【环境与能源 / Environment and Energy】

热解温度诱导下污泥生物炭特性和吸附能力相关性

杨艳琴^{1,2}, 崔敏华^{1,3}, 任屹罡², 郭建超², 刘 和^{1,3}

1) 江南大学环境与土木工程学院, 江苏无锡 214122; 2) 郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心, 河南郑州 450002; 3) 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 江苏苏州 215009

摘 要: 为探讨不同热解温度下污泥生物炭性质与其对染料的吸附能力之间的内在关系, 以城市污泥为原料, 通过热解法在不同温度下(300~800 °C)制备污泥生物炭, 研究不同生物炭的特性及其对罗丹明 B 和亚甲蓝的吸附能力, 并通过相关性分析探讨影响生物炭吸附能力的主要因素。结果表明: 热解温度显著影响生物炭理化性质 ($P < 0.05$), 提高热解温度可导致生物炭碱性增大, 产率、挥发分质量分数和有机碳质量分数逐渐下降; 当热解温度为 800 °C 时, 生物炭对罗丹明 B 和亚甲蓝的吸附效果均达到最大值, 分别为 5.8 mg/g 和 5.7 mg/g; 生物炭对罗丹明 B 和亚甲蓝吸附量与灰分质量分数显著正相关, 但与有机碳质量分数、挥发分质量分数以及有机碳与氧质量分数比值 $w(O)/w(C)$ 等显著负相关 ($P < 0.05$)。因此, 高温总体上有利于提高污泥生物炭对染料的吸附能力。

关键词: 热解温度; 城市污泥; 污泥生物炭; 罗丹明 B; 亚甲蓝; 吸附能力

中图分类号: S141.6

文献标志码: A

doi: 10.3724/SP.J.1249.2020.02194

Correlations between the physicochemical characteristics and adsorption capacity of sludge-based biochar induced at pyrolysis temperature

YANG Yanqin^{1,2}, CUI Minhua^{1,3}, REN Yigang²,
GUO Jianchao², and LIU He^{1,3}

1) College of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu Province, P. R. China

2) School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration of Henan Province, Zhengzhou 450002, Henan Province, P. R. China

3) Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou 215009, Jiangsu Province, P. R. China

Abstract: This paper aims to investigate the internal relationship between the physicochemical characteristics and adsorption capacity of sludge-based biochar at different pyrolysis temperatures. Sludge-based biochar was made of municipal sludge through pyrolysis at different temperatures (300-800 °C). The physicochemical characteristics of the sludge-based biochar were measured by its adsorption capacity to rhodamine B and methylene blue. Factors that influence the adsorption capacity of biochar were identified through correlation analysis. Results show that pyrolysis

Received: 2019-11-22; **Accepted:** 2020-01-06

Foundation: National Science and Technology Major Special Project of China (2017ZX07203-001)

Corresponding author: Professor LIU He. E-mail: liuhe@jiangnan.edu.cn

Citation: YANG Yanqin, CUI Minhua, REN Yigang, et al. Correlations between the physicochemical characteristics and adsorption capacity of sludge-based biochar induced at pyrolysis temperature [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2020, 37(2): 194-201. (in Chinese)

temperature has a significant effect on the properties of biochar. The alkalinity of biochar increases with the increase of the pyrolysis temperature, but the yield, volatile matter, and organic C content show a contrary tendency ($P < 0.05$). A significantly positive correlation is observed between the ash content of biochar and its adsorption capacity. However, the organic C content, mass fraction ratio of organic carbon to oxygen $w(O)/w(C)$, volatile contents are significantly and negatively related to the adsorption capacity of biochar ($P < 0.05$). The biochar obtained at 800 °C has a higher adsorption capacity both to rhodamine B and methylene blue, which is 5.8 and 5.7 mg/g, respectively. In general, the higher temperature is beneficial to improve the adsorption capacity of sludge biochar to the organic dyes.

Key words: pyrolysis temperature; sewage sludge; sludge biochar; rhodamine B; methylene blue; adsorption capacity

随着城市污水处理厂数量迅速增加,污泥总量不断增加,2020年,中国污泥年产量预计将突破 6×10^7 t(含水率即质量分数为80%)^[1].热解是一种很有前景的污泥减量化、无害化和资源化处理技术,热解后的生物炭是一类富碳物质,具有稳定性高、比表面积大、孔隙结构丰富和吸附能力强等特点^[2],因此作为吸附剂在废水处理方面受到科研工作者的关注.研究证明,热解温度是影响生物炭理化性质及其吸附能力的主要因素^[3-5].TANG等^[4]研究发现,热解温度为450 °C时污泥生物炭比表面积大且功能基团丰富,对 NH_4^+ 的吸附能力较强,可见研究不同温度诱导下生物炭特性与其功能之间的相关性,有利于生物炭的应用.目前,该领域研究主要集中在不同热解温度下农业废弃物生物炭特性与产率、灰分以及重金属安全性能之间的相关性分析上.如ZHANG等^[6]报道了不同种类谷物生物炭芳香性和不同热解温度下产率的相关性较强;WINDEATT等^[7]研究发现,不同谷物类生物炭灰分质量分数与pH值、碳质量分数及钾质量分数间具有较强的相关性;陈梅等^[8]研究了玉米秸秆生物炭特性与氨氮吸附量之间的相关性,发现吸附量与其表面官能团间具有显著相关性;ZHOU等^[9]报道制革污泥生物炭中铬形态分布及其有机质质量分数之间有一定相关性;PHOUNGTHONG等^[10]发现污泥生物炭特性与其可浸出金属浓度间有一定相关性.但污泥生物炭特性与染料吸附性能相关性的报道仍较为少见.

罗丹明B和亚甲蓝是应用广泛的有机合成染料,它们废水色度高、毒性大且难以生物降解,是污水处理领域中的难点^[11].本研究以城市污泥为原料制备生物炭,以罗丹明B和亚甲蓝为吸附对象,研究了不同热解温度下(300~800 °C)所制备的污泥生物炭的性质,以及它们对亚甲蓝和罗丹明

B的吸附能力,并探讨污泥生物炭性质与吸附能力的内在关系,为功能化生物炭的制备以及污泥生物炭在环境修复领域的应用提供依据.

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

脱水污泥来自中国郑州市某污水处理厂,自然风干后粉碎并在105 °C干燥至恒质量保存.生物炭制备装置为卧式石英管热解炉(型号SLG1100-100,购自上海升利仪器测试有限公司).取适量干燥的污泥装入管式炉,以0.5 L/min速率通入纯度为99.99%的氮气吹扫30 min,后以10 °C/min的速率分别升温至预设温度(300、400、500、600、700和800 °C)并保留2 h,自然冷却后取得到生物炭样品,依次标记为B300、B400、B500、B600、B700和B800.

1.2 分析方法

元素分析通过元素分析仪(型号Vario EL III,购自德国Elementar公司)测定;生物炭的比表面积和孔结构参数采用自动比表面积与孔隙度分析仪(型号ASAP2420,购自美国Micromeritics仪器有限公司)测定;样品的表面基团通过傅里叶红外分析光谱(Fourier transform infrared, FTIR)仪(型号Nicolet iS50,购自美国Thermo Fisher Scientific公司)进行分析;样品中主要无机矿物组分采用X射线荧光光谱分析仪(型号S4 Pioneer,购自德国Bruker仪器有限公司)进行测定.

通过热解前后样品的质量比计算不同生物炭的产率;采用酸度计(PHS-3C,雷磁,中国)测定生物炭的pH值;污泥和生物炭样品灰分和挥发分的质量分数按照煤的工业分析方法(GB/T 212—2008GB)^[12]测定.

生物炭中灰分保留率^[5]为,

灰分保留率 =

$$\frac{w(\text{生物炭灰分}) \times \text{生物炭产率}}{w(\text{污泥灰分})} \times 100\% \quad (1)$$

生物炭中挥发分保留率为,

挥发分保留率 =

$$\frac{[1 - w(\text{生物炭灰分})] \times \text{生物炭产率}}{1 - w(\text{污泥灰分})} \times 100\% \quad (2)$$

其中, $w(\text{生物炭灰分})$ 和 $w(\text{污泥灰分})$ 分别为生物炭中灰分质量分数和污泥中灰分质量分数.

生物炭对亚甲蓝和罗丹明 B 的吸附实验: 取 6 种不同温度下制备的生物炭样品各约 0.1 g, 分别置于锥形瓶中, 各加入 30 mL 质量浓度为 20 mg/L 罗丹明 B 或者亚甲基蓝溶液, 在恒温振荡器中 (150 r/min, $t = (25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$) 吸附 2 h, 吸附后通过可见-紫外分光光度计 (型号 UV-2100, 购自尤尼柯上海仪器有限公司) 测定不同时间溶液中的亚甲蓝质量浓度, 并计算生物炭对亚甲蓝的吸附量 (单位: mg/g),

$$\text{吸附量} = \frac{(\rho_1 - \rho_2)V}{m} \quad (3)$$

其中, ρ_1 和 ρ_2 分别为吸附前、后亚甲蓝质量浓度; V 为溶液体积; m 为生物炭质量.

1.3 数据分析

采用 OriginPro 软件绘制图表, 采用 SPSS16.0

统计软件对数据进行单因素方差分析, Pearson 相关性分析用来分析温热处理度、生物炭吸附量与生物炭性质之间的相关性, 数据平行测定 3 次, 并用平均值 $\pm$ 标准偏差 ($\bar{x} \pm s$) 表示.

2 结果与讨论

2.1 生物炭的主要性质

样品的主要理化性质如表 1 至表 3 所示, 随着热解温度升高, 生物炭中有机碳质量分数 $w(\text{C})$ 显著降低 (表 1, $P < 0.05$), 从 26.7% 降低到 20.1%, $w(\text{C})$ 下降了 24.7%, 同时 $w(\text{O})$ 、 $w(\text{N})$ 、 $w(\text{H})$ 和 $w(\text{S})$ 等亦逐渐降低, 而生物炭样品中固定碳质量分数则呈逐渐上升趋势 (表 2), 这是由于有机物的不断分解造成的. 同时随着热解温度的提高, 生物炭中氢和有机碳质量分数比值 $w(\text{H})/w(\text{C})$ 及氧和有机碳质量分数比值 $w(\text{O})/w(\text{C})$ 逐渐减小, 表明生物炭中含氧物质和脂肪族化合物减少^[5], 可见热解温度能显著影响生物炭的组成.

热解温度由 300 $^\circ\text{C}$ 升至 800 $^\circ\text{C}$ 时, 生物炭产率显著下降 (表 2, $P < 0.05$), 由 73.0% 降为 52.8%; 生物炭的 pH 值由 7.8 升至 10.6, 由污泥的弱酸性过渡到碱性, 这是因为污泥热解后 Ca、Mg 和 K 等无机元素质量分数相对增加造成的 (表 3); $w(\text{生物炭灰分})$ 变化趋势与 pH 值相同, 而 $w(\text{挥发分})$ 变化和灰分相反.

表 1 污泥和生物炭的元素分析结果 ($\bar{x} \pm s$)¹⁾

Table 1 The elemental analysis of sludge and biochars ($\bar{x} \pm s$)

样品	元素分析				$w(\text{O})/\%$	$w(\text{H})/w(\text{C})$	$w(\text{O})/w(\text{C})$
	$w(\text{C})^{1)}/\%$	$w(\text{H})/\%$	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{S})/\%$			
污泥	35.31 $\pm$ 2.30	4.24 $\pm$ 0.03	4.93 $\pm$ 0.02	0.41 $\pm$ 0.06	6.51 $\pm$ 0.20	0.120 $\pm$ 0.002	0.184 1 $\pm$ 0.003 1
B300	26.72 $\pm$ 0.32 ^a	2.20 $\pm$ 0.01	3.90 $\pm$ 0.03	0.26 $\pm$ 0.02	6.32 $\pm$ 0.02	0.082 $\pm$ 0.002	0.010 0 $\pm$ 0.002 1
B400	23.04 $\pm$ 0.23 ^b	1.11 $\pm$ 0.03	3.21 $\pm$ 0.02	0.15 $\pm$ 0.02	2.91 $\pm$ 0.01	0.052 $\pm$ 0.001	0.006 8 $\pm$ 0.003 0
B500	22.52 $\pm$ 0.42 ^{bc}	0.72 $\pm$ 0.002	2.83 $\pm$ 0.01	0.14 $\pm$ 0.04	1.41 $\pm$ 0.01	0.032 $\pm$ 0.002	0.006 4 $\pm$ 0.002 0
B600	22.01 $\pm$ 0.32 ^{bc}	0.34 $\pm$ 0.001	2.10 $\pm$ 0.02	0.14 $\pm$ 0.12	2.03 $\pm$ 0.02	0.017 $\pm$ 0.003	0.006 3 $\pm$ 0.000 8
B700	21.43 $\pm$ 0.24 ^d	0.35 $\pm$ 0.003	1.54 $\pm$ 0.06	0.12 $\pm$ 0.01	1.52 $\pm$ 0.02	0.014 $\pm$ 0.002	0.005 6 $\pm$ 0.002 1
B800	20.13 $\pm$ 0.23 ^e	0.21 $\pm$ 0.002	1.20 $\pm$ 0.03	0.11 $\pm$ 0.02	1.84 $\pm$ 0.01	0.011 $\pm$ 0.002	0.005 5 $\pm$ 0.000 7

¹⁾ 部分数据上标的不同小写字母表示同组数据差异具有显著性 ($P < 0.05$);

²⁾ 差值法计算, $w(\text{O}) = 100\% - w(\text{C}) - w(\text{H}) - w(\text{N}) - w(\text{S}) - w(\text{灰分})$ ^[13]

表2 污泥和生物炭主要性质 ($\bar{x} \pm s$)¹⁾
Table 2 The main properties of sludge and biochars ($\bar{x} \pm s$)

样品	产率 /%	pH 值	w(灰分) ²⁾ /%	w(挥发分) /%	w(固定碳) ³⁾ /%
污泥	—	6.6 ± 0.1	48.6 ± 0.3	46.3 ± 0.3	0.2 ± 0
B300	73.0 ± 3.2 ^a	7.8 ± 0.2 ^a	60.7 ± 0.3 ^a	37.1 ± 0.6 ^a	2.0 ± 0.2
B400	62.5 ± 2.8 ^b	8.2 ± 0.3 ^a	69.6 ± 0.7 ^b	28.1 ± 0.9 ^b	2.3 ± 0.3
B500	59.9 ± 3.0 ^{bc}	9.8 ± 0.3 ^b	72.4 ± 0.3 ^c	24.9 ± 0.7 ^c	2.7 ± 0.5
B600	58.9 ± 2.7 ^{bc}	10.2 ± 0.1 ^{bc}	73.4 ± 0.4 ^c	23.6 ± 0.8 ^c	3.0 ± 0.2
B700	56.0 ± 2.2 ^{cd}	10.3 ± 0.1 ^{bc}	75.2 ± 0.9 ^d	20.5 ± 0.4 ^d	4.3 ± 0.4
B800	52.8 ± 2.3 ^d	10.6 ± 0.3 ^c	76.6 ± 0.6 ^d	18.4 ± 0.7 ^e	5.0 ± 0.5

¹⁾ 部分数据上标的不同小写字母表示同组数据差异具有显著性 ($P < 0.05$); ²⁾ 干质量; ³⁾ $w(\text{固定碳}) = 100\% - w(\text{灰分}) - w(\text{挥发分})$

表3 污泥和不同生物炭中主要无机组分质量分数

Table 3 The main inorganic elemental contents of sludge and biochars %

样品	w(Si)	w(Ca)	w(K)	w(P)	w(Mg)	w(Fe)	w(Al)
污泥	6.63	4.56	1.99	3.80	0.75	3.47	2.48
B300	10.14	5.70	2.60	5.26	1.25	4.37	3.89
B400	10.89	5.93	2.69	5.51	1.36	4.38	4.32
B500	12.39	6.03	2.79	5.90	1.56	4.55	4.82
B600	12.47	6.08	2.80	5.81	1.55	4.59	4.87
B700	13.26	6.18	2.77	6.07	1.66	4.54	5.16
B800	13.53	6.20	2.88	6.26	1.75	4.60	5.30

2.2 污泥热解特性分析

热解前、后污泥中挥发分和灰分保留率见图1, 由图1可见, 随着热解温度的升高, 挥发分保留率由53.4%降为23.1%。和热解温度为300℃时相比, 400℃和700℃时挥发分保留率显著降低 ($P < 0.05$), 表明易挥发脂肪族有机物分解主要发生在400℃以下, 难挥发有机物分解主要发生在400~700℃。同时, 300~800℃内生物炭中灰分保留率为83.2%~91.2%, 并呈下降趋势; 700℃时灰分保留率为86.7%; 800℃时灰分保留率降为83.2%, 相比300℃和400℃时显著降低(图1, $P < 0.05$), 这可能是因为800℃时有较明显的无机物质挥发。可见在热解过程中灰分大多保留在生物炭中(保留率为83.2%~91.2%)^[11], 挥发分则在热解过程中损失较多(保留率为46.6%~76.9%), 这和污泥样品的热解特性有关。

不同小写字母表示同组数据差异具有显著性 ($P < 0.05$)

图1 生物炭中灰分和挥发分保留率
Fig. 1 Retention ratio of ash and volatile matter in biochar

2.3 生物炭比表面积和孔隙结构

表4为生物炭的孔隙结构与比表面积参数。由表4可见, 各样品生物炭比表面积大小排序为B800 > B400 > B500 > B700 > B600 > B300, B400比表面积为33.57 m²/g, 但热解温度升高生物炭比表面积逐渐变小; B600比表面积减小到13.11 m²/g, 随着温度的继续提高比表面积又逐渐提高; B800比表面积增大到36.37 m²/g; 生物炭总孔体积从0.022 cm³/g (B300)增加到0.034 cm³/g (B500), 但随着热解温度升高生物炭的总孔体积逐渐变小, B600总孔体积减小为0.027 cm³/g, 当热解温度继续升高总孔体积则逐渐回升, B800总孔体积增大到0.065 cm³/g; 微孔体积的变化趋势和比表面积、总孔体积基本一致。

在热解过程中, 300℃时因热解过程进行不够彻底, 少量的有机物挥发导致比表面积和孔体积较

小;当热解温度为 400 ℃ 时,由于有机物大量挥发生物炭表面逐渐形成比较完善的微孔、中孔和大孔结构,比表面积也随之增大;而 500 ℃ 和 600 ℃ 时,生物炭内部相邻的孔壁容易被烧穿,部分微孔结构扩展为中孔甚至大孔^[14],比表面积和总孔体积有下降趋势;当热解温度达到 700 ℃ 后,污泥中少量无机物的分解和有机物之间的缩合使生物炭孔结构重新形成,生物炭比表面积和总孔体积均逐渐回升,该结果和 WANG 等^[15]报道比表面积随温度先升高后降低的趋势并不一致,这可能是因为生物炭的比表面积和孔隙结构特征与原料种类和制备条件等密切相关,可推测热解温度对生物炭孔径特征影响,可能和原材料组成及其分解特征有关^[8, 16].

表 4 生物炭的孔隙结构与比表面积参数
Table 4 Pore structure and specific surface area parameters of biochar

样品 编号	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均 孔径/nm	$10^3 \times$ 微孔 体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
B300	4.46	0.022	19.36	0.03
B400	33.57	0.032	3.86	9.7
B500	31.37	0.034	4.29	7.6
B600	13.11	0.027	8.27	3.5
B700	20.44	0.033	6.55	3.8
B800	36.37	0.065	7.18	11.4

2.4 生物炭红外图谱分析

由样品红外光谱(图 2)可知,波数 3 422 cm^{-1} 附近吸收峰为—OH 的伸缩振动,生物炭中的—OH 收缩振动峰强度逐渐减弱,热解时污泥中发生脱水反应^[17],导致—OH 和—COOH 质量分数逐渐减少;污泥样品中波数 3 739 cm^{-1} 处吸收峰归属于矿物质中的—OH 伸缩振动,而生物炭中该峰没有出现,表明在热解过程中羟基被脱除^[18]. 波数 1 606 ~ 1 653 cm^{-1} 附近吸收峰为酮类和酰胺基的—C=O 收缩振动峰,通过高温热解,该特征峰从波数 1 644 cm^{-1} (污泥)逐渐偏移到 1 607 cm^{-1} (B800),生物炭中的—C=O 吸收峰比污泥弱,因为热解过程中脱羧反应导致—C=O 分解程度加剧,随着热解温度的升高其强度逐渐变弱^[19];波数为 1 042 cm^{-1} 附近为芳香环 C—O 的伸缩振动峰,随着热解温度的升高,其强度逐渐减弱,这可能是因为污泥中含氧化合物在热解过程中大量挥发,以及活性碳原子

缩聚为芳香结构而导致的^[20];而波数 2 938 cm^{-1} 和 1 426 cm^{-1} 附近吸收峰为脂肪族—CH—的伸缩振动峰,当热解温度高于 500 ℃ 时,生物炭中的—CH—吸收峰趋近消失,表明大量脂肪族物质在温度高于 500 ℃ 容易被分解^[21]. 波数 464 cm^{-1} 处可能为 SiO_2 中的 Si—O—Si 拉伸振动峰,而生物炭中 $w(\text{Si})$ 较高(表 3),其振动峰均比较强烈^[22].

图 2 污泥和不同生物炭的 FTIR 图谱
Fig. 2 FTIR spectra of sewage sludge and biochar

2.5 不同生物炭吸附能力

生物炭对罗丹明 B 和亚甲基蓝的吸附见图 3,随着热解温度的升高,生物炭对罗丹明 B 吸附量逐渐升高,而亚甲基蓝吸附量随热解温度变化无明显规律. 在本实验条件下, B700 和 B800 对罗丹明 B 的吸附量分别为 5.7 mg/g 和 5.8 mg/g,和其他样品相比吸附量有显著提高; B400、B700 和 B800 对亚甲基蓝吸附量分别为 4.6、5.0 和 5.7 mg/g,而 B600 和 B300 吸附量较低,分别为 2.6 mg/g 和 1.1 mg/g. 可见当热解温度大于 700 ℃ 时,污泥生物炭对两种物质吸附能力得到显著提高(图 3, $P < 0.05$), WANG 等^[23]报道高温热解有利于提高蚯蚓粪便生物炭对罗丹明 B 的吸附, CHEN 等^[5]报道提高热解温度有利于生物炭对 Cd^{2+} 吸附,这和本研究结论一致. 当热解温度为 800 ℃ 时,生物炭对罗丹明 B 和亚甲基蓝吸附量均能达到最大.

2.6 生物炭特性与其吸附能力相关性分析

生物炭吸附量与其性质之间相关性见表 5. 由表 5 可知,生物炭对罗丹明 B 吸附与 pH 值、 $w(\text{灰分})$ 、主要无机元素和 $w(\text{固定碳})$ 及热解温度呈显著正相关,与 $w(\text{C})$ 、 $w(\text{H})$ 、 $w(\text{N})$ 、 $w(\text{S})$ 、 $w(\text{挥发分})$ 、 $w(\text{H})/w(\text{C})$ 及 $w(\text{O})/w(\text{C})$ 呈显著负相关. 高温热解有利于 $w(\text{Si})$ 增加,可导致在吸附过程中染料表面与生物炭表面 Si—O—Si 键之间 $n-\pi$ 电子

相互作用增强^[20, 24], 同时生物炭中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等的释放有利于染料阳离子在生物炭表面的吸附^[22], 高温热解有利于芳香性化合物形成, 进而增强染料表面 π 电子与生物炭表面芳香环中 π 电子吸附作用^[13], 因此生物炭对罗丹明 B 的吸附机制主要为静电吸附、离子交换和 π - π 电子吸附. 生物炭对亚甲蓝吸附量与 $w(\text{灰分})$ 、总孔体积等呈显著正相关, 而与 $w(\text{C})$ 、 $w(\text{S})$ 、 $w(\text{H})/w(\text{C})$ 、 $w(\text{挥发分})$ 等呈显著负相关, 而与 Si 和 Ca 等典型无机物质之间无

显著相关关系; 因此生物炭对亚甲蓝的吸附主要以 π - π 电子吸附作用和孔隙内部扩散为主, 离子交换和 n - π 电子相互作用为辅. 值得注意的是, 亚甲蓝吸附量与总孔体积呈显著正相关, 亚甲蓝在生物炭孔隙内部扩散可能也是吸附速率控制步骤, 而罗丹明 B 的吸附量与孔径等无显著相关 ($P > 0.05$), 这可能是因为罗丹明 B 分子大于亚甲蓝, 因此不易进入生物炭孔隙内部造成的^[25-26].

不同小写字母表示不同数据差异显著 ($P < 0.05$)

图 3 生物炭对罗丹明 B 和亚甲蓝的吸附

Fig. 3 Adsorption properties of biochar for rhodamine B and methylene blue

表 5 生物炭吸附量与生物炭性质之间的 Pearson 相关性分析结果

Table 5 The Pearson correlation analysis between biochar adsorption capacity and its characteristics								
染料	项目	pH 值	$w(\text{C})$	$w(\text{H})$	$w(\text{N})$	$w(\text{S})$	$w(\text{H})/w(\text{C})$	$w(\text{O})/w(\text{C})$
罗丹明 B	相关系数	0.935 ²⁾	-0.904 ¹⁾	-0.892 ¹⁾	-0.983 ²⁾	-0.840 ¹⁾	-0.931 ²⁾	-0.860 ¹⁾
亚甲蓝		0.600	-0.867 ¹⁾	-0.770	-0.746	-0.878 ¹⁾	-0.713	-0.863 ¹⁾
染料	项目	$w(\text{灰分})$	$w(\text{挥发分})$	$w(\text{固定碳})$	比表面积	总孔体积	微孔体积	热解温度
罗丹明 B	相关系数	0.913 ¹⁾	-0.949 ²⁾	0.940 ²⁾	0.431	0.684	0.399	0.984 ²⁾
亚甲蓝		0.827 ¹⁾	-0.838 ¹⁾	0.727	0.749	0.847 ¹⁾	0.805	0.740
染料	项目	$w(\text{Si})$	$w(\text{Ca})$	$w(\text{K})$	$w(\text{P})$	$w(\text{Mg})$	$w(\text{Fe})$	$w(\text{Al})$
罗丹明 B	相关系数	0.978 ²⁾	0.962 ²⁾	0.869 ¹⁾	0.970 ²⁾	0.976 ²⁾	0.840 ¹⁾	0.976 ²⁾
亚甲蓝		0.719	0.812	0.699	0.786	0.753	0.457	0.762

¹⁾ $P < 0.05$; ²⁾ $P < 0.01$

热解温度与生物炭之间的 Pearson 相关性分析结果见表 6. 由表 6 可知, 热解温度能显著影响生物炭无机组分质量分数、 $w(\text{固定碳})$ 以及有机组分质量分数 (C、H、N 和 S 等), 结合表 5 可知, 罗丹明 B 和亚甲蓝吸附量与生物炭组成关系密切, 而

热解温度升高主要通过改变生物炭组成进而有利于生物炭对两种染料的吸附. 本研究中当热解温度为 800 $^\circ\text{C}$ 时, 生物炭对罗丹明 B 和亚甲蓝吸附量均能达到最大, 分别为 5.8 mg/g 和 5.7 mg/g .

表 6 热解温度与生物炭性质之间的 Pearson 相关性分析结果

Table 6 The Pearson correlation analysis between pyrolysis temperature and biochar characteristics

项目	pH 值	产率	w(C)	w(H)	w(N)	w(S)	w(H)/w(C)
相关系数	0.938 ¹⁾	-0.932 ²⁾	-0.915 ¹⁾	-0.904 ¹⁾	-0.993 ²⁾	-0.827 ¹⁾	-0.934 ²⁾
项目	w(灰分)	w(挥发分)	w(固定碳)	比表面积	总孔体积	微孔体积	w(O)/w(C)
相关系数	0.908 ¹⁾	-0.946 ²⁾	0.949 ²⁾	0.428	0.428	0.436	-0.848 ¹⁾
项目	w(Si)	w(Ca)	w(K)	w(P)	w(Mg)	w(Fe)	w(Al)
相关系数	0.966 ¹⁾	0.950 ¹⁾	0.906 ¹⁾	0.962 ¹⁾	0.973 ¹⁾	0.864 ¹⁾	0.968 ¹⁾

1) * $P < 0.05$; 2) $P < 0.01$

3 结 论

1) 热解温度显著影响生物炭理化性质, 提高热解温度导致生物炭碱性增大, 产率、挥发分质量分数和有机碳质量分数逐渐下降;

2) 当热解温度为 800 °C 时, 生物炭对罗丹明 B 和亚甲基蓝吸附量均能达到最大, 吸附量分别为 5.8 mg/g 和 5.7 mg/g;

3) 生物炭对罗丹明 B 和亚甲基蓝吸附量与灰分质量分数显著正相关, 而有机碳质量分数、挥发分质量分数、氢和有机碳质量分数比值与吸附量显著负相关。

基金项目: 国家科技重大专项资助项目 (2017ZX07203-001)

作者简介: 杨艳琴 (1979—), 江南大学博士研究生. 研究方向: 固体废物资源化. E-mail: 2014010@zzuli.edu.cn

引 文: 杨艳琴, 崔敏华, 任屹罡, 等. 热解温度诱导下污泥生物炭特性和吸附能力相关性[J]. 深圳大学学报理工版, 2020, 37(2): 194-201.

参考文献 / References:

- [1] 范皓翔, 院士杰, 戴晓虎. 污泥衍生生物炭研究进展[J]. 净水技术, 2019, 38(3): 32-37.
FAN Haoxiang, YUAN Shijie, DAI Xiaohu, et al. Research progress on sludge-derived biochar [J]. Water Purification Technology, 2019, 38(3): 32-37. (in Chinese)
- [2] 陈 颖, 刘玉学, 陈重军, 等. 生物炭对土壤有机碳矿化的激发效应及其机理研究进展[J]. 应用生态学报, 2018, 29(1): 314-320.
CHEN Ying, LIU Yuxue, CHEN Chongjun, et al. Priming effect of biochar on the mineralization of native soil organic carbon and the mechanisms: a review [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2018, 29(1): 314-320. (in Chinese)

- [3] YUAN Haoran, LU Tao, HUANG Hongyu, et al. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 112: 284-289.
- [4] TANG Yao, ALAM M S, KONHAUSER K O, et al. Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 209: 927-936.
- [5] CHEN Tan, ZHANG Yaxin, WANG Hongtao, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge [J]. Bioresource Technology, 2014, 164(7): 47-54.
- [6] ZHANG Xiaoxiao, ZHANG Peizhen, YUAN Xiangru, et al. Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar [J]. Bioresource Technology, 2020, 296: 122318.
- [7] WINDEATT J H, ROSS A B, WILLIAMS P T, et al. Characteristics of biochars from crop residues: potential for carbon sequestration and soil amendment [J]. Journal of Environmental Management, 2014, 146: 189-197.
- [8] 陈 梅, 王 芳, 张德俐, 等. 生物炭结构性质对氨氮的吸附特性影响[J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5421-5428.
CHEN Mei, WANG Fang, ZHANG Deli, et al. Effect of biochar structure on adsorption characteristics of ammonia nitrogen [J]. Environmental Science, 2019, 40(12): 5421-5428. (in Chinese)
- [9] ZHOU Jianjun, MA Hongrui, GAO Mao, et al. Changes of chromium speciation and organic matter during low-temperature pyrolysis of tannery sludge [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(3): 2495-2505.
- [10] PHOUNGTHONG K, ZHANG Hua, SHAO Liming, et al. Leaching characteristics and phytotoxic effects of sewage

- sludge biochar [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2018, 20(4): 2089-2099.
- [11] 李 丹, 金修齐, 王 朋, 等. 水稻秸秆生物炭对罗丹明 B 的吸附与降解[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(9): 5195-5200.
- LI Dan, JIN Xiuqi, WANG Peng, et al. Adsorption and degradation of rhodamine B by rice-straw-derived biochars [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(9): 5195-5200. (in Chinese)
- [12] 中国煤炭工业协会. GB/T 212-2008. 煤的工业分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- China Coal Industry Association. GB/T 212-2008. Proximate analysis of coal standards press of China [S]. Beijing: China Standards Press, 2008. (in Chinese)
- [13] PARSA M, NOURANI M, BAGHDADI M, et al. Biochars derived from marine macroalgae as a mesoporous by-product of hydrothermal liquefaction process: characterization and application in wastewater treatment [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100942.
- [14] 廖希凯, 满小媛, 宁寻安, 等. 炭化温度对废旧布袋制备活性炭性能的影响及其表征 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(11): 3775-3780.
- LIAO Xikai, MAN Xiaoyuan, NING Xunan, et al. Effects of carbonization temperature on characteristics of activated carbon from waste filter bag [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(11): 3775-3780. (in Chinese)
- [15] WANG Xingdong, LI Chunxing, LI Zhiwei, et al. Effect of pyrolysis temperature on characteristics, chemical speciation and risk evaluation of heavy metals in biochar derived from textile dyeing sludge [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 168: 45-52.
- [16] SARFRAZ R, LI Siwei, YANG Wenhao, et al. Assessment of physicochemical and nutritional characteristics of waste mushroom substrate biochar under various pyrolysis temperatures and times [J]. *Sustainability*, 2019, 11(1): 277.
- [17] 王兴栋, 张 斌, 余广炜, 等. 不同粒径污泥热解制备生物炭及其特性分析[J]. *化工学报*, 2016, 67(11): 4808-4816.
- WANG Xingdong, ZHANG Bin, YU Guangwei, et al. Preparation of biochar with different particle sized sewage sludge and its characteristics [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(11): 4808-4816. (in Chinese)
- [18] 刁韩杰, 张 进, 王敏艳, 等. 高温热解对污泥炭特性及其重金属形态变化的影响[J]. *环境工程*, 2019, 37(3): 29-34.
- DIAO Hanjie, ZHANG Jin, WANG Minyan, et al. Effect of high temperature pyrolysis of sewage sludge on characteristics of residual biochar and speciation changes of heavy metals [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(3): 29-34. (in Chinese)
- [19] 肖瑞瑞, 陈雪莉, 周志杰, 等. 温度对生物质热解产物有机结构的影响[J]. *太阳能学报*, 2010, 31(4): 491-496.
- XIAO Ruirui, CHEN Xueli, ZHOU Zhijie, et al. Effect of temperature on organic structure of biomass pyrolysis products [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2010, 31(4): 491-496. (in Chinese)
- [20] ZHAO Yijun, FENG Dongdong, ZHANG Yu, et al. Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 141: 54-60.
- [21] HUANG Wen, CHEN Jiao, ZHANG Jianqiang. Adsorption characteristics of methylene blue by biochar prepared using sheep, rabbit and pig manure [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, 25(29): 29256-29266.
- [22] FAN Shisuo, WANG Yi, WANG Zhen, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 601-611.
- [23] WANG Zhanghong, SHEN Dekui, SHEN Fei, et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies on biosorption of rhodamine B from aqueous solution by earthworm manure derived biochar [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 120: 104-114.
- [24] KHRAISHEH M A, AL-GHOUTI M A, ALLEN S J, et al. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite [J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 922-932.
- [25] HUANG Jianhan, HUANG Kelong, LIU Suqin, et al. Adsorption of rhodamine B and methyl orange on a hyper-crosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 330(1): 55-61.
- [26] CHEN Si, QIN Chaoxian, WANG Teng, et al. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 285: 62-74.

【中文责编: 晨 兮; 英文责编: 新 谷】