



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201912152

中图分类号 X705

文献标识码 A

叶元, 杨文杰, 郑志永, 等. 蓝藻泥热压滤深度脱水耦合制备磁性生物炭的中试工艺[J]. 环境工程学报, 2020, 14(11): 3162-3169.

YE Yuan, YANG Wenjie, ZHENG Zhiyong, et al. Pilot-scale process of magnetic biochar preparation by deeply dewatered *Cyanobacteria* sludge with coupled thermal pressure filtration[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(11): 3162-3169.

蓝藻泥热压滤深度脱水耦合制备磁性生物炭的中试工艺

叶元¹, 杨文杰¹, 郑志永¹, 刘和^{1,*}, 刘宏波¹, 张衍¹, 张福鑫², 颜威², 李峰²

1. 江南大学环境与土木工程学院, 江苏省厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214122

2. 浙江清风源环保科技有限公司, 湖州 313009

第一作者: 叶元(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 固体废物资源化利用。E-mail: 392241354@qq.com

*通信作者: 刘和(1974—), 男, 博士, 教授。研究方向: 固体废物资源化利用。E-mail: liuhe@jiangnan.edu.cn

摘要 为了解决高有机质含量的蓝藻泥深度脱水难、资源化出路不畅的问题, 建立了蓝藻泥热压滤深度脱水耦合制备磁性生物炭的中试工艺。通过对含水率和体积减容率的测定, 考察了热压滤脱水的效果; 通过对碘吸附值、比表面积和饱和磁化强度的测定以及 SEM 观察, 对磁性生物炭进行了表征。结果表明: 经过热压滤脱水后可得含水率为 65.3% 的蓝藻饼, 体积减容率为 71.3%, 约有 70% 的铁元素保留于蓝藻饼中; 磁性生物炭表面可观察到致密排列的微孔 ($\varphi=1.5 \mu\text{m}$) 和铁磁性物质, 碘吸附值为 $391 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、比表面积为 $165 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、饱和磁化强度为 $32 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。铁盐作为该工艺桥联物质, 在热压滤深度脱水中起到热絮凝作用, 在磁性生物炭制备中起到催化和赋磁作用。蓝藻泥热压滤深度脱水处理耦合制备磁性生物炭, 有助于实现蓝藻泥的深度脱水和资源化利用。
关键词 蓝藻泥; 热压滤; 碳化; 磁性生物炭; 生物质资源化; 耦合工艺

随着太湖周边城市规模的不断扩大和经济的高速发展, 污染日趋严重, 蓝藻水华已经成为太湖区域最突出的环境问题之一。每年夏秋蓝藻暴发时期, 太湖蓝藻浆的每日打捞量可达上万吨^[1]。打捞上岸后的蓝藻浆经破气囊、絮凝和初步脱水后得到蓝藻泥, 其含水率仍高达 85%~95%^[2], 这给运输、储存和进一步处理带来很大的困难。由于蓝藻泥易腐、恶臭且含有藻毒素^[3], 加上其生长量和品质受季节因素影响较大^[4], 目前仍未找到适宜的资源化途径。主要原因在于: 1) 蓝藻泥中有机质含量高, 细胞外存在不溶于水的荚膜多糖^[5], 将蓝藻细胞周围吸附水、间隙水都包裹在一起^[6], 导致脱水和干化成本很高; 2) 当前比较经济的蓝藻脱水技术需添加大量的氧化钙、聚合氯化铝^[7]和稀释水, 导致滤饼中无机组分含量高达总干质量的 40%~60%, 使后续资源化处理途径受到限制。目前, 打捞上岸后的蓝藻泥末端出路受阻, 当地政府联合热电企业, 推进干化-焚烧工艺, 但处理费用高, 同时亦影响到太湖蓝藻的打捞规模和治理效果。因此, 蓝藻泥的深度脱水和资源化处理方法已成为非常迫切的技术需求。

收稿日期: 2019-12-26; 录用日期: 2020-03-24

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07203)

高有机物原料是制备优质生物炭的前提条件, 但脱水过程中加入大量无机助滤剂将使蓝藻泥的高有机质优势丧失殆尽。为解决滤饼中无机组分含量较高的问题, 需要从 pH、温度、絮凝剂种类^[8]等方面改变压滤条件。其中, 热压滤技术由于不引入无机物、显著降低料液黏度和过滤比阻, 是较为经济、简洁的方式之一^[9]。以氯化铁为高效助滤剂, 在脱水过程中迁移进蓝藻饼, 在后续的热解碳化过程中, 发挥 FeCl_3 的催化效果^[10] 和赋磁性能, 生成磁性生物炭^[11]。近年来, 磁性生物炭的制备和在环境领域的应用得到了快速发展, 在重金属和有机污染物吸附领域中得到了广泛应用^[12]。磁性生物炭的制备方法主要有浸渍法、液相沉淀法和液相还原法^[13]。一般是将制备完成的生物炭与铁盐混合, 再调节 pH, 使铁盐转化为磁性的铁氧化物^[14]。JUANG 等^[11] 将活性炭与 Fe_3O_4 纳米颗粒通过化学键结合, 制备出具有去除废水中有毒污染物能力的材料。ZHANG 等^[15] 利用浸渍和微波加热的方法得到改性竹炭材料 (Fe-MBC), 并将其应用于水溶液中 Pb^{2+} 的去除。

本研究将热压滤深度脱水技术和磁性生物炭制备技术通过铁盐进行耦合, 建立蓝藻泥资源化利用中试工艺; 通过研究不同的压滤组合条件, 提出最优参数组合, 并成功地利用热压滤之后的含铁盐蓝藻饼, 制备出品质优良的蓝藻磁性生物炭; 探讨了铁盐的蓝藻泥热絮凝和生物炭催化赋磁作用, 并对整个工艺进行经济性分析。该中试工艺可为蓝藻泥进行无害化、减量化和资源化处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验所使用的蓝藻泥取自无锡市某藻水分离站, 其含水率为 $92.56\% \pm 1.27\%$ 、VS/TS 为 $85.36\% \pm 2.78\%$ 、pH 为 6.42 ± 0.37 。

1.2 蓝藻泥的处理工艺

蓝藻泥热压滤深度脱水耦合制备磁性生物炭的工艺流程如图 1 所示。向蓝藻泥中加入干基 10% 的助滤剂, 搅拌并用水蒸气加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 泵入增强聚丙烯压滤机。压滤机过滤面积为 20 m^2 、滤室总容积为 290 L、进料压力为 0.8 MPa、进料时间为 2 h、压榨压力为 0.9 MPa。实验组 1 添加 10% 氯化铁, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下压滤; 实验组 2 添加 10% 聚合硫酸铁, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下压滤; 实验组 3 添加 10% 氯化铁和 40% CaO, 由于添加 CaO 后物料的流动性较差, 需要添加 2 倍体积的水进行稀释后再进行压滤操作, 常温下压滤。各组的其他压滤操作条件相同。

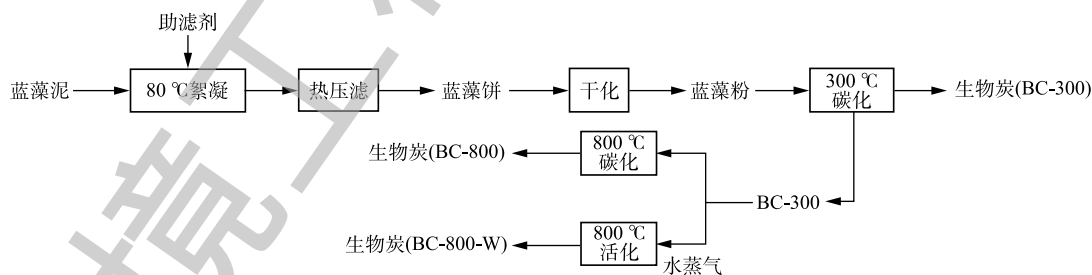


图 1 蓝藻泥热压滤深度脱水耦合制备磁性生物炭工艺流程

Fig. 1 Process of magnetic biochar preparation by coupled thermal pressure filtration treated *Cyanobacteria* sludge

将压滤后的蓝藻饼运输至圆盘干化机, 以水蒸气为热源进行干化, 得到蓝藻泥干颗粒。以天然气为燃料加热回转炉, 设置升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 使炉温升高至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 同时向回转炉内通入氮气 ($120\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$)。将蓝藻泥干颗粒运输至回转炉中, 停留 60 min, 获得生物炭 BC-300; 再将生物炭 BC-300 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下停留 120 min, 获得生物炭 BC-800。另取生物炭 BC-300 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下停留 120 min, 同时向炉内通入流量为 $100\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 的水蒸气, 获得生物炭 BC-800-W。

1.3 实验仪器

增强聚丙烯压滤机 (X16AGZFDR20/800-UK 型, 杭州兴源环保设备有限公司); 圆盘干化机 (wg-10 型, 浙江清风源环保科技有限公司); 回转炉 (ROJ-95-9 型, 无锡奥普瑞炉业公司); 水分测定仪 (HE53/02 型, 上海梅特勒-托利多国际贸易有限公司); 马弗炉 (KSY-12-16 型, 上海跃进医疗器械有限公司); 高性能比表面积分析仪 (JW-BK200 型, 北京精微高博科学技术有限公司); 扫描电子显微镜 (SU1510 型, 日立高新技术公司); 振动样品磁强计 (VersaLab 型, 深圳市蓝星宇电子科技有限公司)。

1.4 分析方法

采用水分测定仪测定含水率; 采用国家标准方法测定 VS/TS^[16] 和磁性生物炭碘吸附值^[17]; 采用比表面积分析仪测定磁性生物炭比表面积; 采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察磁性生物炭表面结构; 采用能谱仪 (EDS) 测定样品元素含量; 采用振动样品磁强计测定磁性生物炭磁滞回线。

2 结果与讨论

2.1 蓝藻泥的热压滤脱水

通过研究絮凝剂、温度等基础工艺条件对蓝藻泥热压滤脱水性能的影响, 最终得出最佳的热压滤条件: 添加蓝藻泥干质量 10% 的 FeCl_3 , 热滤温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ^[18]。图 2 反映了中试条件下热压滤脱水时滤液体积随时间的变化关系以及蓝藻饼的比阻。

由图 2(a) 可知, 在压滤最初的 20 min 内, 3 组实验的压滤速度相似。随着压滤的进行, 实验组 1 (10% FeCl_3 , $80\text{ }^\circ\text{C}$) 和实验组 3 (10% FeCl_3 +40% CaO , 常温) 的滤液体积逐渐大于实验组 2 (10% 聚合 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $80\text{ }^\circ\text{C}$)。结合图 2(b) 的比阻数据可知, 压滤阶段实验组 1、3 的比阻分别为 $1.48 \times 10^{13}\text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1.28 \times 10^{13}\text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$, 小于实验组 2 的比阻。因此, 在压滤阶段呈现出更优越的压滤性能。随着进料泵的持续工作, 滤腔中的料液不断被填充、压紧, 过滤速度逐渐变慢。当压滤阶段完成后, 仅靠进料泵的压力无法对不断压紧的滤料进一步压滤, 此时关闭进料阀, 向隔膜腔内通入压榨水, 挤压腔内滤料, 使滤饼得到进一步压实。在压榨阶段, 3 组实验仍旧呈现不同的压滤性能, 实验组 1 比阻为 $2.25 \times 10^{14}\text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$, 实验组 2 比阻为 $2.81 \times 10^{14}\text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$, 实验组 3 比阻为 $2.21 \times 10^{14}\text{ m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。最终, 3 组实验的滤液总体积分别为 670、560 和 700 L。

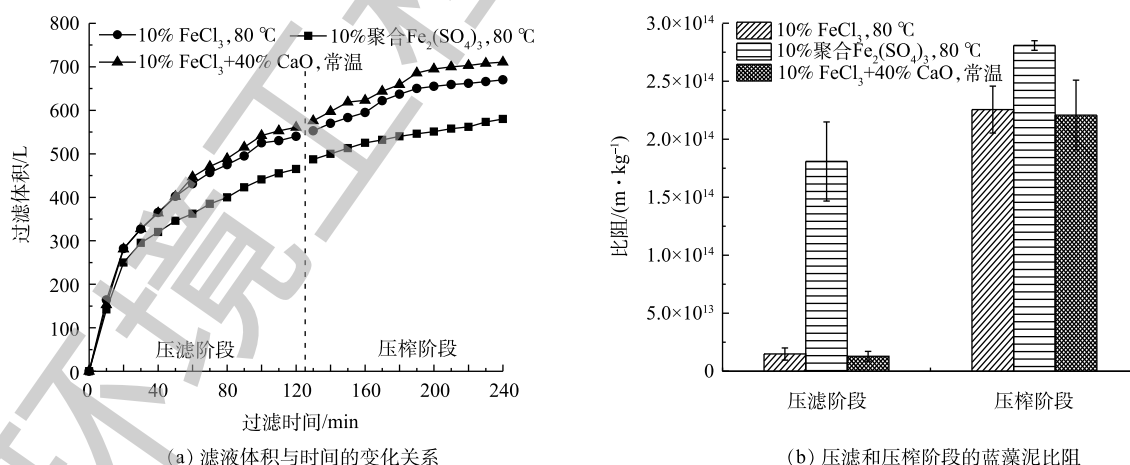


图 2 蓝藻泥过滤性质

Fig. 2 Properties of Cyanobacteria sludge filtration

图 3 为 3 组压滤脱水之后的蓝藻饼。实验组 1 滤腔内具有成形的蓝藻饼, 平均厚度为 15 mm, 易与滤布分开和脱落; 实验组 2 滤腔内的蓝藻饼基本成形, 但与滤布的粘连情况较为明显, 含水

率较高; 实验组 3 滤腔内也具有成形的蓝藻饼, 但由于加入了大量的 CaO, 物料充满滤腔时的最大有效进料量受到限制 (0.29 t), 导致体积减容率较低。

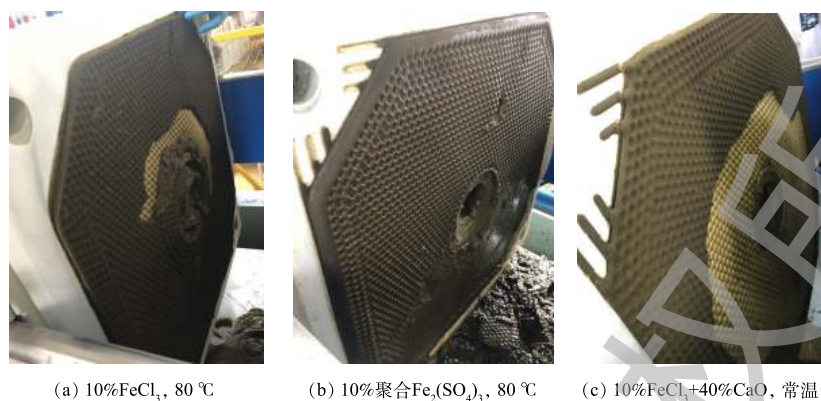


图 3 不同调理条件下的压滤后蓝藻饼

Fig. 3 *Cyanobacteria* cake after pressure filtration under different conditioning conditions

由表 1 可知, 实验组 1 采用的脱水方式效果较好, 蓝藻饼含水率可以降低至 65.3%。这是由于热压滤和 FeCl_3 的絮凝效果共同起作用的结果。根据 Kozeny-Carman 方程^[19]可知, 压滤的比阻主要取决于体系中颗粒的大小、颗粒的形状(比表面积)、颗粒的可压缩性。当加热蓝藻泥时, 铜绿微囊藻(蓝藻泥的主要微生物组成)细胞外的荚膜多糖被融化, 导致藻细胞团离散而使颗粒变小, 这是加热对压滤不利的一面; 但有利的一面是, 由于加热导致细胞壁的直接裸露而使颗粒的刚性增强(可压缩性变小), 而且 FeCl_3 使离散的细胞重新絮凝聚合, 对颗粒进行了重新“组装”而使絮凝后的颗粒变大。在后者的作用下, 调理后的蓝藻泥脱水性能得到改善。另外, 由于本工艺引入了热压滤工艺, 使得无机调理剂的添加量从蓝藻干质量的 50%(蓝藻泥处理企业的当前工艺参数)下降至 10%, 体积减容率也从 57.2% 提高到 71.3%, 藻饼的有机质含量从 45.6% 提高到 78.5%。

对比中试实验的结果, 选取 FeCl_3 作为助滤剂进行热压滤脱水。在后续的蓝藻饼干化阶段, 以水蒸气为热源, 采用圆盘干化机将含水率为 65.3% 的蓝藻饼干化为含水率为 30% 的蓝藻泥干颗粒, 以进行磁性生物炭的制备。而干化阶段蒸发 1 t 水需要大约 1.3 t 水蒸气。

FeCl_3 是耦合蓝藻泥深度脱水和生物炭赋磁的桥联物质。在蓝藻脱水过程中, FeCl_3 的添加能够中和蓝藻颗粒所带的电荷, 减小蓝藻颗粒与水分子的亲和力, 使蓝藻颗粒得以絮凝, 改善其脱水效率。在制备磁性生物炭过程中, 铁元素的存在能够催化蓝藻干颗粒的热解碳化并且使生物炭赋磁^[20]。

分析滤液和蓝藻饼中铁元素可知, 经过热压滤脱水后的蓝藻饼中约有 70% 的铁元素得以保留, 用于后续的生物炭制备。目前成熟的磁性生物炭制备工艺是在原有的生物炭基础上, 利用三价铁离子在碱性条件下陈化形成磁性物质 Fe_3O_4 , 从而使生物炭赋磁。在本研究中, 将生物炭赋磁工艺与碳化热解工艺相结合, 在不添加碱性物质的前提下制备磁性生物炭。

2.2 蓝藻磁性生物炭的理化性质

蓝藻磁性生物炭制备的实验条件: 碳化温度 300 °C、碳化时间 60 min、活化温度 800 °C、活化

表 1 蓝藻饼的基本性质

Table 1 Basic properties of *Cyanobacteria* cake

调理压滤条件	蓝藻饼含水率/%	蓝藻饼厚度/mm	体积减容率/%	蓝藻饼(VS/TS)/%
10% FeCl_3 , 80 °C	65.3	15	71.3	78.5
10% 聚合 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 80 °C	78.4	18	49.0	77.6
10% FeCl_3 +40% CaO, 常温 ¹⁾	65	16	57.2	45.6

注: 1) 目前在无锡当地处理企业的太湖蓝藻泥调理和压滤工艺。

时间 120 min。由表 2 可知, 经过 300 °C 初步碳化后, 生物炭 BC-300 具有一定的碘值和比表面积。当反应温度达到 800 °C 时, 生物炭 BC-800 的碘值达到 340 mg·g⁻¹, 比表面积达到 105 m²·g⁻¹, 并且总孔容和平均孔径也有相应的提高。由于生物炭 BC-800-W 采用水蒸气作为活化剂, 相较于前 2 种生物炭具有更好的性能, 其碘值相较于生物炭 BC-300 提高了接近 47%, 达到 391 mg·g⁻¹, 比表面积提高了近 2 倍, 达到 165 m²·g⁻¹。史宸菲等^[21] 利用磷酸浸泡蓝藻泥的方式, 在 500 °C 热解温度下制备蓝藻生物炭, 其比表面积为 109.55 m²·g⁻¹, 低于生物炭 BC-800-W 的比表面积。其原因是, 生物炭 BC-800-W 制备时热解温度 (800 °C) 更高, 同时 FeCl₃ 和水蒸气在热解过程中发挥催化和活化作用。

通过 SEM 表征 3 种生物炭的形貌和微观结构。图 4(a) 显示了生物炭 BC-300 的表观形态。可以看出少量直径约为 3 μm 的细孔, 经过 300 °C 碳化后, 生物炭表面已经发生少量的还原反应^[22] 而产生细孔。图 4(b) 显示了生物炭 BC-800 拥有相对粗糙的表面。由于反应温度升高, 使其发生进一步的还原反应, 形成更加细小的孔, 增大比表面积。图 4(c) 显示了生物炭 BC-800-W 在原有的细孔基础之上又重新蚀刻出新的孔, 其表面已经形成整齐排布的致密孔层结构, 孔状为圆形, 直径约为 1.5 μm。由图 4(d) 可知, 生物炭 BC-800-W 表面已经有明显的晶体生成, 推测这些晶体可能为一种铁磁性物质^[23]。程伟凤等^[24] 利用脱水污泥和发酵污泥制备的生物炭, 但其表面并未形成整齐排布的致密孔层结构, 原因在于制备生物炭的原料有差异。脱水污泥和发酵污泥的 VS/TS 分别为 66.35% 和 41.10%^[24], 远低于蓝藻的 VS/TS(85.36%)(见 1.1 节)。正是由于蓝藻泥中有机组分含量较高, 在热解过程中更有利于碳还原反应的发生, 从而蚀刻出更多致密排列的细孔。

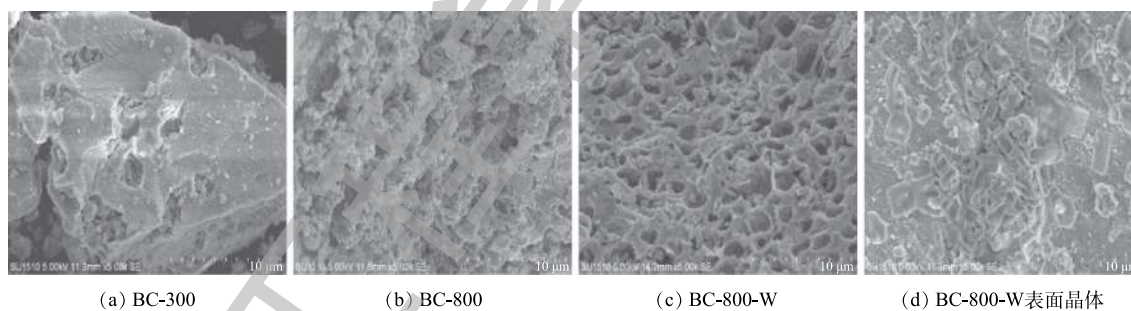


图 4 不同工艺条件下磁性生物炭的 SEM

Fig. 4 SEM images of magnetic biochar under different process conditions

通过 EDS 对干化之后的蓝藻干颗粒和 3 种生物炭进行元素分析。由表 3 可知, 在碳化的过程中, 碳元素的相对含量升高, 氢元素的相对含量较低, 证明在该过程中已经发生脱氢固碳的还原反应^[21]; 随着反应温度的升高和水蒸气^[25] 的引入, 脱氢固碳反应发生更加明显, 碳元素的相对含量在整个过程中逐渐升高, 氢元素的相对含量逐渐降低。同时, 虽然氧元素和氮元素有一定程度的降低, 但依然会存在于生物炭中, 有利于在其表面形成含氧、氮的官能团^[26]; 铁元素经过碳化、活化反应之后会有一定程度的损失, 大部分铁元素仍旧以 FeCl₃ 的形式附着在生

表 2 磁性生物炭的基本性质

Table 2 Properties of the magnetic biochar

供试样品	碘吸附值/ (mg·g ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均 孔径/nm	得率/ %
BC-300	266	56.8	0.03	122	56.4
BC-800	340	105	0.11	78.4	40.2
BC-800-W	391	165	0.35	32.2	38.7

表 3 蓝藻粉与 3 种生物炭的元素质量分数
Table 3 Elemental mass fractions of *Cyanobacteria* powder and three types of biochar

供试样品	C	H	O	N	P	S	Fe
蓝藻干颗粒	45.34	6.57	34.05	5.21	5.12	0.97	2.74
BC-300	51.03	6.18	30.83	5.42	5.10	0.91	0.35
BC-800	64.17	3.99	26.08	2.18	1.62	0.54	1.42
BC-800-W	65.22	3.86	24.96	2.27	1.60	0.53	1.56

物炭表面, 经过酸洗、水洗后被除去, 但仍会有 1.50% 左右的铁元素存在。后续将会对制备出的生物炭进行磁滞回线分析, 以探究生物炭是否具有磁性。

采用磁滞回线检测并判断生物炭的饱和磁化强度。由图 5 可知, 由于 3 种生物炭的磁滞回线皆表现为重合状态, 说明 3 种生物炭皆表现为可忽略不计的矫顽力和磁化滞后^[27]。具体表现为生物炭 BC-300 饱和磁化强度约为 $2 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 生物炭 BC-800 饱和磁化强度约为 $30 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 生物炭 BC-800-W 饱和磁化强度约为 $32 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由图 4(d) 看出, 在生物炭 BC-800-W

表面可能已经形成铁磁性物质。而饱和磁化强度的差异, 可能是由于铁元素的存在形式存在差异^[28]而导致的。与利用油茶树果壳制备的磁性生物炭^[29]相比, 该研究制备的生物炭 BC-800-W 饱和磁化强度较高, 高于其制备磁性生物炭的饱和磁化强度 $21.57 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。原因在于, 生物炭 BC-800-W 在制备过程中, 活化温度更高且有水蒸气的参与, 利用的是 FeCl_3 作为赋磁原料。与利用油茶树果壳制备的磁性生物炭^[29]相比, 生物炭 BC-800 和 BC-800-W 所具有的磁化强度, 可以使用永久性磁体将其从水溶液中分离出来。

3 结论

1) 中试规模的蓝藻热压滤深度脱水耦合制备磁性生物炭工艺实验表明, 以蓝藻泥干质量 10% 的 FeCl_3 作为助滤剂, 在 80°C 时进行热压滤; 热压滤阶段会产生 670 L 的压滤水, 压滤阶段蓝藻泥比阻约为 $1.48 \times 10^{13} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$, 压榨阶段蓝藻泥比阻约为 $2.25 \times 10^{14} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$, 形成蓝藻饼含水率约为 65.3%, 厚度约为 15 mm, 体积减容率达到 71.3%, VS/TS 约为 78.5%。

3) 经过水蒸气活化后制备的磁性生物炭碘吸附值为 $391 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积为 $165 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 饱和磁化强度为 $32 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 在其表面可能有铁磁性物质晶体生成。

4) FeCl_3 作为耦合热压滤深度脱水工艺和制备磁性生物炭工艺的桥联物质, 既在前段工艺起到热絮凝的作用, 又在后段工艺起到催化反应和生物炭赋磁的作用。

参 考 文 献

- [1] 段雯娟. 《美丽太湖宣言》吹响多方合作治污号角[J]. 地球, 2016, 1(2): 16-17.
- [2] 胡明明, 孙阳, 匡民, 等. 蓝藻藻华规模化清除技术应用研究[J]. 环境科学导刊, 2011, 30(6): 64-66.
- [3] QUIBLIER C, WOOD S A, ECHENIQUE S I, et al. A review of current knowledge on toxic benthic freshwater-ecology, toxin production and risk management[J]. *Water Research*, 2013, 47(15): 5464-5479.
- [4] TANG C, LI Y P, ACHARYA K. Modeling the effects of external nutrient reductions on algal blooms in hyper-eutrophic lake Taihu, China[J]. *Ecological Engineering*, 2016, 94(13): 164-173.
- [5] LARRONDE L M, JIN X. Microalgal biomass dewatering using forward osmosis membrane: Influence of microalgae species and carbohydrates composition[J]. *Algal Research*, 2017, 23(5): 12-19.
- [6] LAPASIN R, PRICL S, BERTOCCHI C, et al. Rheology of culture broths and exopolysaccharide of cyanospira capsulata at

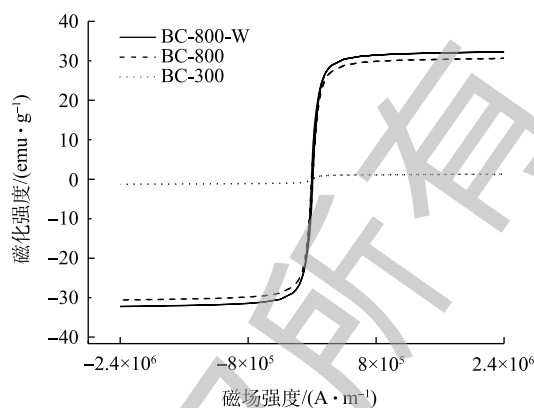


图 5 磁性生物炭的磁滞回线

Fig. 5 Magnetic hysteresis loop of magnetic biochar

- different stages of growth[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1992, 17(1): 1-10.
- [7] 杜昕睿, 刘传畅, 刘跃岭, 等. 絮凝剂对藻类后续厌氧消化过程的影响[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(9): 17-19.
- [8] LAMA S, MUYLEAERT K, KARKI T, et al. Flocculation properties of several microalgae and a cyanobacterium species during ferric chloride, chitosan and alkaline flocculation[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220(17): 464-470.
- [9] STRAUSS K. Process for reducing the water content of lignite: AU1791197[P]. 1997-08-28.
- [10] OLIVEIRA L C A, PEREIRA E, GUIMARAES I R, et al. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(3): 87-94.
- [11] JUANG R S, YEI Y C, LIAO C S, et al. Synthesis of magnetic Fe₃O₄/activated carbon nanocomposites with high surface area as recoverable adsorbents[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 18(46): 51-60.
- [12] SON E B, POO K M, CHANG J S, et al. Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macroalgal biomass[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615(17): 161-168.
- [13] ZHOU X H, ZHOU J J, LIU Y C, et al. Preparation of magnetic biochar derived from cyclosorus interruptus for the removal of phenolic compounds: Characterization and mechanism[J]. *Separation Science & Technology*, 2018, 53(9): 1-12.
- [14] ZHANG M, GAO B, VARNOOSFADERANI S, et al. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130(11): 457-462.
- [15] ZHANG Z S, WANG X J, WANG Y, et al. Pb(II) removal from water using Fe-coated bamboo charcoal with the assistance of microwaves[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(5): 1044-1053.
- [16] 中华人民共和国住建部, 中国国家标准化管理委员会. 城市污水处理厂污泥检测方法: CJ/T 221-2005[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤质颗粒生物炭试验方法 碘吸附值的测定: GB/T 7702.7-2008[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [18] 余甜甜. 高压均质和热滤脱水联合促进蓝藻减量化试验研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
- [19] CHAPUIS P R, AUBERTIN M. On the use of the Kozeny-Carman equation to predict the hydraulic conductivity of soils[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2003, 40(3): 616-628.
- [20] 刘宇, 周辉, 于鹏, 等. 磁性炭基吸附剂的制备及其吸附与再生性能研究[J]. *工业水处理*, 2015, 35(1): 48-51.
- [21] 史宸菲, 李雨濛, 冯瑞杰, 等. 蓝藻生物炭的制备及对过硫酸盐的活化效能[J]. *生态与农村环境学报*, 2017, 33(12): 1140-1145.
- [22] 金永龙, 徐南平. 固体碳直接还原反应的优化[J]. *烧结球团*, 1996, 21(6): 31-35.
- [23] 李黎, 马力. Fe₃O₄磁性微粒的制备及表征[J]. *中国组织工程研究*, 2011, 15(34): 6385-6387.
- [24] 程伟凤, 李慧, 杨艳琴, 等. 城市污泥厌氧发酵残渣热解制备生物炭及其氮磷吸附研究[J]. *化工学报*, 2015, 67(4): 1541-1548.
- [25] MA X J, YANG H M, YU L L, et al. Preparation, surface and pore structure of high surface area activated carbon fibers from bamboo by steam activation[J]. *Materials*, 2014, 7(6): 4431-4441.
- [26] TRISTAN P, LJILIANA P. FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation[J]. *Diamond & Related Materials*, 2018, 89(22): 457-468.

- [27] 欧阳文璟, 王磊, 吴林沛, 等. 磁性碳纳米复合材料的制备及其吸附性能研究[J]. *化工管理*, 2018, 27(33): 194-196.
- [28] YANG J P, ZHAO Y C, MA S M, et al. Mercury removal by magnetic biochar derived from simultaneous activation and magnetization of sawdust[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(10): 12040-12047.
- [29] 符剑刚, 贾阳, 李政, 等. 磁性生物炭负载Mg-Fe水滑石的制备及其吸附水中Cd(II)和Ni(II)的性能[J]. *化工环保*, 2019, 39(5): 574-580.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅, 张利田)

Pilot-scale process of magnetic biochar preparation by deeply dewatered *Cyanobacteria* sludge with coupled thermal pressure filtration

YE Yuan¹, YANG Wenjie¹, ZHENG Zhiyong¹, LIU He^{1,*}, LIU Hongbo¹, ZHANG Yan¹, ZHANG Fuxin², YAN Wei², LI Feng²

1. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

2. Zhejiang Qingfengyuan Environmental Protection Technology Co. Ltd., Huzhou 313009, China

*Corresponding author, E-mail: liuhe@jiangnan.edu.cn

Abstract In order to solve the difficult problems of deep dehydration and blocked access to resources of *Cyanobacteria* sludge with high organic content, a pilot-scale process of magnetic biochar preparation by deeply dewatered *Cyanobacteria* sludge with coupled thermal pressure filtration was constructed. Through the determination of water content and volume reduction rate, the effect of thermal pressure filtration was studied. At the same time, the magnetic biochar was characterized by measuring the iodine adsorption value, specific surface area, saturation magnetization and SEM observation. The results showed that after thermal pressure filtration, the water content in the *Cyanobacteria* cake decreased to 65.3%, the corresponding volume reduction rate reached 71.3% and about 70% of the iron element was maintained in the *Cyanobacteria* cake. Densely aligned micropores ($\varphi=1.5 \mu\text{m}$) and ferromagnetic substance were observed on the surface of the magnetic biochar. The magnetic biochar had an iodine adsorption value of $391 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, a specific surface area of $165 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, and a saturation magnetization of $32 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$. Iron salt, as the interconnecting substance of the process, played the thermal flocculation role in thermal pressure filtration for hot dehydration, and the catalysis and magnetization roles in the magnetic biochar preparation. Pilot-scale process of magnetic biochar preparation by coupled thermal pressure filtration treated *Cyanobacteria* sludge would help to realize deep dehydration and resource utilization of *Cyanobacteria* sludge.

Keywords *Cyanobacteria* sludge; thermal pressure filtration; carbonization; magnetic biochar; biomass resource utilization; coupled process