

炉渣与小麦秸秆共热解生物炭吸附污染物性能

戴欢涛, 曹澄澄*, 曹苓玉, 徐浩亮, 游新秀, 徐悦

徐州工程学院环境工程学院, 江苏 徐州

收稿日期: 2021年12月6日; 录用日期: 2021年12月31日; 发布日期: 2022年1月7日

摘要

为实现固废资源化, 以生物质电厂废弃物和小麦秸秆为原材料, 分别在600°C、900°C下共热解制备了一系列生物炭。通过孔径与比表面积分析仪对生物炭理化性质进行了表征, 研究了共热解生物炭对CO₂、甲基橙、亚甲基蓝的吸附性能。结果表明: 由于含有相对较少的无机灰分, 炉渣较飞灰有更大的比表面积。共热解生物炭的制备温度和炉渣与秸秆的质量比均会影响其理化性质, 秸秆含量和热解温度越高, 生物炭孔隙越发达; 生物炭比表面积与CO₂吸附量存在线性相关, 比表面积越大CO₂吸附量也越大。然而, 在亚甲基蓝和甲基橙的吸附中, 炉渣所含的大量无机物发挥了重要吸附作用, 炉渣含量越高所吸附的染料越多。

关键词

生物炭, 吸附, 炉渣, CO₂, 染料

Adsorption Performance of Pollutants by Biochar from Co-Pyrolysis of Slag and Wheat Straw

Huantao Dai, Chengcheng Cao*, Lingyu Cao, Haoliang Xu, Xinxiu You, Yue Xu

College of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou Jiangsu

Received: Dec. 6th, 2021; accepted: Dec. 31st, 2021; published: Jan. 7th, 2022

Abstract

In order to recycle the solid waste, a series of biochar was prepared by co-pyrolysis of wheat straw and waste from biomass power plant at 600°C and 900°C, respectively. The physical and chemical properties of biochars were characterized by pore size and specific surface area analyzer, and the

*通讯作者。

adsorption properties of CO₂, methyl orange and methylene blue on co-pyrolytic biochars were studied. The results show that slag had a larger specific surface area than fly ash for its less inorganic ash content. The preparation temperature of co-pyrolytic biochar and the mass ratio of slag to straw affected the biochar's physical and chemical properties, and the higher of straw content and pyrolysis temperature, the more developed pores of biochar. There was a linear correlation between the specific surface area and CO₂ adsorption capacity of biochar, and the larger the specific surface area the greater the CO₂ adsorption capacity. However, it was on the contrary for the methylene blue and methyl orange adsorption, the higher the slag content the more dyes would be adsorbed for the inorganic ash of slag plays an important role in the adsorption.

Keywords

Biochar, Adsorption, Slag, CO₂, Dye

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

亚甲基蓝是一种吩噻嗪盐，是深绿色的具有青铜光泽的结晶或粉末，可溶于水和乙醇，不溶于醚类。亚甲基蓝在空气中较稳定，其水溶液呈碱性。亚甲基蓝可被用作化学指示剂、染料、生物染色剂等。甲基橙是一种偶氮染料，可用于印染纺织品。亚甲基蓝和甲基橙被广泛应用于印染行业，在生产与使用染料的过程中会产生大量染料废水，这类废水环境危害大且难生物降解。对该类废水的处理方法有混凝、吸附、化学降解和臭氧氧化等，其中吸附法因其具有效率高、成本低、操作简便等优点而被广泛应用[1]。吸附剂的选择是决定吸附效果的关键，活性炭、氧化铝、沸石分子筛等是目前使用最多的吸附剂[2]。除此之外，近年来不断有新型吸附剂[3] [4] [5] (如纳米复合材料类吸附剂，气凝胶类吸附剂等)被用于亚甲基蓝和甲基橙的吸附去除研究，但是这些吸附剂处理成本过高，目前难以大规模应用[6]。

生物炭是一种在限氧氛围下热解生物质产生的富炭材料，其原材料来源广泛，主要有农业废弃物、工业废弃物、生活垃圾、乔本植物，如木、粪便、树叶、污泥等。生物炭具有固碳和改良土壤的作用，可用于缓解全球变暖、土壤修复、能源生产、废物处理、碳贮存等领域。由于生物炭相对高的比表面积、丰富的孔隙结构、大量的表面官能团，近年来在环境治理中的应用引起了广泛的研究[7]。

生物质电厂运行中会产生大量飞灰、炉渣等固体废物，飞灰是生物质燃料燃烧过程中排出的微小灰粒，其粒径一般在1~100 μm之间。由于表面张力作用，飞灰大部分呈球状，表面光滑孔径较小，还有一部分因在熔融状态下互相碰撞而粘连，成为表面粗糙、棱角较多的蜂窝状组合粒子。炉渣是燃料在燃烧过程中产生的固体块状物质。生物质电厂中固体废物的处理与处置是一大难题。小麦秸秆是一种复杂的木质纤维素材料，主要由纤维素、半纤维素以及木质素组成，适于制备生物炭。本文将生物质电厂的固体废物与小麦秸秆按一定比例进行混合，而在不同的温度下共热解制备生物炭吸附剂，并考察其对亚甲基蓝、甲基橙和气态CO₂的吸附能力，以期为解决生物质电厂的固体废物提供解决途径。

2. 实验

2.1. 实验试剂、仪器

亚甲基蓝(MB)化学式为C₁₆H₁₈N₃ClS，分子质量为319.85 g/mol；甲基橙(MO)化学式为C₁₄H₁₄N₃SO₃Na，

分子质量为 327.33 g/mol, 亚甲基蓝与甲基橙购自国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯; 小麦秸秆取自徐州市农田; 炉渣与飞灰均取自生物质热电厂; UV-2000 双光束紫外可见分光光度计, 北京瑞利分析仪器有限公司; TGA/DSC3+热重分析天平, 梅特勒-托利多集团; BA-3-12A 陶瓷纤维马弗炉, 上海本昂科学仪器有限公司; 使用北京彼奥德 kuboX1000 孔径与比表面积分析仪进行 N_2 吸附脱附测试, 使用多点 BET 法计算比表面积。

2.2. 生物炭的制备

使用自来水对小麦秸秆进行清洗, 而后将其剪至 1 cm 长并置于 105℃ 鼓风干燥箱干燥 24 h, 最后使用粉碎机粉碎秸秆并过 100 目筛, 记为 XM。使用玛瑙研钵对固体废弃物炉渣、飞灰进行研磨预处理并过 60 目筛, 分别记为 LZ、FH。将 LZ 分别与 XM 按质量比 1:0.5、1:1、1:2 混合, 共取 3.6 g 置入马弗炉, 在 600℃ 和 900℃ 条件下热解 3 h 获得共热解生物炭。所得吸附剂根据原材料种类、比例和热解温度分别记为 LZXM0.5-600、LZXM1-600、LZXM2-600、LZXM0.5-900、LZXM1-900、LZXM2-900, 其中 LZXM0.5-600 代表 600℃ 下 LZ 与 XM 按照 1:0.5 质量比混合烧制的共热解生物炭。此外, 在相同热解条件下分别制备 XM、LZ 与 FH 生物炭, 根据原材料种类和热解温度分别标记为: XM-600、XM-900、LZ-600、LZ-900、FH-600、FH-900。

2.3. 吸附方法

参考文献[8] [9], 采用紫外分光光度法分别在 665 与 464 nm 波长下, 检测亚甲基蓝染料与甲基橙染料溶液的浓度。本文配置了 2、5、4、8、12、14、16、18、20、24 mg/L 的亚甲基蓝溶液与 0.5、1、1.5、2、4、8、10、12、14、16、18、20 mg/L 的甲基橙溶液, 分别依次检测吸光度, 并以吸光度对浓度作图绘制标准工作曲线。亚甲基蓝溶液线性方程 $y = 13.934x + 0.2652$, 拟合优度 $R^2 = 0.9989$; 甲基橙的线性方程 $y = 13.923x + 0.0062$, 拟合优度 $R^2 = 0.9994$ 。吸附剂对溶液中染料的吸附容量根据式(1)计算:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \times 1000 \quad (1)$$

式中: Q 为吸附剂对染料的吸附容量, C_0 为染料的初始浓度(mg/L), C_e 为吸附平衡后染料的浓度(mg/L), V 为染料溶液的体积(L), m 为吸附剂质量(mg)。

参考文献[10] [11], 本文采用重量法测试生物炭吸附剂对 CO_2 的吸附。约取 10 mg 吸附剂置于热重分析仪氧化铝坩埚中, 在 50 ml/min 的 N_2 气氛下, 以 20 °C/min 的升温速率升温至 125 °C 并保持 30 min。而后降温冷却至 25 °C 后, 将 N_2 切换为流量 50 ml/min 的高纯 CO_2 气进行吸附实验, 吸附剂增量即为所吸附的 CO_2 质量。

3. 结果与讨论

3.1. 样品表征

生物质电厂固体废物的理化特征如表 1 所示。LZ、FH 的比表面积与孔体积较小($<32.27 \text{ m}^2/\text{g}$, $<0.017 \text{ cm}^3/\text{g}$), 平均孔半径集中在 1 nm, 最可几孔径集中在 2.2~2.4 nm。其中 LZ 的比表面积、孔体积最大, 表明其孔隙较 FH 更丰富。另外, 灰分测试结果发现 FH 中灰分较高, 可燃物残留较少, 而 LZ 灰分最低(65.61%), 表明 LZ 中残留有较多燃烧不充分的生物质, 这可能有助于孔隙的形成。

经热解后, FH 比表面积和孔体积不仅没有增加反而有所减少(表 2), 这可能与无机灰分含量过高有关。而低灰分的 LZ 经 900℃ 热解, 比表面积和孔体积增大超过 3 倍, 分别增至 $109.72 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.058 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。从产率上看, 高温处理的 FH、LZ 产率皆大于 79%, 其中 LZ 的产率最低。XM 经 600℃ 热解后比表面积

增至 178.36 m²/g, 进一步提高热解温度生物炭比表面积和孔体积反而有所下降, 这主要是由于高温对孔壁的破坏造成[12]。LZ 与 XM 掺杂后生物炭孔隙结构与掺杂比和热解温度有重要关系, 整体规律为同温度下 XM 含量越多比表面积越大, 同掺杂比条件下热解温度越高孔隙越发达。

Table 1. Physicochemical characteristics and mass loss ratio of slag, ash and fly ash

表 1. 炉渣、炉灰、飞灰的理化特征与质量损失比

名称	比表面积 m ² /g	孔体积 cm ³ /g	平均孔半径 nm	最可几孔径 nm	灰分%
FH	6.77	0.004	1.11	2.34	91.88
LZ	32.27	0.017	1.04	2.21	65.61

Table 2. Physical and chemical characteristics of adsorbents

表 2. 吸附剂的理化特征

名称	比表面积 m ² /g	孔体积 cc/g	平均孔半径 nm	吸附最可几孔径 nm	产率%
FH-600	4.60	0.004	1.72	2.96	91.11%
FH-900	3.39	0.003	1.51	2.62	88.58%
LZ-600	75.05	0.040	1.07	2.15	87.84%
LZ-900	109.72	0.058	1.05	2.35	79.75%
XM-600	178.36	0.093	1.05	2.32	29.92%
XM-900	170.89	0.083	0.97	2.19	26.33%
LZXM0.5-600	62.42	0.035	1.12	2.67	69.40%
LZXM1-600	76.55	0.040	1.04	2.49	59.74%
LZXM2-600	108.63	0.055	1.02	2.39	49.48%
LZXM0.5-900	114.12	0.058	1.02	2.13	62.46%
LZXM1-900	85.84	0.045	1.06	2.70	50.18%
LZXM2-900	113.4	0.056	0.99	2.61	45.34%

3.2. 吸附 CO₂

由图 1 可知, LZ 对 CO₂ 的吸附能力较差, 平均吸附量仅有 11.44 mg/g; XM 生物炭吸附 CO₂ 性能较佳, 吸附容量可达 47.11 mg/g; 共热解生物炭介于二者之间, 平均吸附量为 19.34 mg/g。共热解生物炭对 CO₂ 的吸附量与热解温度和掺杂比有关, 制备温度越高对 CO₂ 的吸附量越高, 提高 XM 含量有利于对 CO₂ 的吸附。

为进一步探究孔隙结构对 CO₂ 吸附的影响, 对 CO₂ 吸附量与比表面积和孔径进行了线性相关分析。如图 2 所示, CO₂ 吸附量与比表面积的线性拟合优度 R² 为 0.6832, 表明 CO₂ 吸附量与吸附材料的比表面积存在线性正相关, 而 CO₂ 吸附量与孔径大小的相关性不佳(图 3)。该现象与文献中的报道一致[13], 生物炭对 CO₂ 的吸附量与比表面积和微孔相关。XM 生物炭比表面积较大, 600℃ 热解条件下所掺杂的 XM 越多则热解后比表面积越大, 共热解生物炭对 CO₂ 的吸附量就越高。

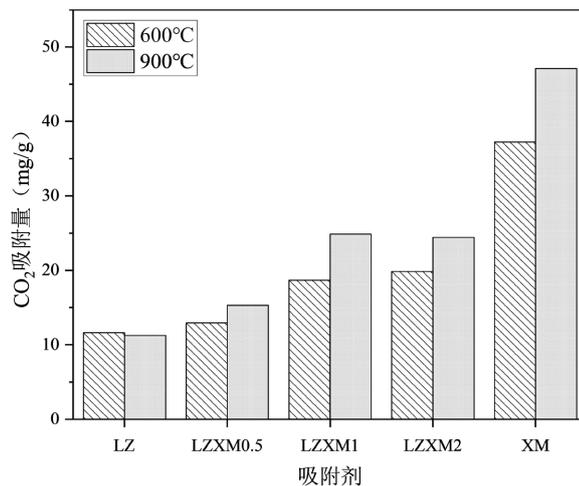


Figure 1. Histogram of CO₂ adsorption capacity

图 1. CO₂ 的吸附量柱状图

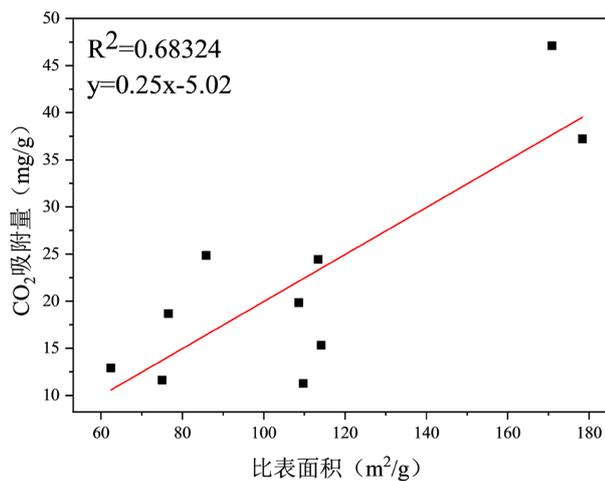


Figure 2. CO₂ adsorption capacity and specific surface area

图 2. CO₂ 吸附量与比表面积

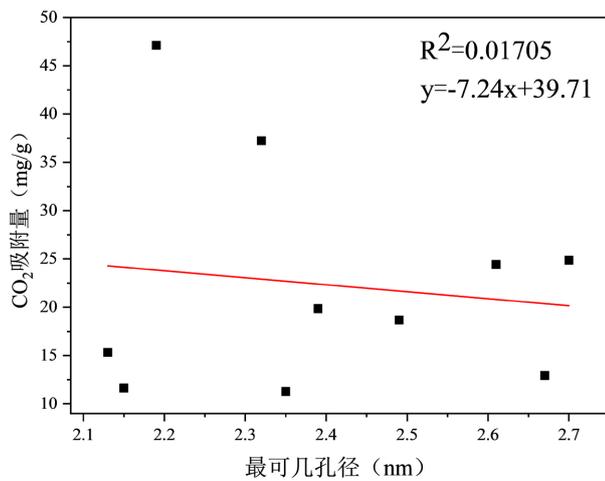


Figure 3. CO₂ adsorption capacity and optimum pore size

图 3. CO₂ 吸附量与最可几孔径

3.3. 吸附亚甲基蓝

由图 4 可知, XM 生物炭对亚甲基蓝有一定的吸附能力, 平均吸附量为 70.41 mg/g; 高温热解后 LZ 对亚甲基蓝的吸附能力最高, 吸附量可达 219.02 mg/g; 共热解生物炭介于两者之间, 平均吸附量为 180.88 mg/g。掺杂 LZ 可提高 XM 生物炭对亚甲基蓝的吸附能力, 其中 LZXM1-900 对亚甲基蓝吸附能力最高达 186.59 mg/g, 相较于 XM 生物炭吸附量(64.46 mg/g)提高了近 3 倍。文献表明[14] [15], 生物炭对亚甲基蓝染料的吸附量与比表面积有关, 然而共热解生物炭的比表面积皆小于 XM 生物炭, 但其吸附容量却明显高于 XM 生物炭。由此表明, LZ 中所含的大量无机物是吸附 MB 的关键, 因此, LZ 及其共热解生物炭中的无机灰分促进了对 MB 的去除。

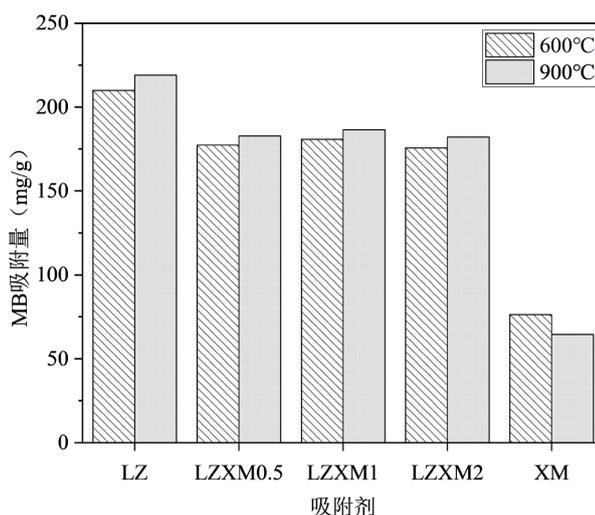


Figure 4. Adsorption capacity of methylene blue dye on biochar
图 4. 生物炭对亚甲基蓝的吸附容量

3.4. 吸附甲基橙

由图 5 可知, XM 生物炭吸附甲基橙染料的能力较差, 平均吸附量仅有 41.85 mg/g; 热解后 LZ 对甲

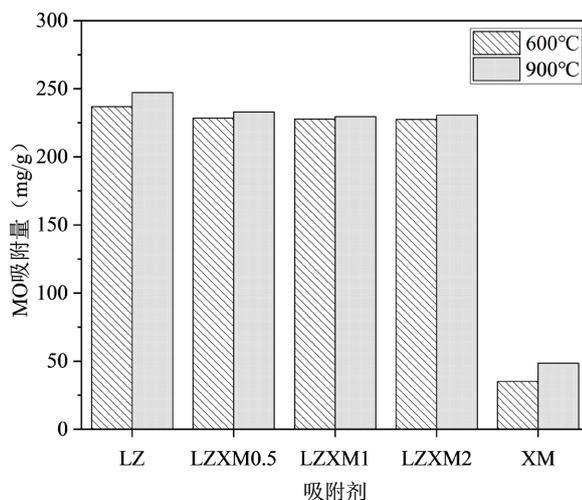


Figure 5. Adsorption capacity of methyl orange dye on biochar
图 5. 生物炭对甲基橙的吸附容量

基橙染料有较强的吸附能力, 吸附量可达 247.11 mg/g; 共热解生物炭介于两者之间, 平均吸附量为 229.43 mg/g。由此可见, LZ 的掺杂提高了 XM 生物炭对甲基橙的吸附能力, LZXM0.5-900 对 MO 的吸附量可达 232.88 mg/g, 相较于 XM-600 (48.57 mg/g), 提高了近 5 倍。生物炭对污染物的吸附主要与其比表面积有关, 然而无论是 600°C 还是 900°C 热解制备的 LZ 生物炭比表面积皆小于 XM 生物炭, 但其吸附量却远高于 XM 生物炭, 这或许与 LZ 中含有较多的二氧化硅有关。文献表明[16], 二氧化硅的复合材料及其煅烧产物对甲基橙的最大饱和和吸附量可达 104 mg/g 和 311 mg/g, 高温煅烧后二氧化硅复合材料相较于未煅烧前材料能吸附更多甲基橙。

4. 结论

1) 炉渣中含有较少的灰分经高温热解后产生大量孔隙, 比表面积可达 109.72 m²/g。

2) 共热解生物炭对 CO₂ 的吸附中, 炉渣与小麦秸秆的掺杂比以及热解温度会影响吸附效果; 相同热解温度下, XM 掺杂质量比越高对 CO₂ 的吸附量越大; 相同掺杂比的条件下, 热解温度越高对 CO₂ 吸附量越大。比表面积是决定吸附剂对 CO₂ 吸附容量的主要因素。

3) 炉渣生物炭对亚甲基蓝染料的吸附量最高可达 219.02 mg/g, 小麦秸秆生物炭对亚甲基蓝染料的吸附能力较差, XM-900 的吸附量为 64.46 mg/g; 共热解生物炭中, 小麦秸秆掺杂质量比越高对 MB 的吸附量越少。炉渣及其共热解生物炭中的无机灰分促进了对 MB 的去除。

4) 炉渣生物炭对甲基橙染料的吸附量最高可达 247.11 mg/g, 而 XM-600 对甲基橙染料的吸附量仅为 35.13 mg/g; 共热解生物炭中, 小麦秸秆掺杂质量比越高对 MO 的吸附量越少。

基金项目

江苏省大学生创新创业训练计划项目(xcx2021029)。

参考文献

- [1] Li, X., Wang, C., Zhang, J., *et al.* (2020) Preparation and Application of Magnetic Biochar in Water Treatment: A Critical Review. *Science of the Total Environment*, **711**, Article ID: 134847. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134847>
- [2] 张学杨, 曹苓玉, 徐悦, 等. 微波生物炭对阴、阳离子型染料的吸附特性[J]. 安全与环境学报. <https://doi.org/10.13637/j.issn.1009-6094.2021.1607>
- [3] 谢伟, 徐梦悦, 徐广娟, 等. 一个具有纳米通道的三维 MOF 的合成、结构及染料吸附性能[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2021, 42(4): 1-5.
- [4] 曹启花, 谷雨星, 刘雅茜, 等. 磁性 Fe, N 共掺杂分级多孔石墨化碳气凝胶的制备及其电化学、吸附性能[J]. 科学通报, 2021, 66(32): 4129-4143.
- [5] 韩兴威, 郭帅, 潘慧莹. 多功能氢氧化镁/氧化石墨烯纳米复合材料的制备及应用性能研究[J]. 辽宁化工, 2021, 50(10): 1458-1463.
- [6] 李石雄, 黄元浩, 蓝海军, 等. 生物质吸附废水中亚甲基蓝的研究综述[J]. 广东化工, 2021, 48(16): 117-119.
- [7] 张学杨, 骆俊鹏, 曹澄澄, 等. 玉米秸秆基生物炭吸附诺氟沙星特性研究[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2019, 34(2): 54-62.
- [8] 卢建平, 卜进硕, 朱峰, 等. 松木层孔菌生物炭的制备及其对甲基橙的吸附性能[J]. 当代化工, 2021, 50(8): 1867-1871.
- [9] 王帅, 李少琪, 刁玲玲. 花生壳和玉米芯生物炭对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 环境科学导刊, 2021, 40(5): 9-15.
- [10] 邓淋, 俞倩倩. 莲杆基生物炭吸附 CO₂ 的性能研究[J]. 化工技术与开发, 2021, 50(4): 42-45.
- [11] 王立春, 马丽萍, 彭雨惠, 等. 氧化石墨烯修饰蔗渣生物炭吸附 CO₂ 的研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(7): 108-113.
- [12] 周波, 穆传辉, 唐余玲, 等. 制革污泥生物炭对废水中业甲基蓝的吸附性能研究[J]. 皮革科学与工程, 2021(6):

14-20.

- [13] Dissanayake, P.D., You, S., Igalavithana, A.D., *et al.* (2020) Biochar-Based Adsorbents for Carbon Dioxide Capture: A Critical Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **119**, Article ID: 109582. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109582>
- [14] 张学杨, 葛啸, 项玮, 等. 掺杂型生物炭的制备及其吸附亚甲基蓝特性研究[J]. 化工环保, 2021, 41(1): 83-90.
- [15] 梁丽春, 李朝霞, 庞少峰, 等. 一步低温热解制备生物炭及其在染料废水处理中的应用[J]. 功能材料, 2021, 52(10): 10212-10220.
- [16] 孙红梅, 牛沐文, 米国梁, 等. SiO₂@ZIF-67/MoS₂ 及其煅烧产物的低温吸附性能[J]. 天津科技大学学报, 2021, 36(3): 6-11.