	47.9	1.71	6.53	2.03	0.43	8.56	33.25	43.25
OS-CS600	46.68	11.15	850	64.44	0.040 19	45.4	0.94	6.57	1.84	0.25	8.06	37.14	44.14
OS-CS700	45.49	11.69	1 033	114.24	0.082 32	43.9	0.89	6.18	1.53	0.24	8.28	40.16	39.16

值最高(11.69), OS500 的 pH 值最低(9.04); 生物炭的 pH 值随着热解温度的升高而增大。由于油页岩中存在 K^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 等金属离子, 因此, 油页岩热解得到的半焦呈碱性^[10]。CS700 的电导率最高 (5 370 $\mu\text{s}/\text{cm}$), OS500 的电导率最低 (620 $\mu\text{s}/\text{cm}$), 生物炭的电导率远高于油页岩半焦, 说明电导率与吸附材料种类有很大关系。改性后生物炭的电导率下降, 有利于吸附磷酸盐。OS-CS700 的比表面积为 144.24 m^2/g , 而 CS700 的比表面积为 8.78 m^2/g , 改性后生物炭的比表面积增大了 16.43 倍, 说明改性后生物炭有利于磷酸盐的物理吸附。与 CS 相比, 改性后生物炭的元素组成、比表面积和孔隙率等发生了明显的变化, 说明在 OS 和 CS 共热解过程中, 油页岩直接影响了生物炭的元素组成、比表面积和孔隙率等^[12]。综上可

知, 改性后生物炭的比表面积和孔容结构得到了极大改善。

2.1.2 SEM 分析

图 2 为不同生物炭的 SEM 图。从图 2 可以看出: 不同生物炭呈现出不同的形态和孔隙结构, CS700 的孔隙结构明显, 孔内无附着物; 在 OS-CS700 中, 油页岩的絮凝颗粒附着在生物炭的表面或嵌在生物炭的孔隙中, 使吸附活性位点充分暴露, 这有利于增加磷酸盐的吸附。比较图 2(c)~(e) 可以发现, 随着热解温度升高, 油页岩改性生物炭的表面粗糙度增加, 孔隙率逐渐增多。

2.1.3 FT-IR 分析

图 3 为不同生物炭的 FT-IR 谱图。从图 3 可以看出: 相较于 CS700, OS-CS 的 $-\text{CH}_2$ 振动峰 (1 438 cm^{-1}) 和 $\text{Al}-\text{O}$ 振动峰 (777 cm^{-1}) 明显增强;

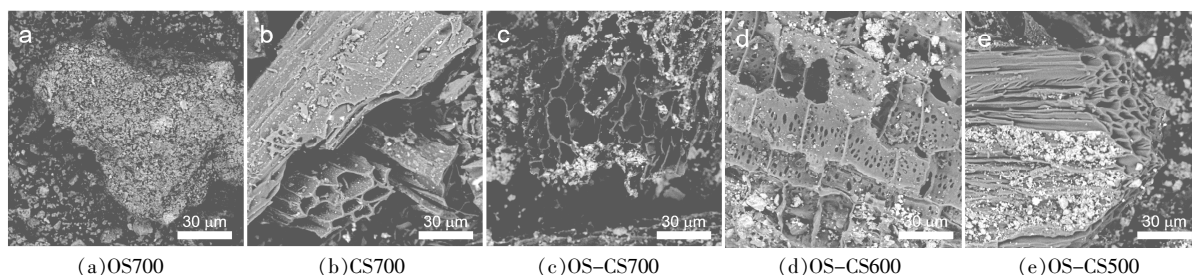


图2 生物炭的 SEM 图
Fig.2 SEM images of biochar

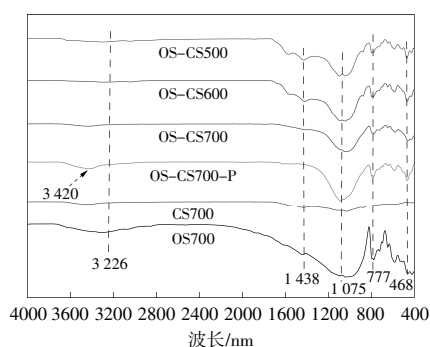


图3 生物炭的 FT-IR 图

Fig.3 The FT-IR spectra of biochar

注:CS-OS700-P 为吸附磷酸盐后的改性生物炭。

在 468 cm^{-1} 处,OS-CS 中出现了 Si-O-Mg 的弯曲振动峰,说明 Mg, Al 金属被嵌入到生物炭表面。有研究表明^[4,7,8,11],改性生物炭表面的金属氧化物是磷酸盐吸附的活性位点,由此说明 OS-CS 对磷酸盐的吸附性能优于 CS。随着热解温度的升高,OS-CS 在 3226 cm^{-1} 处的-OH 拉伸振动峰的强度逐渐降低,在 1438 cm^{-1} 处的-CH₂ 振动峰强度逐渐降低,这说明热解温度的升高增加了生物炭的芳香化程度。相较于 CS-OS700,吸附磷酸盐后的 CS-OS700-P 在 3420 cm^{-1} 处的峰强度明显增大,说明有利于磷酸盐与生物炭吸附的-OH 基团发生了离子交换。此外,CS-OS700-P 的 P-O 波峰 (1075 cm^{-1})^[15]明显增强,表明改性后生物炭对磷酸盐具有较高的吸附能力^[16]。

2.2 吸附试验

2.2.1 热解温度和原料的影响

不同热解温度下制备的生物炭对磷酸盐的吸附容量如图 4 所示。从图 4 可以看出:在低热解温度 ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下,CS 对磷酸盐的吸附容量为 2.47 mg/g ,但 OS 反而释放出磷酸盐,使溶液中的磷酸盐含量增加,其释放量为 0.20 mg/g ,这可能是由于油页岩本身的含磷量较高;当热解温度为 700

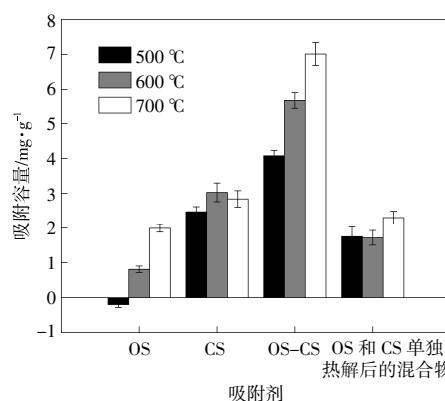


图4 不同热解温度下制备的 OS,CS 和 OS-CS 对磷酸盐吸附容量的影响

Fig.4 Effect of OS,CS and OS-CS on phosphate adsorption capacity under different pyrolysis temperature preparation

$^{\circ}\text{C}$ 时,OS-CS 对磷酸盐的吸附容量最大,为 7.01 mg/g ,远超过 CS 的 2.84 mg/g 和 OS 的 1.99 mg/g ,是相同条件下制备的 OS 的 3.52 倍,CS 的 2.47 倍。整体来看,随着热解温度的升高,生物炭对磷酸盐的吸附能力也随之增加。此外,高热解温度有利于改性生物炭对磷酸盐的吸附,这主要是因为油页岩中的金属离子在高热解温度下更容易与生物炭表面的官能团发生反应,使其孔隙更发达,比表面积更大。OS-CS 对磷酸盐的吸附容量是 OS 和 CS 单独热解后混合物 (OS 和 CS 的质量比为 1:2) 的 3.05 倍。这进一步说明了棉秆与油页岩在共热解过程中发生了协同作用,主要是二者的自由基相互碰撞发生了反应,且油页岩中的碱金属促进了棉秆中纤维素的断裂,在热解过程中存在大量的官能团被催化裂化,从而产生更多的挥发分,有利于形成孔隙发达的固体半焦^[12]。因此,改性的生物炭更有利于吸附溶液中的磷酸盐。

2.2.2 投加量的影响

OS-CS700 投加量对磷酸盐吸附容量和去除率的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出:随着投加

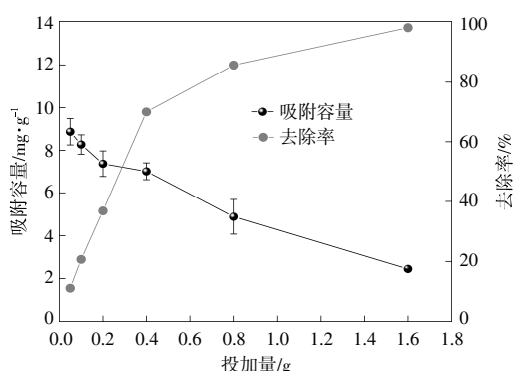


图5 OS-CS700 投加量对磷酸盐吸附容量和去除率的影响
Fig.5 Influence of OS-CS700 dosage on adsorption capacity and removal rate

量的增加,OS-CS700 对磷酸盐的吸附能力逐渐降低,而磷酸盐去除率却不断升高;当投加量为 0.05~0.20 g 时,OS-CS700 对磷酸盐的吸附量明显下降;当投加量为 0.20~0.40 g 时,OS-CS700 对磷酸盐的吸附容量缓慢下降,而磷酸盐去除率迅速增加,达到 70%左右;当投加量继续增加时,OS-CS700 对磷酸盐的吸附容量不断减少,而磷酸盐去除率呈缓慢上升趋势。这是因为在低投加量下,OS-CS700 对磷酸盐的吸附很容易达到饱和,但由于没有足够的吸附位点来吸附溶液中的磷酸盐,所以磷酸盐的去除率不高。经过综合考虑,选择 0.40 g 作为最佳投加量。

2.2.3 pH 值的影响和零电点的测定

pH 值对生物炭的磷酸盐吸附容量的影响如图 6 所示。

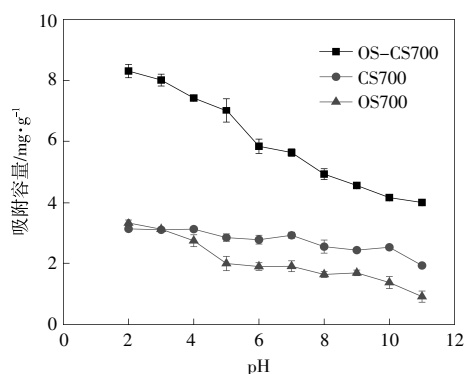


图6 pH 值对生物炭的磷酸盐吸附容量的影响
Fig.6 Effect of pH value on the phosphate adsorption capacity of biochar

从图 6 可以看出:pH 值对 OS700 和 CS700 的磷酸盐吸附容量影响不大;pH 值对 OS-CS700 的磷酸盐吸附容量有明显影响,当 pH 值为 2 时,

OS-CS700 对磷酸盐的吸附容量最大,为 8.31 mg/g,随着 pH 值的逐渐增大,OS-CS700 对磷酸盐的吸附容量逐渐减少。这是因为,在酸性条件下,磷酸盐主要以 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 的形式存在,易于被生物炭吸附;在碱性条件下,磷酸盐主要以 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的形式存在^[5,7,8],不易被生物炭吸附。

OS-CS700 的零电点测定结果如图 7 所示。由图 7 可知,OS-CS700 的零电点为 7.8,故 $pH < 7.8$ 时,带正电荷的 OS-CS700 易于与溶液中的磷酸盐发生静电吸附;当 $pH > 7.8$ 时,带负电荷的 OS-CS700 对溶液中的 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 产生静电斥力,不利于磷酸盐的吸附^[1]。

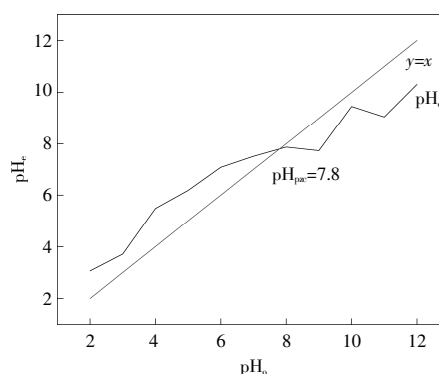


图7 OS-CS700 零电点(pH_{pzc})的测定
Fig.7 Determination of the zero electric point (pH_{pzc}) of OS-CS700

2.3 吸附动力学

图 8 为 OS700,CS700 和 OS-CS700 的吸附动力学拟合曲线。

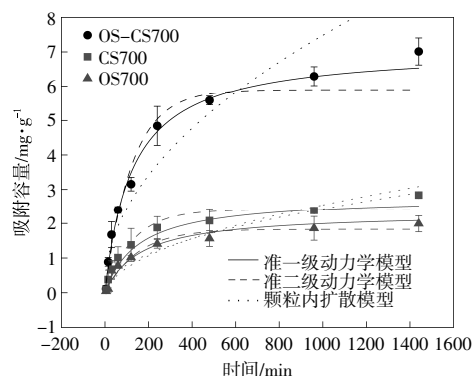


图8 OS700,CS700 和 OS-CS700 对磷酸盐吸附动力学模型的拟合曲线

Fig.8 Adsorption kinetic curve of phosphate adsorption onto OS700, CS700 and OS-CS700

从图 8 可以看出,OS700,CS700 和 OS-CS700 的的吸附动力学曲线大体一致。以 OS-

CS700 为例,前 4 h 内,其对磷酸盐的吸附容量迅速增加,吸附容量从 0.11 mg/g 增加到了 4.84 mg/g,这是由于在吸附初始阶段,OS-CS700 表面存在大量的磷酸盐吸附位点;在 8~16 h,吸附速率逐渐减缓,吸附容量从 5.58 mg/g 增加到了 6.29 mg/g,表明大部分吸附位点已被占用;在 16~24 h,吸附容量的增加趋势平稳,这 8 h 内吸附容量

从 6.29 mg/g 增加到了 7.01 mg/g,说明 OS-CS700 对磷酸盐的吸附趋于饱和。

为了进一步探究吸附机理,采用准一级和准二级动力学模型以及颗粒内扩散模型对 OS700, CS700 和 OS-CS700 吸附磷酸盐的过程进行拟合,模型参数见表 4。由表 4 可以看出,样品的准二级动力学模型拟合相关系数(R^2)高于准一级动

表 4 OS700, CS700 和 OS-CS700 对磷酸盐的吸附动力学模型的拟合参数
Table 4 Adsorption kinetic parameters of phosphate onto OS700, CS700 and OS-CS700

样品	准一级动力学模型			准二级动力学模型			颗粒内扩散模型		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2	k_{di}	c_i	R^2
OS700	0.402 9	1.830	0.974	0.2677	2.055	0.976	0.084 8	-0.166 3	0.869
CS700	0.128 5	2.403	0.960	0.140 6	2.783	0.977	0.075 2	0.048 5	0.982
OS-CS700	0.481 8	5.897	0.982	0.068 3	7.090	0.993	0.232 9	0.114 9	0.925

力学模型,且由准二级动力学模型拟合出的吸附量与试验结果更为接近。因此,油页岩改性生物炭对磷酸盐的吸附过程由准二级动力学模型能更好地描述。同时,在颗粒内扩散模型中,OS-CS700 的 R^2 达到了 0.925,且拟合曲线未经过原点,说明改性生物炭的吸附反应受多个过程(液膜扩散和颗粒内扩散)控制^[8]。

2.4 吸附等温线

OS700, CS700 和 OS-CS700 的等温吸附模型如图 9 所示。

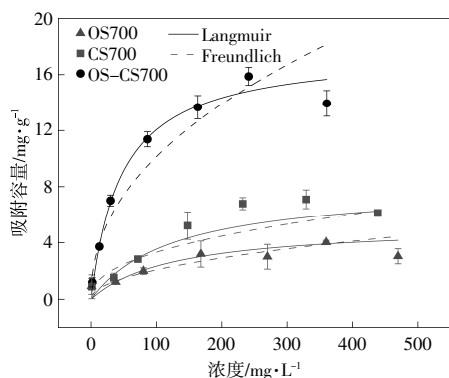


图 9 OS700, CS700 和 OS-CS700 对磷酸盐的等温吸附模型拟合曲线

Fig.9 Adsorption isotherms curve of phosphate onto OS700, CS700 and OS-CS700

由图 9 可知:生物炭对磷酸盐的吸附容量随着磷酸盐初始浓度的增加而增大;在磷酸盐初始浓度较低时,生物炭对磷酸盐的吸附容量迅速增加;随着磷酸盐初始浓度的增加,生物炭对磷酸盐的吸附容量逐渐达到平衡。这是由于随着磷酸盐

初始浓度的增加,油页岩改性生物炭的表面活性位点逐渐被占据而达到饱和状态。

表 5 为 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合生物炭吸附磷酸盐的模型参数。由表 5 可知,Langmuir 模型拟合的相关系数(R^2)均高于 Freundlich 模型,说明 Langmuir 吸附模型能更准确地描述生物炭对磷酸盐的吸附过程。OS-CS700 对磷酸盐的最大吸附量为 15.88 mg/g,是 CS700 的 2.24 倍。改性后生物炭的 k_L 值明显高于原始生物炭,说明改性后生物炭结合磷酸盐的能力得到了提高。

表 5 OS700, CS700 和 OS-CS700 对磷酸盐的吸附等温线拟合参数

Table 5 Adsorption isotherm parameters of phosphate onto OS700, CS700 and OS-CS700

样品	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	Q_0 /mg·g ⁻¹	k_L	R^2	k_F	1/n	R^2
OS700	4.033	0.007 9	0.960	0.214	0.493	0.949
CS700	7.094	0.079 0	0.948	0.461	0.429	0.915
OS-CS700	15.88	0.021 3	0.987	1.247	0.455	0.931

2.5 吸附机理

有研究表明,生物炭对磷酸盐的化学吸附机制主要有离子交换、配体交换、表面络合沉淀和静电吸引^[4]。本文认为油页岩改性生物炭对磷酸盐的吸附主要有 3 种机制:表面络合沉淀、静电吸附和配体交换。图 10 揭示了油页岩改性生物炭对磷酸盐的吸附机理。从图 10 可知,油页岩改性生物炭对磷酸盐的主要吸附机理是金属氧化物通过配体交换机制使磷酸盐和表面配位的水分子或羟基形成络合物^[8]。

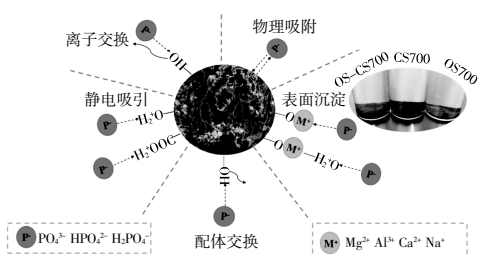


图 10 改性生物炭吸附磷酸盐涉及到的机理
Fig.10 Mechanisms involved in the adsorption of phosphate by modified biochar

图 11 为 OS700,CS700 和 OS-CS700 的 EDS 图。从图 11 可以看出,与 CS700 相比,OS-CS700 中的 Mg,Ca,Na 和 Si 的原子含量百分数和质量分数明显增加,说明通过油页岩改性,生物炭成功地负载了 Mg,Si 及 Ca。改性生物炭对磷酸盐的吸附能力强的原因可能是改性生物炭中的金属离子 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等浸出到磷酸盐溶液中,通过阳离子桥接和化学沉淀形成了 $Ca(Mg)-O-P$ 键,该键与改性生物炭表面发生了作用,从而促进了磷酸盐的

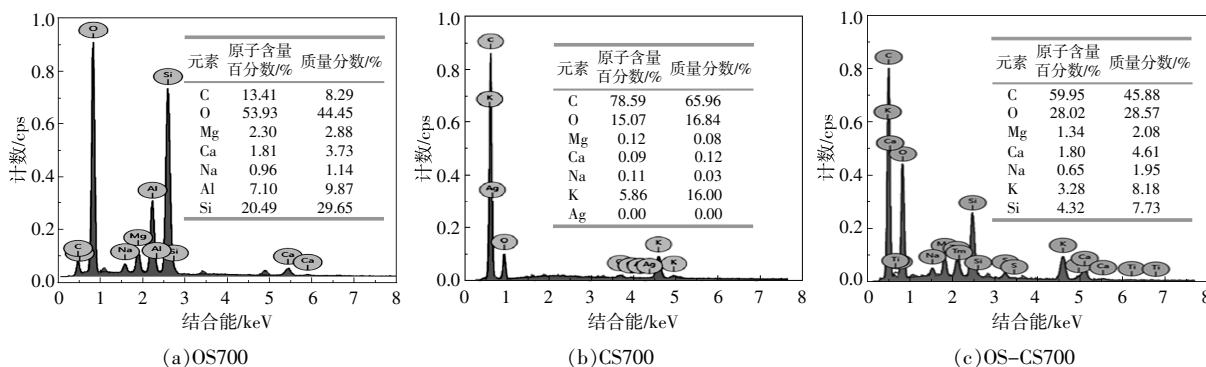


图 11 OS700,CS700 和 OS-CS700 的 EDS 图
Fig.11 The EDS diagrams of OS700,CS700 and OS-CS700

吸附^[4,8]。

由图 7 可知,当 pH 值为 2.0~7.8 时,改性生物炭表面带正电荷,改性生物炭与带负电荷的磷酸盐之间存在静电吸引。因此,在酸性条件下,磷酸盐的吸附机理包括配体交换和静电吸附。当 pH 值为 7.8 时,改性生物炭的电位为零。此时,改性生物炭与磷酸盐之间不存在静电效应。因此,当 pH 值为 7.8 时,磷酸盐的吸附机制主要是配体交换。当 pH 值大于 7.8 时,改性生物炭的表面带负电荷,会与带负电荷的磷酸盐发生静电排斥。因此,在碱性条件下,配体交换是改性生物炭吸附磷酸盐的主要机制。

3 结论

棉秆和油页岩共热解制备的改性生物炭的比表面积和孔容结构得到了极大改善,磷酸盐吸附能力大幅度提高。随着热解温度升高,改性生物炭对磷酸盐的吸附性能逐渐增强。OS-CS700 对磷酸盐的最大吸附量为 7.01 mg/g,是相同条件下制备的 CS 的 2.47 倍,OS 的 3.52 倍,且是单独热解的棉秆炭和油页岩半焦混合物的 3.05 倍,说明在棉秆与油页岩共热解过程中发生了协同作用,有利于对磷酸盐的吸附。与准一级动力学吸附模型相

比,准二级动力学吸附模型能更好地描述改性生物炭对磷酸盐的吸附过程。与 Freundlich 模型相比,Langmuir 吸附模型能更准确地描述改性生物炭对磷酸盐的吸附过程。改性生物炭对磷酸盐的吸附机制主要以静电吸附、配体交换和表面沉淀为主。

参考文献:

- [1] 王光泽,曾薇,李帅帅.铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性[J].环境科学,2021,42(10):4815-4825.
- [2] 黄中艺,史刘宾,李立硕.离子液体预处理桉木热解制备半焦及其对 Cr(VI)的吸附性能研究[J].可再生能源,2021,39(11):1428-1434.
- [3] 张梦瑶.改性煤矸石吸附剂的制备及其去除水中磷的研究[D].成都:西南交通大学,2020.
- [4] Wang B, Ma Y, Lee X, et al. Environmental-friendly coal gangue-biochar composites reclaiming phosphate from water as a slow-release fertilizer [J]. Science of the Total Environment, 2020, 758: 143664.
- [5] Feiyue L, Xinde C, Ling Z, et al. Effects of mineral additives on biochar formation: Carbon retention, stability, and properties [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(19): 11211-11217.
- [6] 邸璐,王芳,王霞,等.纳米磁性炭对氨氮吸附特性的

- 影响研究[J].可再生能源,2021,39(11):1421-1427.
- [7] 马曰娜,李心清,陈森,等.煤矸石改性生物炭吸附水体中磷酸盐性能研究 [J].地球与环境,2021,49(3):315-324.
- [8] Deng Y,Li M,Zhang Z,et al. Comparative study on characteristics and mechanism of phosphate adsorption on Mg/Al modified biochar [J].Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(8):105079.
- [9] 潘妮.吉木萨尔油页岩催化热解特性及热解过程研究[D].武汉:武汉科技大学,2018.
- [10] 于忻邑.吉木萨尔油页岩热解及其灰渣利用[D].乌鲁木齐:新疆大学,2015.
- [11] 王盛华,朱丹晨,邵敬爱,等.MgO 改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性[J].环境科学,2019,40(11):4987-4995.
- [12] 袁忠强.油页岩与生物质共热解的研究[D].北京:北京化工大学,2018.
- [13] Yue P,Yalkujan T,Hairat A,et al. Chemical looping gasification of cotton stalk with bimetallic Cu/Ni/olivine as oxygen carrier [J].International Journal of Energy Research,2020,44(9):7268-7282.
- [14] 张给禄,张梦瑶,刘义青,等.锌改性煤矸石的制备及其对废水中磷酸盐的吸附去除[J].土木与环境工程学报(中英文),2022,44(3):141-149.
- [15] Wang Z,Shen D,Shen F,et al. Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar [J].Chemosphere,2016,150:1-7.
- [16] Jia Z,Zeng W,Xu H,et al. Adsorption removal and reuse of phosphate from wastewater using a novel adsorbent of lanthanum-modified platanus biochar[J].Process Safety and Environmental Protection,2020,140:221-232.

Phosphate adsorption characteristics of oil shale modified biochar

Zhou Shulin¹, Yalkunjan Tursun¹, Ayikelimu Hashan¹, Wang Hongsheng², Ayxamgul Abduryim¹, Hairat Abuduhani¹, Zhang Chen¹

(1.Xinjiang Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process, College of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2.Xinjiang Baoming Mining Limited Company, Changji 831700, China)

Abstract: This study aims to address the challenges of phosphorus recovery and solid waste treatment by preparing biochar composites(OS-CS) using a co-pyrolysis method with cotton straw stalk and oil shale as raw materials. The physicochemical properties of the biochar were analyzed using SEM-EDS, BET and FT-IR tests. The influence of pyrolysis temperature, adsorbent dosage, and solution pH on phosphate adsorption was investigated, and both the adsorption kinetics and isotherm models were studied. The results indicated that the structural properties and surface morphology of the biochar were significantly enhanced through oil shale modification, leading to a notable improvement in phosphate adsorption capacity. At an injection level of 4.0 g/L and pH5.0, the maximum adsorption capacity reached 7.01 mg/g, which was 2.47 times higher than that of cotton straw biochar and 3.52 times higher than that of oil shale char. The adsorption process followed the proposed secondary kinetics and Langmuir isothermal adsorption model, and the mechanisms involved surface precipitation, ligand exchange, and electrostatic attraction. This approach of oil shale modified biochar composites provides a novel strategy for both phosphorus removal and solid waste resource utilization.

Keywords: biochar; modification; oil shale; phosphate; adsorption