

不同热解终温和保留时间下污泥生物质炭 孔隙结构特征

汤斯奇 王经臣 Jaehac Ko[†]

深圳聚硅酸盐复合环保材料工程实验室, 北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 深圳 518055;

[†]通信作者, E-mail: jaehacko@pkusz.edu.cn

摘要 通过低温(77 K)氮气吸附/脱附等温实验, 结合分形维数的概念, 分析生活污水污泥在不同热解终温和保留时间下经热解获得的生物质炭孔隙结构变化特征。实验结果表明, 随着热解终温的提高, 污泥生物质炭BET的比表面积呈先升高后降低的趋势, 在600°C时达到最大, 为92.3 m²/g。在低温(不超过500°C)下, 污泥生物质炭中的孔以介孔为主, 无微孔出现; 在高温(超过500°C)下, 则以微孔和介孔为主。随热解终温的升高, 孔的形状由狭缝型向开放性和平行板式转变, 保留时间的延长不改变孔的形状, 但改变孔的容积。污泥生物质炭表面分形维数随热解终温升高呈增大趋势; 而保留时间的延长, 在中高温(600~700°C)下使污泥生物质炭表面分形维数降低, 高温(超过700°C)下又使其提高。

关键词 生活污水污泥; 热解; 温度; 保留时间; 生物质炭; 孔隙结构

中图分类号 X705

Pore Structure Characteristics of Sludge Biochars during Pyrolysis with Various Pyrolysis Temperatures and Holding Times

TANG Siqu, WANG Jingchen, Jaehac Ko[†]

Shenzhen Engineering Laboratory for Eco-efficient Polysilicate Materials, School of Environment and Energy, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055; [†] Corresponding author, E-mail: jaehacko@pkusz.edu.cn

Abstract Municipal sewage sludge was pyrolyzed, under various pyrolysis temperatures and holding times, to investigate the pore structure characteristics of the sludge-based biochars obtained. The pore structure of the obtained sludge biochars was measured by the N₂ adsorption/desorption at 77 K. The concept of fractal dimension was introduced to determine the pore surface roughness. Experimental results showed that the BET surface area of the sludge biochars increased with pyrolysis temperature increasing, achieving the maximum (i.e. 92.3 m²/g) at 600°C; the further increase of pyrolysis temperature decreased it. When pyrolysis temperature was less than 500°C, mesopores were dominant on the obtained biochars and micropores were not observed; over 500°C, the main pore species were micropores and mesopores. The shape of pores on the sludge biochars differed as pyrolysis temperature increased, varying from silt-shaped pattern to thorough and plate-like patterns. The increase of holding time little altered the pores' shape but did the pore volume. The pore surface fractal dimensions of the obtained biochars intended to increase with pyrolysis temperature, whereas the prolonging of holding time decreased it at 600–700°C and augmented it over 700°C.

Key words municipal sewage sludge; pyrolysis; temperature; holding time; biochar; pore structure

生活污水污泥是城市生活污水经微生物法处理后的“副产物”，其产生量随污水排放量和处理量的增大而快速增加。据统计，截至 2014 年，我国污水处理量为 401.6 亿立方米，产生的脱水干污泥达到 3234.3 万吨(含水率为 78%)^[1]。脱水后的污泥呈饼状，流动性差，但内含的大量可降解有机质、重金属、残留微生物菌体和病毒等^[2]使其可堆放停留时间短，需要尽快外运并处置。传统的污泥处置方式(如填埋、焚烧和土地利用等)因其潜在的二次环境污染风险，受到很大限制^[3-4]。将污泥在无氧或缺氧、高温环境下进行热解，既能达到污泥处置“减量化、无害化”的要求，也能满足资源化利用的目的^[5-8]。热解过程产生的生物质炭、合成气和油，经过适当的加工，可作为燃料和化工原料^[6]。因此，污泥热解技术有望为污泥处置问题提供有效的解决办法。

污泥中丰富的有机质，使其具备热解制备生物质炭的潜力。与污泥直接进行土地利用相比，热解制备的生物质炭在施入土壤后，不仅可以提高土壤肥力^[9]，改善土壤微生物群落结构^[10]，而且可以降低污泥中原有重金属的浸出性^[11]，并起到固碳作用^[12]。由于热解过程的发生和延续都是在污泥基体上进行的，其表面孔隙结构特征会影响污泥组分分解及其分解产物在孔道内的迁移与传输^[13-15]，进而影响制备的生物质炭的理化性质^[16]。污泥热解后残留的生物质炭，还可以作为新型活性炭用来吸附 H₂S、有机污染物和重金属等^[5,8]。这些污染物的吸附效果与机理取决于制备的生物质炭表面孔隙结构特征。生物质炭孔隙结构为吸附质与吸附剂的相互作用和物质的迁移传输提供通道，孔隙结构是伴随热解温度升高、挥发分逐渐析出而发展的，表现为既有新孔生成，也有旧孔坍塌或闭合^[14,17]。此外，孔隙结构的变化会对生物质炭基体的比热容产生影响^[18]，进而影响热解体系的能耗和效率。

温度是对污泥热解过程及热解产物性质影响最显著的因素^[7]。在达到热解终温后，由于污泥中有机质分解反应的进行及其产物在孔内的迁移与传输都需要时间^[19]，考察保留时间对制备的生物质炭孔隙结构的影响也很有必要。现有研究中，涉及污泥生物质炭孔隙结构随温度和保留时间变化的规律的报道比较少见。因此，本文在不同热解终温和保留时间条件下对污泥进行热解，对获得的污泥生物质炭进行低温(77 K)氮气物理吸附实验，通过分析其

吸附/脱附等温线特征，并结合分形维数概念，研究污泥生物质炭孔隙结构变化规律，为进一步认识污泥热解过程及其机理提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验用污泥取自深圳市某生活污水处理厂产出的脱水污泥，其工业分析和无机灰分组成分析结果见表 1。

表 1 污泥工业组成分析和无机灰分组成分析

Table 1 Approximate analysis and ash composition analysis for sludge sample used

工业组成/%		灰分组成 ^b /%					
水分	78.0	Al ₂ O ₃	11.3	K ₂ O	0.8	CuO	0.01
灰分 ^b	33.7	SiO ₂	9.6	TiO ₂	0.2	Cr ₂ O ₃	0.01
挥发分 ^b	55.8	P ₂ O ₅	5.3	SO ₃	0.2	PbO	0.004
固定碳 ^{b,c}	10.5	Fe ₂ O ₃	2.6	ZnO	0.2		
		CaO	1.9	MnO	0.03		

注: a, 收到基; b, 干基; c, 由差值求得(固定碳=100% - 挥发分 - 灰分)。

1.2 热解实验

污泥热解设备为水平式管式炉，具有程序升温功能。热解参数设置：热解终温为 300, 500, 600, 700, 900℃，达到热解终温的保留时间为 0, 30, 60 分钟，升温速率为 10℃/min。每个热解实验组污泥用量为 10 g，称量后放入刚玉坩埚，送至石英管式炉管高温区。热解开始前，以流量 1000 mL/min 通入高纯氮气 20 分钟，排尽热解体系中残留的空气；热解程序启动后，氮气流量调为 650 mL/min，炉体从室温加热至热解终温；热解程序结束后，继续通入氮气，直至石英管冷却至室温。取出坩埚，回收得到的生物质炭并保存备用。

1.3 分析方法

利用 Micromeritics 公司的快速表面积和孔隙分析仪(ASAP2460, US)，对制备的污泥生物质炭进行低温(77 K)氮气吸附/脱附实验。吸附开始前，在 100℃ 下对样品进行脱气，待脱气相对压力达到 10⁻⁶ 时结束脱气，并开始吸附实验。对获得的吸附等温线，采用 BET 二常数方程求得样品的比表面积，微孔比表面积则根据 Dubinin-Asthakov 模型^[20]求得。利用非定域密度函数理论(non-local density function theory, NLDFT)^[20]进行样品的孔径分布分析。由 Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 方程^[21]，利用低温氮气吸附等温线的吸附支，求得污泥生物质炭表面分形维数。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线形态分析

不同热解温度(300, 500, 600, 700, 900℃)和保留时间(0, 30, 60 分钟)下得到的污泥生物质炭的低温氮气吸附/脱附等温线如图 1 所示。不同热解温度和保留时间下, 得到的污泥生物质炭的吸附等温线形状相似, 不同之处是对液氮的吸附量。这表明不同热解条件下, 获得的生物质炭具有不同的孔隙结构和表面。根据 IUPAC 的分类标准^[22], 300℃ 下

获得的生物质炭和 700℃, 60 分钟下获得的生物质炭的吸附等温线类型为 III 型, 其他条件下获得的生物质炭的吸附等温线类型则为 II 型, 说明后者生物质炭固体与液氮分子之间相互作用力较前者强。同时, 在较低相对压力下, 具有 II 型吸附等温线的生物质炭对液氮吸附迅速, 吸附量大, 预示微孔的存在。两种吸附等温线都在相对压力较大处对液氮的吸附量快速增加, 表明所测试的生物质炭中存在介孔和大孔。

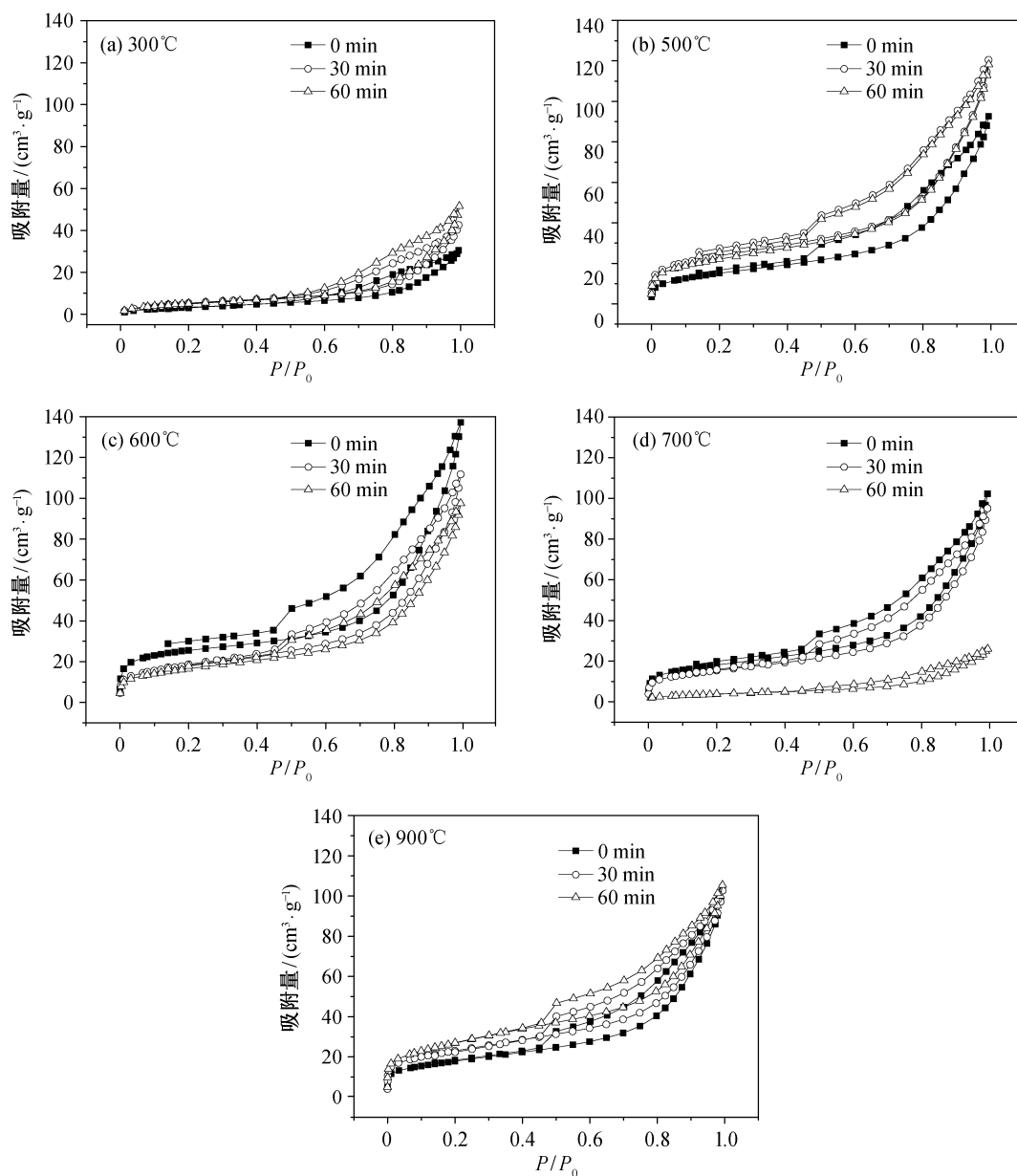


图 1 不同热解终温和保留时间下污泥生物质炭低温氮气吸附/脱附等温线

Fig. 1 N_2 adsorption/desorption isotherms for the sludge chars produced at different pyrolysis temperatures and holding times

滞回环出现在所有获得的污泥生物质炭吸附等温线上,表明液氮在吸附过程中发生凝聚时与在脱附过程中发生解凝时的相对压力不同,进而说明生物质炭上孔的形状和大小复杂,为非均质分布。根据滞回环的类型,可以定性地判断吸附剂材料上孔的形状。对比 IUPAC 的划分标准^[22],本实验中生物质炭吸附等温线的滞回环类型从 300℃ 下的 H4 型向高于 300℃ 下的 H3 型转变,说明生物质炭中的孔由狭缝型孔转变为开放型和平板式孔,保留时间的延长(除 700℃,60 分钟下的以外)并未改变滞回环类型。这说明热解终温对生物质炭中孔隙结构骨架的形成和孔的形状起到主导作用,保温时间则影响孔的大小和数量。我们还发现,所有滞回环都在相对压力约 0.45 处闭合。根据 Kelvin 方程^[20],计算得到发生吸附凝聚的最大孔半径为 1.2 nm,说明在此相对压力以下,生物质炭中微孔区域被填满且少量介孔发生单分子层吸附。由于一端封闭不透气性孔发生凝聚和蒸发时的相对压力相等^[23],对脱附支无贡献,因此本实验条件下制备的生物质炭中还存在这类孔。

对在热解条件为 700℃,60 分钟下获得的生物质炭,与同温下,保温时间为 0 和 30 分钟获得的生物质炭相比,吸附量急剧下降,滞回环明显缩小,说明在该热解条件下,生物质炭中的孔发生闭合或坍塌,导致液氮无法渗入。污泥工业分析和灰分组成分析结果(表 1)表明,污泥含有一定量的灰分,并且是由各种金属氧化物组成的低温共熔体。低温下,这些灰分不会随着有机物分解而挥发,但当热解终温达到一定高温时,灰分开始软化并至熔融。在保留时间延长的情况下,极有可能堵塞已形成的孔^[24],造成生物质炭中孔的大小和数量降低。据此可知,700℃,60 分钟下生物质炭基体出现熔融现象,形成的孔被灰分堵塞。

2.2 比表面积变化

根据污泥生物质炭吸附等温线,由 BET 二常数方程求得其比表面积,如图 2 所示。可以发现,本研究中的生物质炭 BET 比表面积不超过 100 m²/g,在现有文献中的典型值范围^[24-25]之内。在不保温的情况下,污泥生物质炭比表面积随着热解终温升高而先增大,600℃ 时达到最大值(92.3 m²/g),然后减小并达到稳定。当热解终温不超过 500℃ 时,保留时间延长有助于生物质炭比表面积增大;在热解终温为 600℃ 和 700℃ 时,保留时间延长则降低其

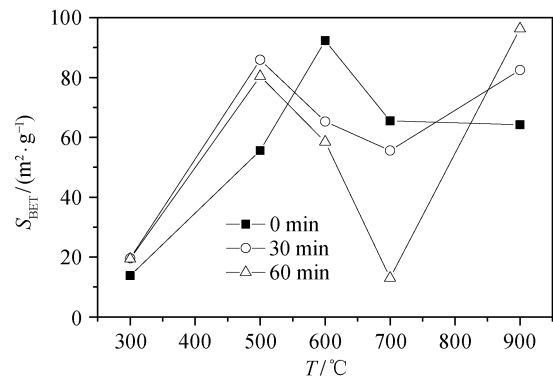


图 2 不同热解终温和保留时间下污泥生物质炭 BET 面积变化

Fig. 2 The BET surface area of the sludge chars produced at different pyrolysis temperatures and holding times

比表面积;热解终温达到 900℃ 时,保留时间延长反而增大其比表面积。这说明在实验热解条件下,污泥脱挥发分与热解产物逸出的速率不同。根据 Barneto 等^[26]的研究,污泥中的挥发分可分为半纤维素、纤维素和木质素。在低于 500℃ 时,半纤维素和纤维素发生分解,木质素仅部分分解^[26-27]。因此,保温时间的延长可以为有机质分解及其产物析出创造条件。当热解温度达到 600℃ 时,污泥中的有机质已分解殆尽(图 3),生物质炭中的孔得到充分发展,此时保温时间的延长使生物质炭基体变软并具有热塑性^[17],这与 Lu 等^[28]等的发现一致。当热解温度升至 700℃ 时,基体热塑性加强,保温时间的增加使已生成的孔被熔融态灰分堵住。热解温度进一步升高至 900℃ 时,生物质炭基体呈熔融态,但因污泥中含有碳酸盐等无机盐类,这类物质在该温度下可分解并产生 CO₂^[29],CO₂ 逸出可使原先被

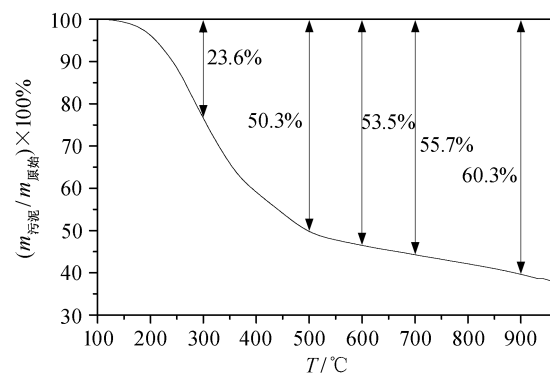


图 3 污泥热重曲线

Fig. 3 Thermogravimetric curve of the initial sludge used

堵的孔重新打开或生成新孔。此时,保留时间的增大使分解产物得以充分逸出,进而促进孔结构的发展。

污泥生物质炭微孔比表面积的变化如图 4 所示。可以发现,其变化规律与生物质炭的 BET 比表面积相似,说明热解终温和保留时间对污泥生物质炭孔隙结构的影响已延至其微孔区域(微孔的大小和数量发生改变),这与图 1 中较低相对压力下生物质炭对液氮吸附量和速率的结果相一致。

2.3 孔径分布特征

图 5 为污泥在不同热解终温和保留时间下经热解后得到的生物质炭孔径分布曲线。本文采用 IUPAC 的标准^[22]划分生物质炭中孔的类别:孔宽小于 2 nm 为微孔,2~50 nm 为介孔,大于 50 nm 为大孔。从图 5 可以发现,随着热解终温的升高,获得的生物质炭中孔的容积发生显著改变,而保留时间的延长对孔容积分布曲线整体趋势的改变甚微,仅改变孔容积的大小(除 700°C,60 分钟下的以外)。孔径分布曲线上峰的出现和增多,表明生物质炭中的孔已得到充分发展且结构趋于复杂。

当热解终温为 300°C 时,无论保留时间短或长,生物质炭中都不存在微孔,这与图 4 中微孔比表面积计算值相吻合;孔径分布曲线在 7.5 nm 处出现峰值,说明生物质炭中主要以介孔为主;延长保留时间,孔容积呈增加趋势,但变化不明显,这主要由于在此温度下物质的分解程度有限。当热解终温达到 500°C 时,孔径分布曲线上峰增多,孔容增大,微孔开始出现,介孔仍是主要的孔;延长保留时间,微孔得以形成和发展,但当保留时间延至 60 分钟

时,小于 10 nm 介孔的孔容有所降低,这是因为热解过程中生成的焦油未能挥发走^[30],进而堵塞了这部分介孔。

热解终温升至 600°C 时,生物质炭上已形成丰富的微孔和介孔。与 500°C 时的生物质炭相比,在 600°C、不保温条件下得到的生物质炭孔径分布曲线上,小于 15 nm 的介孔区域,峰增多,峰值更大(9.1 nm 和 12.4 nm 处),说明生物质炭中介孔区域以较小孔径的介孔为主,这也与该热解条件下生物质炭 BET 比表面积达到最大的结果吻合。然而,随着保留时间的延长,微孔区域可检测到的微孔范围缩小,介孔区域分布曲线上峰值降低,且保留时间越长降低幅度越大,孔容积不断变小,与该热解条件下生物质炭比表面积变化规律相符合。不难发现,在 700°C、不同的保温时间下热解得到的生物质炭,其孔径分布曲线变化规律与 600°C 时相似,但比 600°C 时的孔容积明显下降,且保留时间越长,降低越显著(如当保温时间达到 60 分钟时)。与 600°C 相比,当热解终温达到 900°C,虽然孔容变小,但增大保留时间使微孔区域 1~2 nm 的微孔孔容增大,介孔区域 2~10 nm 的介孔分布曲线上峰值变大,说明在此热解温度下保留时间的延长有利于生物质炭中孔的发展。从以上分析可以得知,在实际工程应用中,从能耗和成本的角度考虑,若想获得比表面积更大的生物质炭,选择的热解条件应该为 600°C、不保温。

2.4 分形特征

利用 FHH 方法求解污泥生物质炭表面分形维数的结果如图 6 所示(不保温的情况下),图中相关系数 R^2 都在 0.99 以上,拟合结果均令人满意。类似地,重复该拟合过程,可以得到保留时间分别为 30 分钟和 60 分钟的生物质炭表面分形维数。分形维数越大,表明孔隙表面越粗糙。不同热解终温和保留时间下,污泥生物质炭的表面分形维数变化如图 7 所示。可以发现,在不保温情况下,随着热解温度升高,污泥生物质炭表面分形维数整体上呈升高趋势,即表面越来越粗糙。600°C 时生物质炭表面分形维数降低,可能是在该热解温度下,污泥中有机质已基本分解完,孔隙结构稳定,孔隙表面趋于光滑。

保留时间对污泥生物质炭表面分形维数的影响与热解终温相关。热解终温低于 500°C 时,表面分形维数呈增大趋势。这主要因为污泥中有机质正在

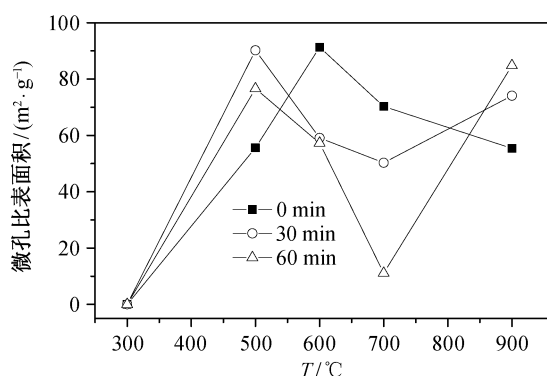


图 4 不同热解终温和保留时间下污泥生物质炭微孔比表面积变化

Fig. 4 The micropore surface area of the sludge chars produced at various pyrolysis temperatures and holding times

发生分解(图 3), 随着温度升高, 分解程度增大, 此时保留时间的延长使热解产物能够充分逸出, 进而促进孔的发展。与此同时, 分解产生的焦油类物质也在增多, 其中未能挥发的部分停留在生物质炭上, 若保留时间过长, 有可能堵塞生物质炭上的孔。因此, 在保温时间达到 60 分钟时, 表面分形维数呈下降趋势。当热解终温达到 600°C 时, 因污泥中有机质已挥发殆尽(图 3), 且生成的焦油能离开生物质炭表面, 保留时间的长短对生物质炭表面的改变甚

微; 同时, 基体热塑性较弱, 对孔隙表面的改变不大, 分形维数变化甚微。热解终温升至 700°C 时, 生物质炭基体热塑性增强, 随着保留时间增加, 已有的孔被堵的可能性增大, 因而分形维数开始降低。热解终温达到 900°C 时, 基体开始呈熔融态, 污泥灰分中的碳酸盐、硅酸盐等无机盐类发生分解, 分解产生的 CO_2 气体逸出, 此时保留时间延长有利于生物质炭中已有孔的孔容变大(图 5(e)), 生物质炭表面粗糙程度提高, 即分形维数增大。

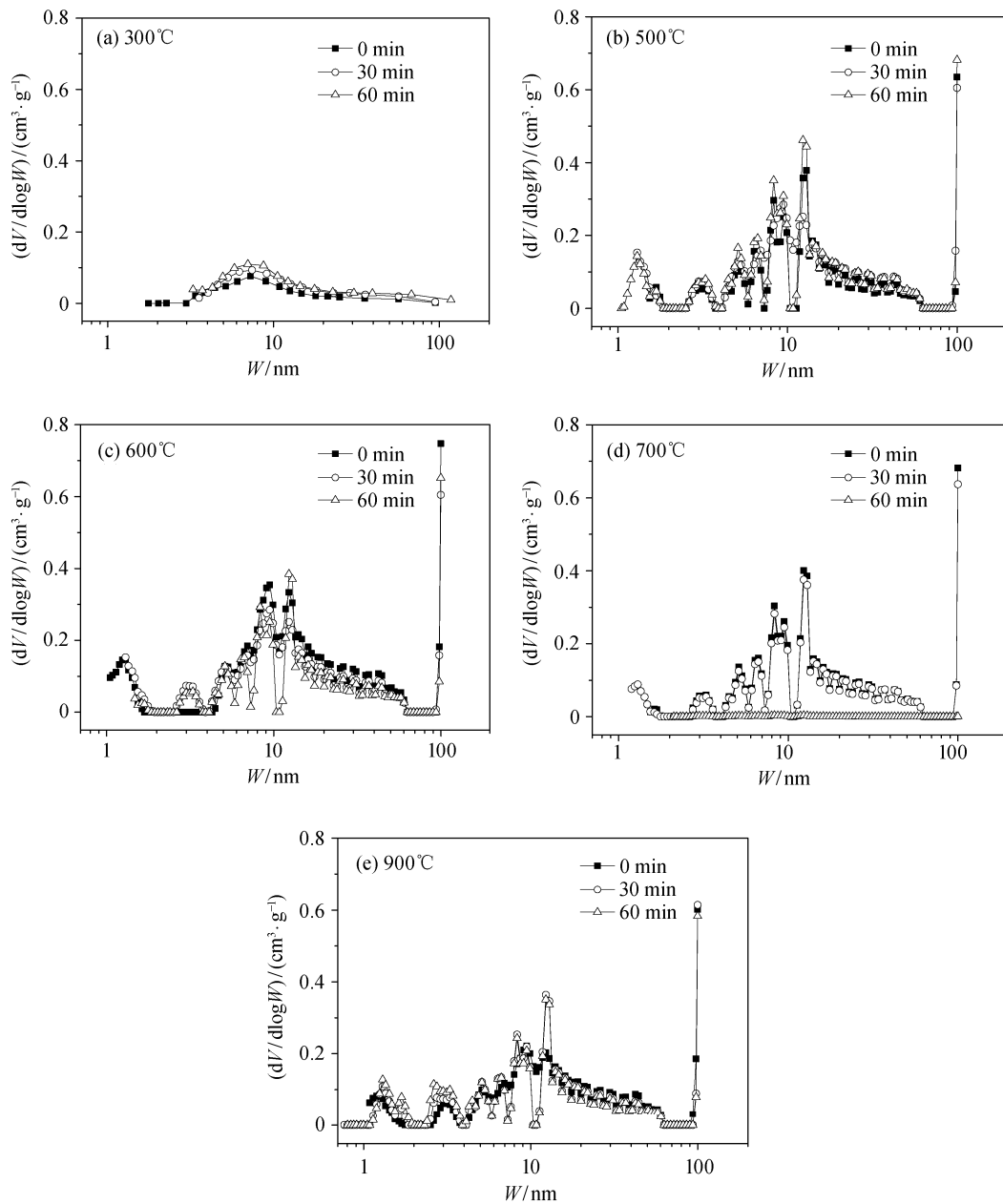


图 5 不同热解终温和保留时间下污泥生物质炭孔径分布

Fig. 5 Pore size distributions of the sludge chars produced at different pyrolysis temperatures and holding times

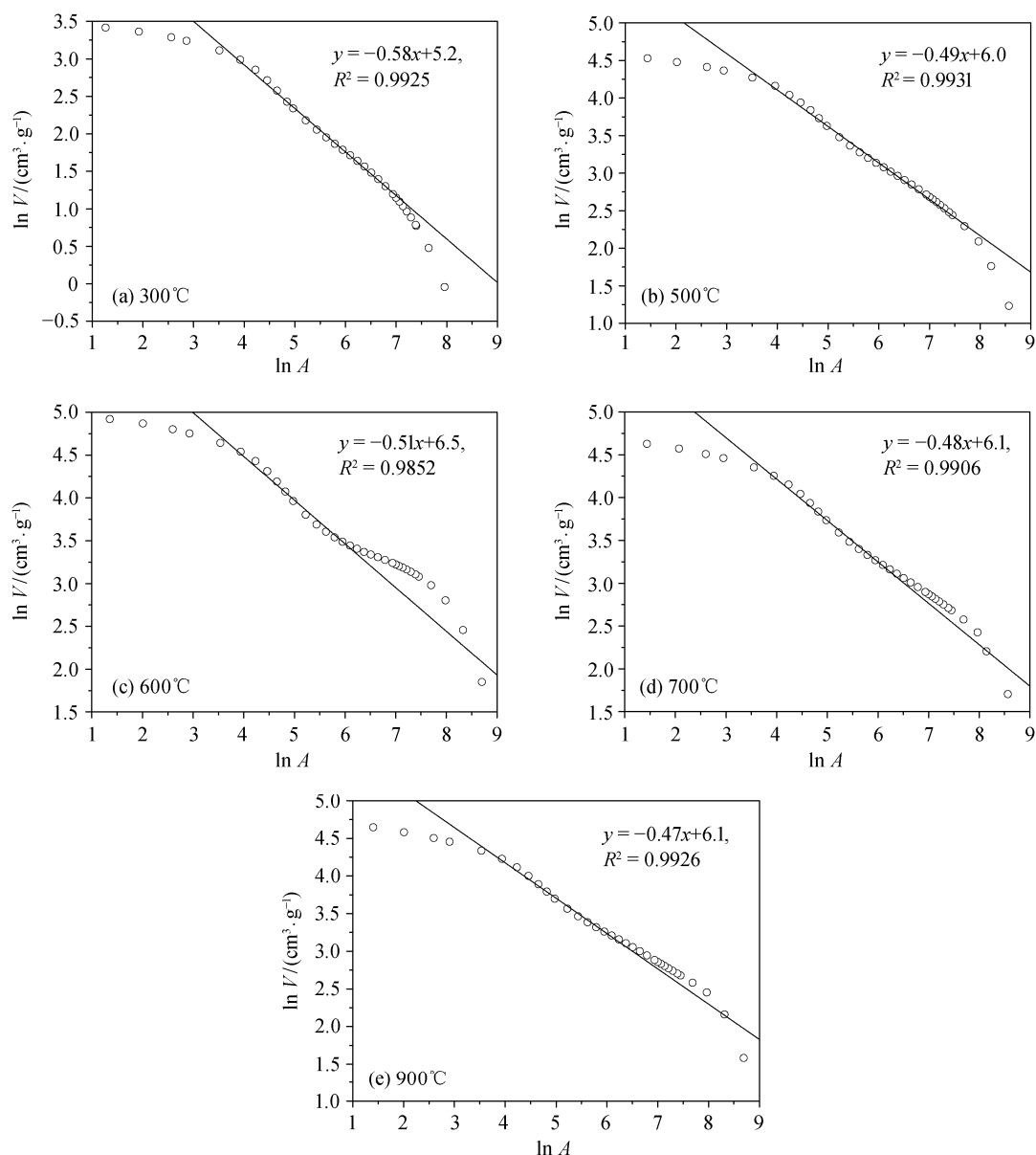


图 6 不同热解终温下污泥生物质炭的 FHH 求解结果(不保温)

Fig. 6 FHH plots of the sludge chars produced at different pyrolysis temperatures (without holding)

3 结论

本文采用低温(77 K)氮气附/脱附等温线法,表征了生活污水污泥在不同热解终温(300, 500, 600, 700, 900°C)和保留时间(0, 30, 60 分钟)下经热解后得到的生物质炭孔隙结构,并利用分形理论,对生物质炭表面粗糙程度的变化进行分析,得到以下结论。

1) 随着热解终温的升高和保留时间的延长,污泥中挥发分析出,生物质炭中的孔得以发展。在

600°C、不保温和 900°C、保温 60 分钟的情况下,污泥生物质炭 BET 比表面积达到相对的最大值,分别为 92.3 和 96.3 m²/g。从能耗和成本考虑,欲获得比表面积大的生物质炭,热解条件应该选择前者。

2) 在较低的热解终温(不超过 500°C)下,生物质炭中孔的类型以介孔为主,其中包含一端封闭的不透气性孔和狭缝型孔;在较高的热解终温下(超过 500°C),生物质炭中的孔以微孔和介孔为主,其中包含开放性孔、一端封闭的不透气性孔和平行板式

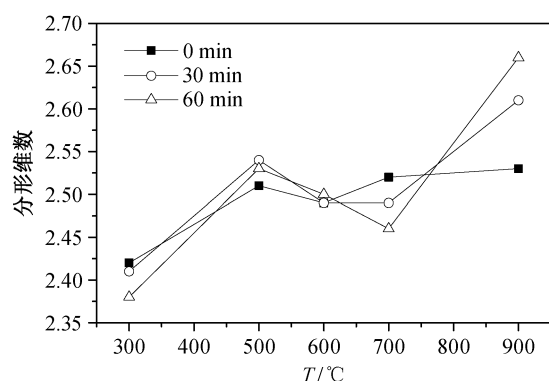


图7 不同热解终温和保留时间下污泥生物质炭表面分形维数变化

Fig. 7 Surface fractal dimension of the sludge chars produced at different pyrolysis temperatures and holding times

孔。保留时间的增加不改变孔的形状,但改变孔容。

3) 保留时间对污泥生物质炭表面粗糙程度的影响与热解终温相关。在较低温(不超过 500°C)下,保留时间的延长可增大生物质炭表面的粗糙程度;在中高温(600~700°C)下则会使孔隙表面趋于光滑;而在高温(超过 700°C)下,增加保留时间又提高其表面粗糙度。

参考文献

- [1] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 中国城市建设统计年鉴. 2014
- [2] Fytili D, Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods — a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(1): 116–140
- [3] Yang G, Zhang G, Wang H. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China. *Water Research*, 2015, 78: 60–73
- [4] Werther J, Ogada T. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1999, 25(1): 55–116
- [5] Hadi P, Xu M, Ning C, et al. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 895–906
- [6] Bridle T R, Pritchard D. Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis. *Water Science and Technology*, 2004, 50(9): 169–175
- [7] Fonts I, Gea G, Azuara M, et al. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 2781–2805
- [8] Smith K M, Fowler G D, Pullket S, et al. Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, 2009, 43(10): 2569–2594
- [9] Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, 2009, 327(1): 235–246
- [10] Lehmann J, Rillig MC, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota — a review. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(9): 1812–1836
- [11] Méndez A, Gómez A, Paz-Ferreiro J, et al. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere*, 2012, 89(11): 1354–1359
- [12] Méndez A, Tarquis A M, Saa-Requejo A, et al. Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge biochar priming effect in a loamy soil. *Chemosphere*, 2013, 93(4): 668–676
- [13] 陈汉平, 邵敬爱, 杨海平, 等. 一种生物污泥热解半焦孔隙结构特性. *中国电机工程学报*, 2008, 28(26): 82–86
- [14] Simons G A. Coal pyrolysis I. Pore evolution theory. *Combustion and Flame*, 1983, 53: 83–92
- [15] Simons G A. Coal pyrolysis II. Species transport theory. *Combustion and Flame*, 1984, 55(2): 181–194
- [16] Agrafioti E, Bouras G, Kalderis D, et al. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 101: 72–78
- [17] 王贤华, 鞠付栋, 陈汉平, 等. 污泥热解过程中焦的表面孔隙结构分形生长. *燃料化学学报*, 2010, 38(3): 374–379
- [18] 张佳丽, 湛伦建, 张如意. 煤焦分形维数及其对比热容的影响研究. *燃料化学学报*, 2005, 33(3): 359–362
- [19] Raveendran K, Ganesh A. Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. *Fuel*, 1998, 77(7): 769–781
- [20] Lowell S, Shields J E, Thomas M A, et al. Charac-

- terization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. New York: Springer Science & Business Media, 2004
- [21] Sahouli B, Blacher S, Brouers F. Fractal surface analysis by using nitrogen adsorption data: the case of the capillary condensation regime. *Langmuir*, 1996, 12(11): 2872–2874
- [22] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603–619
- [23] 陈萍, 唐修义. 低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究. *煤炭学报*, 2001, 26(5): 552–556
- [24] Zielińska A, Oleszczuk P, Charnas B, et al. Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 112: 201–213
- [25] Xu X, Cao X, Zhao L, et al. Comparison of sewage sludge- and pig manure-derived biochars for hydrogen sulfide removal. *Chemosphere*, 2014, 111: 296–303
- [26] Barneto A G, Carmona J A, Alfonso J E M, et al. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 86(1): 108–114
- [27] Thipkhunthod P, Meeyoo V, Rangsunvigit P, et al. Describing sewage sludge pyrolysis kinetics by a combination of biomass fractions decomposition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 79: 78–85
- [28] Lu G Q, Low J C F, Liu C Y, et al. Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel*, 1995, 74(3): 344–348
- [29] Karayildirim T, Yanik J, Yuksel M, et al. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. *Fuel*, 2006, 85: 1498–1508
- [30] Fonts I, Azuara M, Gea G, et al. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85: 184–191