



王 君, 陈 娴, 桂 丕, 等. 污泥炭化温度和时间对重金属形态及作物累积的影响[J]. 华南农业大学学报, 2015, 36(5): 54-60.

# 污泥炭化温度和时间对重金属形态及作物累积的影响

王 君, 陈 娴, 桂 丕, 汪立梅, 钟秀娟, 毛小云

(华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642)

**摘要:**【目的】降低污泥土地利用的重金属环境风险.【方法】采用不同炭化温度和时间研究污泥炭化产物重金属含量和形态,并结合盆栽玉米试验研究不同污泥炭化产物对玉米植株生长和重金属吸收的影响.【结果和结论】炭化温度是影响炭化产物重金属含量和形态的主因子,随着温度的升高,炭化产物重金属总量升高,Cu、Zn、Pb、Ni 在 350~500 °C 时增幅最大,而 Cd 和 Cr 在 200 °C 时增幅最大;炭化产物中环境风险较大的可交换态和碳酸盐结合态重金属比例随温度的增加显著降低,但含量并非温度越高越低,炭化温度 350 °C 对重金属 Cu、Zn、Cd、Ni 的钝化最佳,而对于含 Pb 毒性大的污泥则需采用 500 °C 的炭化温度;盆栽试验结果表明,施用炭化污泥对玉米生长有显著促进作用,在等量施用条件下,炭化温度越高、炭化时间越长的产物促生效应越明显;与施用原污泥相比,施用经适宜的炭化时间和温度处理的炭化污泥能显著降低玉米植株体内重金属的累积量,降低重金属进入食物链的风险.

**关键词:**污泥;炭化;温度;时间;重金属形态;生物积累

中图分类号:S141.6;S216

文献标志码:A

文章编号:1001-411X(2015)05-0054-07

## Effects of pyrolysis temperature and time on the speciation and bioaccumulation of heavy metals derived from sludge

WANG Jun, CHEN Xian, GUI Pi, WANG Limei, ZHONG Xiujuan, MAO Xiaoyun

(College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:**【Objective】To reduce the environmental risk of heavy metals in land utilization of sewage sludge.【Method】The speciation and concentration of heavy metals were investigated in a batch system by considering the effects of various parameters including carbonizing temperature and time. A pot experiment was conducted to investigate effects of different sludge biochar on the growth and heavy metal accumulation of maize plant.【Result and conclusion】The pyrolysis temperature was a key factor to affect the speciation and concentration of heavy metals in biochar. Increasing pyrolysis temperature might cause the increase of the total metal contents in biochar. There were the highest increases in the concentrations of Cu, Zn, Pb and Ni at 350–500 °C, while Cd and Cr at 200 °C; The ratio of exchangeable and carbonate-bound heavy metals in carbonized products, which had high environmental risk, significantly reduced when increasing pyrolysis temperature, but the concentration was independent. The optimal pyrolysis temperature was 350 °C for passivating Cu, Zn, Cd and Ni, but 500 °C for passivating Pb. The pot experiment results exhibited that application of pyrolytic sludge significantly promoted maize plant growth. The higher pyrolysis temperature and longer time under a certain condition, the more significant the effect was. Compared to raw sludge, appropriate carbonized sludge can significantly reduce accumulation of heavy metals of maize plant, which reduces the risk of heavy metals into the food chain.

收稿日期:2014-09-21 优先出版时间:2015-07-27

优先出版网址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/44.1110.s.20150727.1455.024.html>

作者简介:王 君(1990—),女,硕士研究生,E-mail:731412671@qq.com;通信作者:毛小云(1972—),男,副教授,博士,E-mail:xymao@scau.edu.cn

基金项目:广东省-教育部产学研结合项目(2011B090400358);广州市科技计划项目(2011Y5-00008)

<http://xuebao.scau.edu.cn>

**Key words:** sludge; carbonization; temperature; time; heavy metal speciation; bioaccumulation

随着城镇化的加速和城镇污水处理率的提高,我国城镇污水处理量从2007年的240.6亿 $\text{m}^3$ 增加到2012年的422.8亿 $\text{m}^3$ ,5年增加了75.73%<sup>[1-2]</sup>.根据《“十二五”全国城镇污水处理及再生利用设施建设规划》,2015年我国城镇污水处理能力将达到759.4亿 $\text{m}^3$ ,按目前82.5%的平均运行负荷<sup>[2]</sup>和占污水体积0.02%的污泥产生量计算<sup>[3]</sup>,污泥年产量将达到1253万t.受长期“重水轻泥”思想以及处理技术和资金短缺等影响,城镇污泥妥善处置率很低,2010年污泥无害化处理率尚不到25%<sup>[4]</sup>,已成为我国土壤和水环境中一个新的环境污染源<sup>[5]</sup>,研发污泥无害化和资源化处理新技术,对促进污水处理事业持续健康发展和预防二次污染意义重大.

污泥炭化技术作为污泥无害化和资源化的新手段,近年来受到广泛关注<sup>[6-8]</sup>.污泥炭化工艺是在高温和无氧条件下使污泥实现无害化和减量化的同时产物可用作活性炭吸附剂<sup>[9-10]</sup>、或污泥生物质炭以实现资源化利用<sup>[11-12]</sup>.尽管在炭化工艺上类似于生物质炭,但由于城镇污泥存在含量不等的有害物质(主要是重金属),炭化产物资源化利用的环境风险——特别是重金属的含量和形态对环境的潜在风险备受关注<sup>[13]</sup>.现有研究表明,污泥单独炭化或与生物质材料共同炭化均可显著降低重金属的有效性<sup>[14-16]</sup>,促使可交换态和碳酸盐结合态重金属向硫化物结合态和残渣态转化<sup>[17-18]</sup>,降低污泥中重金属的环境风险.然而,污泥炭化均不同程度地增加炭化产物的重金属含量,炭化产率越低,浓缩作用使炭化产物重金属含量越高.在生物质炭的制备工艺中,较低的裂解温度和较长的裂解时间可获得较高的炭化产率<sup>[19]</sup>,对污泥而言,降低炭化温度和延长炭化时间不仅可望获得较多的资源化产物而且可降低重金属含量,提高利用余热实现炭化的可能性从而降低处理成本.本文研究了不同炭化温度和时间对污泥炭化产物重金属形态及含量的影响,在南方酸性红壤上通过玉米盆栽试验,研究不同炭化污泥对玉米生长和重金属吸收的影响,为污泥炭化和资源化利用提供科学依据和技术支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

供试污泥(RS):采自广州市某污水处理厂,其主要理化性质如下:含水率( $w$ )79.6%,有机质、全氮、全磷和全钾( $w$ )分别为48.9%、3.64%、4.90%和

1.17%,总Cu 269  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总Zn 868  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总Pb 96.8  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总Cd 3.81  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总Cr 96.9  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总Ni 51.3  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,未检验出As和Hg.将取回的污泥自然风干2d,然后将经初步脱水的污泥放入烘箱,60℃烘干至恒质量,磨碎过40目筛,备用.

供试土壤:采自广州市五山镇花岗岩发育的旱地赤红壤,土壤pH 5.23,有机质6.18  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,碱解氮、有效磷( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、速效钾(K)分别为22.9、11.5和50.9  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,总Cu 14.9  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总Zn 68.1  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总Pb 36.8  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总Cd 0.50  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总Cr 20.9  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、总Ni 14.9  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

供试作物:玉米 *Zea mays* L.,品种为华农大2008糯玉米.

### 1.2 炭化污泥制备

污泥炭化采用限氧升温炭化法<sup>[20-21]</sup>.具体步骤:称取一定量的过筛污泥于30 mL瓷坩埚中,压实,盖上盖子,将坩埚置于马弗炉中,分别在温度升至200、350、500、650℃后保持1或3h,冷却后取出,得到不同炭化温度、不同炭化时间的炭化污泥样品备用;对照为自然风干污泥(RS);每个处理设3次重复.

### 1.3 盆栽试验

设10个处理,每处理4次重复,每盆装土4.00 kg. CK0为不施污泥对照,CK1施用 $w$ 为0.50%未炭化风干污泥对照;炭化污泥处理分别施用 $w$ 为0.50%炭化污泥.各处理氮、钾、磷肥一致,每盆分别施用1.13 g尿素、0.65 g磷酸二氢铵和0.80 g氯化钾,化学肥料或污泥均作为底肥与土壤均匀混合施用.

玉米于2012年7月17日浸种、7月20日播种,每盆播发芽玉米种子3粒,待出苗3d后每盆留玉米苗2株.玉米生长期用自来水浇灌,45d后收获玉米植株.

### 1.4 测定指标和方法

1.4.1 生物炭产率的测定 对比污泥炭化前后的质量,计算炭化产率<sup>[22]</sup>:生物炭产率 = 炭化产物质量/原料质量  $\times 100\%$ .

1.4.2 植株生物量的测定 收获植物时取其地上部于105℃烘箱中杀青30min,再于70℃烘7d,称质量.

1.4.3 重金属全量的测定 采用国家标准 GB/T 17138-1997<sup>[23]</sup>测定污泥生物炭中的重金属全量,污泥及其炭化产物经 HF-HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 三酸消解后,备

用;植物样品经炭化完全后,放入马弗炉于 550 ℃ 灰化 6 h,取出冷却,用体积比为 1:1 盐酸溶解提取样品、过滤,滤液备用;采用原子吸收分光光度计测定重金属含量。

1.4.4 重金属形态分析的测定 采用 BCR 三步分级提取的方法<sup>[24-25]</sup>提取样品,用原子吸收分光光度计测定样品中重金属含量。

第 1 步)可交换态及碳酸盐结合态:称取炭化后的样品 0.50 g 置于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 20.0 mL 的 0.11 mol · L<sup>-1</sup>醋酸,室温下(25 ℃)振荡 16 h,然后离心 20 min(10 000 r · min<sup>-1</sup>),取上清液储存于 4 ℃ 冰箱内备用;往残渣中加入 16.0 mL 高纯水,振荡 15 min,离心 20 min(10 000 r · min<sup>-1</sup>),倒掉上清液,残渣备用。

第 2 步)铁锰氧化物结合态:往第 1 步的残渣中加入 20.0 mL 当天配制的 0.1 mol · L<sup>-1</sup>的盐酸羟胺(HNO<sub>3</sub> 调节 pH 2),用手振荡试管使残渣全部分散,再按第 1 步方法振荡、离心,取上清液备用,用去离子水洗涤得残渣。

第 3 步)有机物及硫化物结合态:往第 2 步的残渣中缓慢加入 5.00 mL 的 8.8 mol · L<sup>-1</sup>双氧水(HNO<sub>3</sub> 调节 pH 2),用盖子盖住离心管,室温下放置 1 h(间隔 15 min 用手振荡);开盖,85 ℃ 下水浴 1 h,待溶液蒸至近干冷却,再加入 5.00 mL 的 8.8 mol · L<sup>-1</sup>双氧水(HNO<sub>3</sub> 调节 pH 2),重复上述操作;然后加入 25.0 mL 的 1 mol · L<sup>-1</sup>醋酸铵(HNO<sub>3</sub> 调节 pH 2),按第 1 步方法振荡、离心,取上清液备用。

残渣态:重金属含量与其他 3 种形态总和之差。

## 1.5 数据分析

数据处理和统计分析采用 EXCEL2003 和 SAS 8.1 完成。

## 2 结果与分析

### 2.1 温度和时间对污泥炭化产率的影响

从图 1 可以看出,炭化温度是影响炭化产率的主要因素,200 ~ 500 ℃ 随温度升高,炭化产率直线下降,500 ~ 650 ℃ 降低幅度相对较小。污泥的热解分为 3 个阶段<sup>[26]</sup>:水析出阶段(100 ~ 180 ℃)、挥发成分热解阶段(205 ~ 550 ℃)和部分难挥发有机物与无机物的降解阶段(550 ~ 900 ℃)。挥发成分在污泥有机物中占绝大多数,且以脂肪类、蛋白质、糖类等有机物含量较高,各成分的化学键较弱<sup>[27-28]</sup>,因此 200 ~ 500 ℃ 随着温度的升高挥发成分热解损失量大。在相同的炭化温度下,炭化时间越长,污泥生物质炭化物产率越低;炭化时间的影响小于温度的影响。

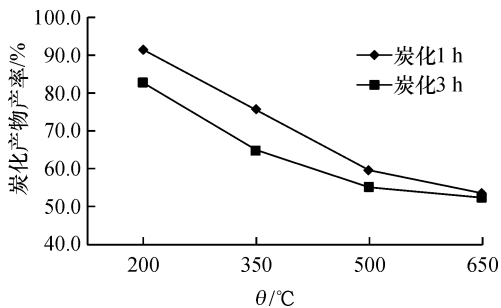


图 1 不同炭化温度和时间下炭化产物产率

Fig. 1 Yield of carbonized product at different temperature and time

### 2.2 炭化温度和时间对炭化污泥重金属含量和形态的影响

2.2.1 炭化温度和时间对炭化污泥重金属含量的影响 从表 1 可看出,炭化污泥中 6 种重金属含量随着炭化温度的增加均不同程度地增加。200 ~ 650 ℃ 的 4 个炭化温度各重金属含量增幅最大的温度段不同:Cu、Zn、Pb、Ni 含量在 350 ~ 500 ℃ 炭化产物中增幅最大,裂解 1 h 的 T5 比 T3 中 Cu、Zn、Pb、Ni 含量分别增加 26.8%、32.0%、26.8%、49.6%,而 Cd 和 Cr 在 200 ℃ 时增幅最大;裂解 1 h 的 T2 中 Cd 和 Cr 含量分别比 RS 增加 42.1%、44.2%;裂解时间为 3 h 的不同温度处理变化规律与裂解 1 h 类似。

在本试验中,重金属含量增幅最大的分别为 Cu 64.3%、Zn 85.2%、Pb 86.8%、Cd 123.0%、Cr 163.2% 和 Ni 67.0%,污泥炭化若采用农用资源化,则需考察原污泥的重金属含量水平是否会因炭化含量提高而超过相应的标准。本试验采用的原污泥中 Zn 含量较高,炭化产物 Zn 的含量超过了国家农用污泥的控制标准(GB4284-84)<sup>[29]</sup>。

2.2.2 污泥及炭化污泥重金属形态随炭化温度和时间的影响 图 2 所示的是炭化时间和温度对污泥 Cu、Zn、Pb、Cd、Cr、Ni 形态分布的影响。从图中可以看出,城市污泥中大多数重金属主要以稳定态(有机结合态和残渣态)存在,其中污泥 Pb、Cr 稳定态所占比例高达 97.8% 和 97.2%,而城市污泥中 Zn、Cd 则主要以铁锰氧化物结合态存在。

炭化可有效降低 6 种重金属可交换态及碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态比例,增加残渣态比例,促使污泥中重金属向无害化形态方向转化。张双全等<sup>[17]</sup>在采用 Cu、Zn、Pb、Cd 的碳酸盐、可溶性盐模拟污泥热解结果显示,这 4 种重金属的碳酸盐或者离子交换态在热解过后均生成相应的硫化物和氧化物,这与本研究中炭化使重金属较活泼的可交换态和铁锰氧化物结合态转变为稳定态结果一致。

表1 炭化温度和时间对炭化污泥重金属全量的影响<sup>1)</sup>

Tab.1 The effect of pyrolysis temperatures and time on the metals of carbonized sludge  $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$

处理编号	炭化温度/℃	炭化时间/h	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
T2	200	1	271 ± 1.7f	900 ± 7.6g	115 ± 5.4e	5.4 ± 0.1e	140 ± 3.3e	53.4 ± 1.7b
T3	350	1	295 ± 11.0e	10 904 ± 7.6e	129 ± 2.5d	6.1 ± 0.2d	144 ± 16.9e	56.3 ± 2.3b
T5	500	1	374 ± 1.3c	1 438 ± 27.8c	164 ± 2.7b	7.1 ± 0.1bc	185 ± 11.0cd	84.2 ± 1.1a
T6	650	1	405 ± 10.0b	1 607 ± 12.5a	181 ± 0.1a	8.5 ± 0.1a	236 ± 3.1ab	85.7 ± 0.2a
P2	200	3	278 ± 0.4ef	953 ± 16.1f	117 ± 0.1de	5.8 ± 0.1de	147 ± 9.2de	59.7 ± 7.3b
P3	350	3	334 ± 1.5d	1 224 ± 7.5d	144 ± 0.2c	6.8 ± 0.1c	150 ± 15.0de	53.5 ± 0.1b
P5	500	3	404 ± 2.0b	1 433 ± 10.3c	166 ± 5.2b	7.6 ± 0.1b	213 ± 13.0bc	57.1 ± 0.1b
P6	650	3	441 ± 6.6a	1 543 ± 20.5b	173 ± 7.8ab	8.3 ± 0.1a	255 ± 5.0a	78.2 ± 1.2a

1)表中数据为3次重复的平均值 ± 标准误,同列数据后凡是有一个相同小写字母者,表示差异不显著(Duncan's法,  $P > 0.05$ ).

炭化温度对污泥重金属 Cu、Zn、Pb 形态分布的影响基本一致,在低温段(200 ~ 500 °C)裂解 1 h 随着温度的增加,重金属可交换态比例降低,残渣态比例增加,污泥在 500 °C 炭化后,Cu、Zn、Pb 可交换态比例较未炭化污泥分别降低 95.3%、64.9% 和 73.9%,残渣态比例分别增加 0.54、2.21 和 1.89 倍.而 Cd、Ni 在 350 ~ 650 °C 裂解 1 h 重金属可交换态比

例随着温度增加反而升高,350 °C 下炭化污泥中 Cd、Ni 可交换态比例降低幅度最大,分别降低 94.2% 和 94.7%.在未炭化风干污泥和炭化污泥中均未检测出 Cr 可交换态,Cd、Ni、Cr 残渣态比例在 350 °C 下增幅最大,分别为 98.5%、76.6% 和 35.1%.同一温度处理下,延长炭化处理时间对污泥重金属形态分布的影响相对较小.

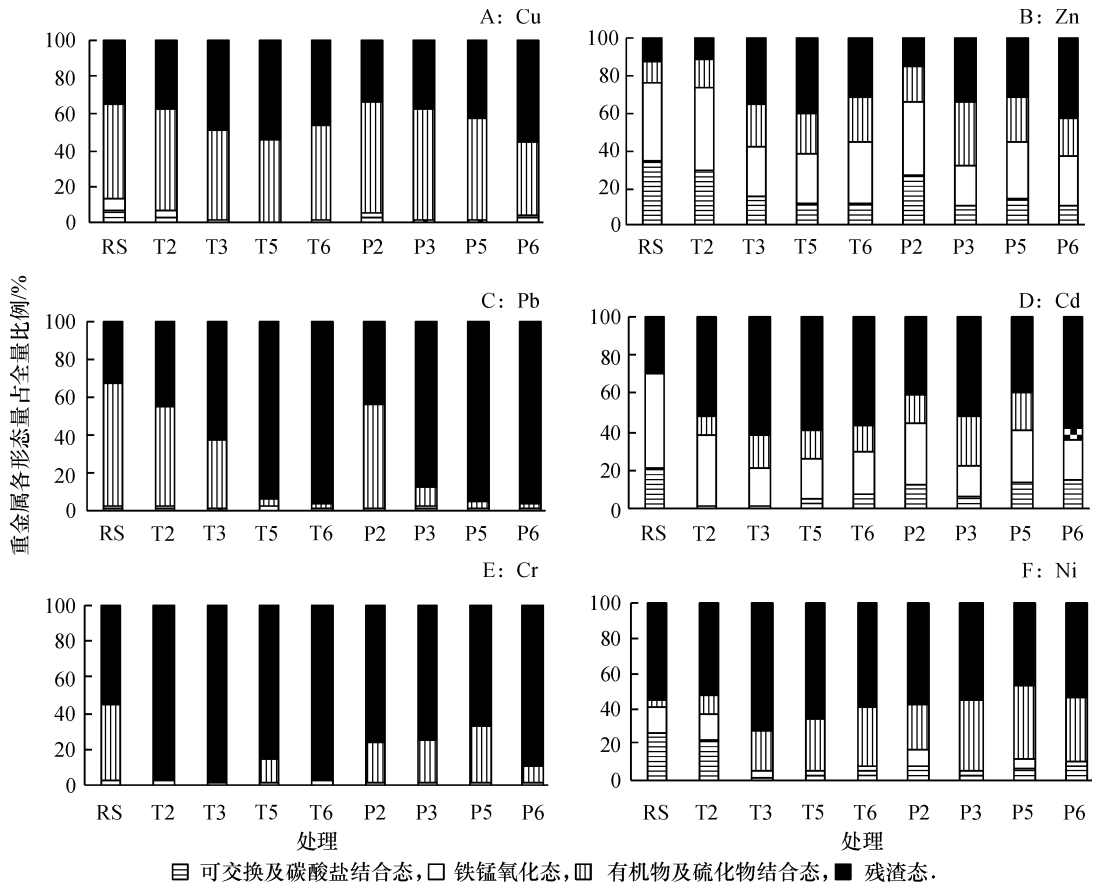


图2 炭化时间和温度对炭化污泥重金属形态分布的影响

Fig.2 Effects of pyrolysis temperature and time on the speciation of heavy metals in carbonized sludge

由于污泥炭化不同程度增加了炭化产物中的重金属总量,重金属各形态的比例仅能说明其整体变

化趋势,可交换态降低幅度较大并不能代表炭化产物的绝对毒性降低.表2 是不同温度炭化 3 h 后炭化

产物中6种重金属有效态含量,从表2中可以看出,在350℃时炭化产物中Cu、Zn、Cd、Ni可交换态含量最低,Pb可交换态含量最低的炭化温度是500℃.表

明城市污泥炭化温度为350℃时对重金属Cu、Zn、Cd、Ni的钝化是最理想的,而对于含Pb毒性大的污泥则需采用500℃的炭化温度.

表2 炭化温度和时间对炭化污泥重金属有效态(可交换态与铁锰氧化物结合态)的影响<sup>1)</sup>

Tab. 2 Effects of pyrolysis temperature and time on the available metals(exchangeable and Fe/Mn oxidisable) of carbonized sludge  $w/(mg \cdot kg^{-1})$

处理	炭化温度/℃	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni
RS		35.4 ± 0.2a	667 ± 8.5a	2.1 ± 0.4ab	2.8 ± 0.4c	2.7 ± 0.4b	20.8 ± 0.2a
P2	200	13.6 ± 1.6b	633 ± 15.1ab	1.5 ± 0.6b	2.6 ± 0.1d	2.4 ± 0.2bc	8.6 ± 0.1b
P3	350	4.0 ± 0.1c	399 ± 3.6c	2.5 ± 0.2ab	1.5 ± 0.1e	2.4 ± 1.0bc	2.3 ± 0.4e
P5	500	6.2 ± 0.4c	630 ± 14.2ab	1.4 ± 0.6b	3.1 ± 0.2a	1.9 ± 0.9cd	6.4 ± 0.2d
P6	650	14.8 ± 1.5b	571 ± 64.1b	1.9 ± 0.4ab	2.9 ± 0.1b	2.9 ± 0.5b	7.8 ± 0.2c

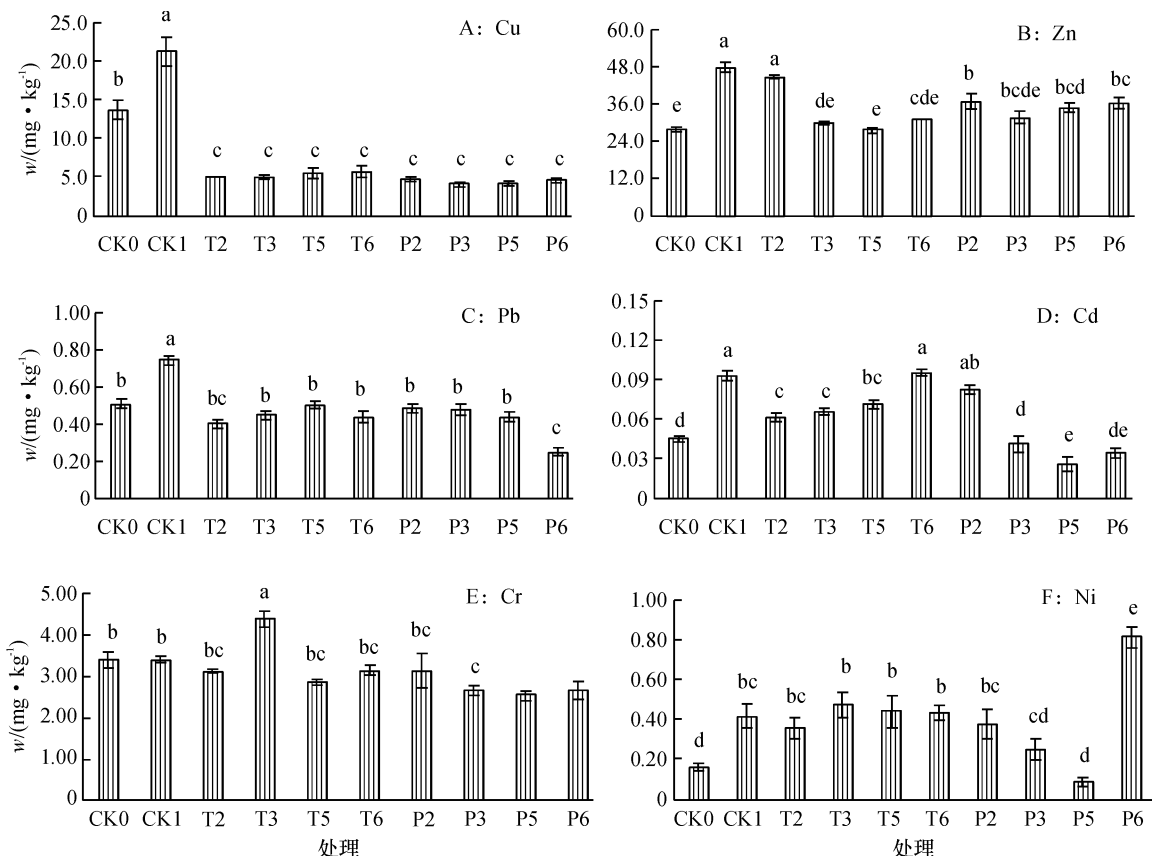
1)表中数据为3次重复的平均值±标准误,同列数据后凡是有一个相同小写字母者,表示差异不显著(Duncan's法,  $P > 0.05$ ).

## 2.3 污泥炭化产物对玉米生长及重金属吸收的影响

### 2.3.1 对玉米植株重金属累积量的影响

从图3可以看出,土壤中添加原污泥显著增加了玉米植株重金属含量,施用原污泥的处理(CK1)植株Cu、Zn、Pb、Cd、Cr和Ni含量较对照(CK0)分别增加了55.1%、72.3%、48.2%、125.0%、24.7%和155.0%.炭化污泥对玉米植株重金属累积影响不一致,添加炭化污泥能减少玉米植株Cu、Pb、Cr(除处理T3)累积量,其中玉米Cu累积显著降低,这可能与炭化污泥对重金属的吸附有关.与原污泥处理相

比(CK1),添加炭化污泥后玉米植株重金属Cu、Zn、Pb、Cd含量均不同程度降低,最大降幅分别为81.3%、42.3%、66.8%和72.5%.Cr、Ni也有类似规律.不同炭化时间和温度条件下制得的污泥炭化产物对玉米植株重金属累积作用决定于重金属的种类.350℃以上炭化3h制得的生物炭更有利于降低玉米植株对Cu、Pb、Cd、Cr、Ni(除处理P6)的吸收,这与玉米植株生物量的结果相符合;施用350℃以上炭化1h的炭化产物玉米Zn含量降低最明显.

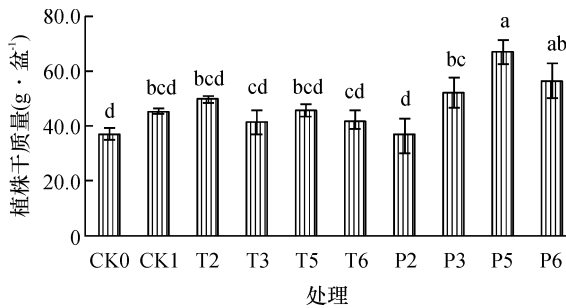


柱子上凡是有一个相同小写字母者,表示差异不显著(Duncan's法,  $P > 0.05$ ).

图3 污泥和炭化污泥对玉米植株重金属累积量的影响

Fig. 3 The effect of sludge and carbonized sludge on the accumulation of heavy metals in corn plant

2.3.2 对玉米植株生物量的影响 从图4可以看出,添加原污泥和炭化污泥均不同程度促进玉米生长,增加玉米植株生物量.与CK0相比,添加原污泥使植株生物量增加22.4%,添加炭化污泥处理较对照增加0.02%~80.8%,其中350℃以上炭化3h制得的生物炭对玉米植株生物量的影响达到显著水平,说明在施用等质量的炭化污泥时,炭化越完全对作物生长越有利,这可能与炭化越完全的产物磷钾等养分浓度相对较高有关.



柱子上凡是有有一个相同小写字母者,表示差异不显著(Duncan's法,  $P > 0.05$ ).

图4 炭化污泥对玉米植株生物量的影响

Fig.4 Effect of carbonized sludge on the biomass of corn plant

### 3 讨论与结论

热解温度对污泥炭化产率和重金属形态、全量有显著影响,而热解时间对其影响较小.生物炭产率随着热解温度的升高、热解时间的增加而降低.同时,炭化过程也显著降低了重金属元素的有效性,降低可交换态和结合态的比例,增加残渣态比例,促使污泥中重金属向无害化形态方向转化,这与袁浩然等<sup>[30]</sup>的研究结果相一致.国内外很少有人关注炭化温度对污泥重金属有效态绝对含量的影响,程国淡等<sup>[31]</sup>指出污泥在低温段( $\leq 500^\circ\text{C}$ )热解时,由DTPA提取的Cu、Cd有效态浓度较低,Cu、Cd的有效性分别在300、500℃时最低,由此可推出,污泥各重金属有效态的绝对含量并非随温度升高而降低,因此,污泥热解应选用合适的温度才能达到最大限度降低重金属农用风险的目的,且对于重金属种类和含量不同的污泥应该采用不同的热解温度.

污泥热解温度过高,一方面导致重金属在一定程度上富集,且可能造成气化温度较低的重金属在高温下挥发进入气相.不同种类重金属的气化温度相差很大,其中8种重金属单质气化温度由低到高的顺序为Hg( $356.6^\circ\text{C}$ ) < As( $613^\circ\text{C}$ ) < Cd( $765^\circ\text{C}$ ) < Zn( $900^\circ\text{C}$ ) < Pb( $1740^\circ\text{C}$ ) < Cu( $2567^\circ\text{C}$ ) < Cr( $2672^\circ\text{C}$ ) < Ni( $2730^\circ\text{C}$ ).重金属的熔点和气化温度不仅与元素种类有关,其在污泥中的结合形

态不同也会有很大差异.由于污泥中各重金属的存在形态复杂,不同结合态的重金属熔点和气化温度相差很大,因此,仅从重金属单质的气化温度无法准确判断其在污泥炭化中的挥发损失温度.刘连芳等<sup>[32]</sup>研究热解温度( $550 \sim 850^\circ\text{C}$ 热解20min)对污泥底灰中重金属含量的影响发现,底灰中Cd、Cr、Cu、Zn的含量随热解温度的升高先升高后降低.Cd、Cr的含量在 $650^\circ\text{C}$ 时开始下降,而Cu、Zn在 $750^\circ\text{C}$ 时开始下降,这主要与各种重金属的熔点有关.何益得等<sup>[33]</sup>研究热解污泥时发现,当热解温度达到 $700^\circ\text{C}$ 时,热解底物中的Cd元素被还原成Cd单质挥发到热解气体中,导致残渣中Cd含量减少.另一方面,污泥热解温度过高势必增加污泥处理成本,给污泥处置造成较大的经济负担.

根据张双全等<sup>[17]</sup>和李静云等<sup>[18]</sup>的理论,污泥热解过程中,重金属的碳酸盐结合态等不稳定态通过高温分解并与 $\text{H}_2\text{S}$ 等结合最终转变为氧化物和硫化物形态,从而降低污泥重金属有效性.国内关于重金属碳酸盐化合物分解动力学的研究表明,碳酸锌分解的起始温度为 $221.62^\circ\text{C}$ 、终止温度为 $257.83^\circ\text{C}$ ;碳酸铜和碳酸镍在 $350^\circ\text{C}$ 就已分解完全,而碳酸铅分解完全则需要 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ <sup>[34-37]</sup>.根据熊思江等<sup>[28]</sup>的理论,控制污泥重金属有效量的温度主要在热解第2阶段(有机物分解阶段),翟云波等<sup>[26]</sup>通过研究城市污泥热解动力学发现在污泥热解第2阶段,热解温度为 $320^\circ\text{C}$ 时,有机物分解速率最快,陈亚等<sup>[27]</sup>也得出相似结论.本研究中,炭化大幅度降低了污泥重金属的活性,使污泥重金属由可交换态和铁锰结合态向稳定的有机结合态和残渣态转变;相比炭化时间,炭化温度对重金属形态的影响更为显著;城市污泥炭化采用 $350^\circ\text{C}$ 对重金属Cu、Zn、Cd、Ni钝化是最理想的温度,而对于含Pb毒性大的污泥则需采用 $500^\circ\text{C}$ 的炭化温度.盆栽试验结果表明,施用合适炭化温度的炭化污泥能显著降低玉米植株体内重金属的累积量,降低重金属进入食物链的风险.但污泥炭化产物施入土壤后,重金属的稳定状况需进一步研究,因此,在此研究基础上,需开展长期定位试验,探讨长期使用污泥炭化产物对植株和土壤重金属的影响,评估污泥炭化产物农用的长期环境风险.

#### 参考文献:

- [1] 住房和城乡建设部. 2007年城市、县城和村镇建设统计公报[R]. 2008.
- [2] 住房和城乡建设部. 住房城乡建设部关于全国城镇污水处理设施2012年第四季度建设和运行情况的通报

- [R]. 2013.
- [3] EDWARD S R, CLIFF I D. 工程与环境引论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002.
- [4] 国务院办公厅. 国务院办公厅关于印发“十二五”全国城镇污水处理及再生利用设施建设规划的通知[R]. 2012.
- [5] 周立祥. 实现污泥深度脱水和重金属去除的生物沥浸处理技术[J]. 中国环保产业, 2012(9): 17-20.
- [6] 詹亚力, 戚琳琳, 郭绍辉, 等. 剩余污泥热解及其残渣综合利用的研究进展[J]. 化工进展, 2009(2): 334-338.
- [7] 张立国, 刘蕾, 张秋云, 等. 市政污水污泥催化热解特性研究[J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2011, 43(4): 94-97.
- [8] 金正宇, 张国臣, 王凯军. 热解技术资源化处理城市污泥的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(1): 1-9.
- [9] 余兰兰, 钟秦, 冯兰兰. 污泥吸附剂的制备及其光谱性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 891-894.
- [10] 李芬, 姜蔚, 闫波. 污泥制备活性炭的活化剂及活化机制研究进展[J]. 城市环境与城市生态, 2011, 24(3): 19-22.
- [11] HOSSAIN M K, STREZOV V, CHAN K Y, et al. Agromorphic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*) [J]. Chemosphere, 2010, 78(9): 1167-1171.
- [12] HOSSAIN M K, STREZOV V, CHAN K Y, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of waste water sludge biochar[J]. J Environ Manage, 2011, 92(1): 223-228.
- [13] 马涛, 宋元红, 李贵桐, 等. 市政污泥生物质炭重金属含量及其形态特征[J]. 中国农业大学学报, 2013, 18(2): 189-194.
- [14] 卢再亮, 李久玉, 姜军, 等. 生活污水污泥制备的生物质炭对红壤酸度的改良效果及其环境风险[J]. 环境科学, 2012, 33(10): 3585-3591.
- [15] 潘亭亭, 张双全, 张秋荣, 等. 城市污泥与玉米秸秆共热解重金属的形态变化[J]. 中国矿业大学学报, 2011, 40(3): 487-491.
- [16] 赵晶晶, 周少奇, 陈安安, 等. 城市污泥与花生壳制活性炭的重金属形态分析及生态风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2284-2289.
- [17] 张双全, 周家珍, 李静云, 等. 城市污泥热解过程中重金属的形态转化模拟研究[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(6): 959-963.
- [18] 李静云, 张双全, 潘亭亭, 等. 城市污泥热解重金属 Cd 的形态变化机理[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(32): 19999-20001.
- [19] DUKU M H, GU S, HAGAN E B. Biochar production potential in Ghana: A review[J]. Renew Sust Energ Rev, 2011, 15(8): 3539-3551.
- [20] CHUN Y, SHENG G, CHIOU C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars[J]. ES & T, 2004, 38(17): 4649-4655.
- [21] CAO X, MA L, GAO B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine [J]. ES & T, 2009, 43(9): 3285-3291.
- [22] 张继义, 蒲丽君, 李根. 秸秆生物碳质吸附剂的制备及其吸附性能[J]. 农业工程学报, 2011(S2): 104-109.
- [23] 国家环保局. GB/T 17138-1997 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社. 1997.
- [24] UMOREN I U, UDOH A P, UDOUSORO I I. Concentration and chemical speciation for the determination of Cu, Zn, Ni, Pb and Cd from refuse dump soils using the optimized BCR sequential extraction procedure[J]. Environmentalist, 2007, 27(2): 241-252.
- [25] SINGH A K, HASNAIN S I, BANERJEE D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River: A tributary of the lower Ganga, India [J]. Environ Geol, 1999, 39(1): 90-98.
- [26] 翟云波, 彭文锋, 蒋剑虹, 等. 不同粒径城市污泥热解和燃烧动力学研究[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2012, 39(3): 66-70.
- [27] 陈亚, 陈建林, 刘龙茂, 等. 城市污水污泥热解动力学研究[J]. 河南科学, 2009, 27(6): 727-730.
- [28] 熊思江, 章北平, 玉东科, 等. 干燥污泥与含水污泥的热解动力学研究[J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2011, 39(2): 124-128.
- [29] 中华人民共和国城乡建设环境保护部. GB4284-84 农用污泥中污染物控制标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1984.
- [30] 袁浩然, 鲁涛, 黄宏宇, 等. 市政污泥热解制备生物炭实验研究[J]. 化工学报, 2012, 63(10): 3310-3315.
- [31] 程国淡, 黄青, 张凯松. 热解温度和时间对污泥生物炭理化性质的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 11(6): 4209-4214.
- [32] 刘连芳, 李爱民, 李润东, 等. 污泥热化学处理过程中重金属在底灰中的残留特性研究[J]. 沈阳航空工业学院学报, 2004, 21(2): 73-75.
- [33] 何益得. 污水污泥中重金属在热解过程中行为研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- [34] 洪建和, 宋力, 曹瑰华, 等. 碱式碳酸镍在空气中的热分解动力学研究[C]//中国化学会. 2005年中西部十五省(区)市无机化学化学学术交流会议论文集. 北京: 中国化学会, 2005.
- [35] 马正先, 韩跃新, 刘春生, 等. 碱式碳酸锌热分解机理及动力学[J]. 中国工程科学, 2003, 5(10): 78-82.
- [36] 陶东平. 碳酸铅的热分解研究[J]. 昆明工学院学报, 1986, 11(3): 50-57.
- [37] 曹瑰华, 从长杰, 陶友田, 等. 碱式碳酸铜在空气中的热分解动力学[J]. 武汉大学学报: 理学版, 2006, 51(4): 416-420.

【责任编辑 周志红】