

市政污泥生物质炭重金属含量及其形态特征

马涛 宋元红 李贵桐 赵小蓉 林启美*

(中国农业大学 资源与环境学院,北京 100193)

摘要 为了探索污泥资源化利用的新途径,在 200、300、500 和 700 ℃下裂解温度下,将干燥的市政污泥制备成生物质炭,分析其主要重金属形态及其含量,了解裂解温度对污泥生物质炭重金属形态及其含量的影响。结果表明:高温裂解处理不仅影响污泥生物质炭重金属总量,而且还影响其形态。随着裂解温度提高,污泥生物质炭中重金属含量增加;低温(200 ℃)裂解处理导致汞损失殆尽,但提高了酸溶态 As、Cd、Mn 和 Zn 的含量;裂解温度超过 300 ℃,重金属残渣态含量大幅度增加,比例占 50% 以上,可氧化态、酸溶态和可还原态重金属含量均随裂解温度的提高而降低。结果显示,尽管污泥生物质炭重金属含量比干燥污泥高一些,但大部分转化为生物有效性极低的残渣态。

关键词 市政污泥; 高温裂解; 生物质炭; 重金属

中图分类号 S 141.6; S 216

文章编号 1007-4333(2013)02-0189-06

文献标志码 A

Characteristics of the form and concentration of heavy metals in the biochar made from municipal sewage sludge

MA Tao, SONG Yuan-hong, LI Gui-tong, ZHAO Xiao-rong, LIN Qi-mei*

(College of Resource and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract This study is concerned on the development of a new approach for resource utilization of municipal sewage sludge. The oven-dried municipal sewage sludge was pyrolyzed under 200, 300, 500 and 700 ℃. The product of biochar was analyzed for the form and concentration of heavy metals. The objective was to investigate the influence of pyrolysis temperature on the form and concentration of heavy metals in the biochar. The results showed that the pyrolysis treatment influenced not only the concentration, but the form of heavy metals in the biochar as well. The total heavy metals in the biochar increased with increasing pyrolysis temperature. Low temperature of 200 ℃ could result in complete volatilization of Hg, enhancing acid-extractable As, Cd, Mn and Zn. However, when the temperature was higher than 300 ℃, the proportion of residual heavy metals increased largely, usually up to 50% of the total. The proportions of oxidizable, reducible and acid-extractable heavy metals increased with increasing pyrolysis temperature. It is evident that pyrolysis treatment of municipal sewage sludge reduces the bioavailability of heavy metals though enhances the concentration.

Key words municipal sewage sludge; pyrolysis; biochar; heavy metals

随着我国城市化进程加快,污水处理量快速增加。2010 年我国污水日处理能力已达到 1.25 亿 m³,污泥产生量超过 3 000 多万 t(含水 80%计),而且每年将以约 10% 的速度增加^[1]。由于污泥中含有丰富的有机质和氮磷等营养元素,农用是我国目

前污泥处理的主要方式,约占到污泥总量的 45%^[2];但是同时污泥中含有寄生虫卵、病原微生物及重金属等有害物质,大大限制了其农用途,亟待研发新技术,安全处置和资源化利用污泥。

生物质炭(Biochar)也称生物质焦或生物炭,是

收稿日期: 2012-08-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(41071206)

第一作者: 马涛,博士研究生, E-mail: matao@cau.edu.cn

通讯作者: 林启美,教授,主要从事土壤生物及生物过程的研究, E-mail: linqm@cau.edu.cn

秸秆、枯枝落叶、粪便和污泥等生物质高温裂解的固形物产物,一般具有高度芳香化结构,疏松多孔,具有巨大的表面积和表面能,能够吸持大量的水分和养分^[3]。最新的研究结果显示,生物质炭用作土壤调理剂,改良土壤物理性状^[4],减少土壤养分流失^[5];同时促进植物生长,提高水稻^[6]、萝卜^[7]和番茄^[8]等作物和蔬菜产量。还可以大幅度地提高土壤有机碳含量,由于生物质炭在土壤中分解十分缓慢,半衰期长达数千年,是最廉价的碳封存手段^[9]。

干燥污泥是北京等一些地区减量化、无害化与资源化处理和利用污泥的新方法之一,经过干燥的污泥目前主要用于制造水泥等建筑材料^[10]。如果将干燥污泥进行高温裂解处理,其主要产物生物质炭用作土壤改良剂,将开辟污泥资源化利用新途径,但目前国内外还没有任何相关研究报道。鉴于此,本研究对干燥污泥进行不同温度裂解处理,分析生物质炭重金属形态及其含量的差异,研究了解裂解温度对污泥生物质炭重金属形态及其含量的影响,旨在为开发市政污泥生物质炭提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 供试材料及处理

干燥污泥来自北京通州区高碑店污水处理厂,北京排水集团公司提供。称取 250 g 干燥污泥装入不锈钢桶内(直径 65 mm,高 105 mm),两端拧紧盖子(其中一端的盖子上留一直径约 0.5 cm 的小孔,以释放裂解所产生的气体),置于马弗炉中,以 10 °C/min 加热,达到 200,300,500 和 700 °C 后保持 2 h。冷却至室温后称取质量,计算生物质炭产率。充分混匀后,用瓷碾钵研磨过尼龙筛,用于测定 pH 和重金属形态及其含量。

1.2 测定方法

1.2.1 pH

称取 10.00 g 样品(<2 mm)至于 50 mL 烧杯中,加入 25 mL 无二氧化碳蒸馏水(固液比 1:2.5),用玻璃棒充分搅拌,静置 30 min 后,pHS-3 型酸度计(上海盛磁仪器有限公司)测定 pH。

1.2.2 重金属总量

称取 0.200 0 g 样品(<0.15 mm)于聚四氟乙烯烧杯中,加少量蒸馏水润湿,再依次加入 5 mL HF、6 mL HCl 和 3 mL HNO₃,于红外线消煮炉中消煮至体积降低到约 0.25 mL,再加入 1 mL HClO₄,加热至体积约 0.5 mL,再加入 2 mL HCl,

继续加热直至体积约为 0.5 mL,温度降低至约 60 °C,加入蒸馏水使残渣完全溶解,冷却后稀释定容至 50 mL,用电感耦合等离子光谱发生仪(美国 Thermo 公司,iCAP 6000 SERIES,下同。)测定重金属含量。

1.2.3 重金属形态及其含量

用 BCR 三步连续提取法^[11]测定酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态重金属,前二者活性比较高,植物容易吸收利用;后二者活性很低,植物难以吸收利用。称取约 0.500 0 g 样品于聚乙烯离心管中,加入 30 mL 0.11 mol/L HOAc 溶液(pH=2.8),25 °C 下振荡 16 h,4 000 r/min 下离心 20 min,上清液过滤(<0.45 μm),滤液中重金属含量用电感耦合等离子光谱发生仪测定,即为酸溶态重金属。

向残渣加入 20 mL 0.1 mol/L 的盐酸羟胺溶液(pH=2),25 °C 下振荡 16 h,同上离心过滤,即为可还原态重金属。再向残渣缓慢加入 5 mL 30%的 H₂O₂(pH2~3),25 °C 下振荡 1 h 后,85 °C 水浴中加热 1 h,接近干燥时,加入 25 mL 1 mol/L 的 NH₄ Ac 溶液(pH=2),25 °C 振荡 16 h,同上离心过滤,即为可氧化态重金属。残渣态重金属为重金属总量与酸溶态、可还原态和可氧化态之和的差值。

1.3 数据处理

所有数据为 3 次测定结果的平均值,采用 SPSS16.0 统计分析软件分析,采用最小显著性差异(LSD_{0.05})检验不同裂解温度污泥生物质炭重金属形态及含量之间的显著性差异。

1.4 相对富集系数

相对富集系数可反映高温裂解过程中污泥重金属的富集或损失情况,相对富集系数>1,表明重金属在污泥生物质炭中出现富集;相对富集系数<1表明发生了损失。其计算公式如下:

$$\text{相对富集系数} =$$

$$\frac{\text{生物质炭重金属含量} \times \text{生物质炭产率}}{\text{干燥污泥重金属含量}}$$

2 结果分析与讨论

2.1 生物质炭产率及 pH

随着裂解温度的提高,污泥生物质炭产率逐渐降低,500 °C 时质量损失最快,产率只有 67.80%,温度提高到 700 °C,生物质炭产率仅降低了 2.68% (表 1)。显然,尽管是烘干的污泥,但仍含有一定的水分,200 °C 时主要发生脱水反应,500 °C 时炭化反

应最为强烈，挥发分损失殆尽，即使继续提高温度，生物质炭产率几乎没有变化，Hossain 等^[12]也获得类似的结果。

污泥生物质炭的 pH 也随裂解温度而变化，200℃裂解处理降低了生物质炭 pH 0.75 个单位，

这可能与脱水反应有关，导致一些碱金属溶解度降低；另外，低温裂解产生的挥发性酸性物质，可能也是 pH 降低的原因之一^[3]。高温裂解处理提高了生物质炭 pH，700℃时 pH 达到 11.15，可能是大量的钙、镁、钾和钠等碱金属析出所导致^[13]。

表 1 不同裂解温度下市政污泥生物质炭产率和 pH

Table 1 Production rate and pH of the biochar made at different pyrolysis temperatures with municipal sewage sludge

指标 Parameters	干燥污泥 Oven-dried municipal sewage sludge	裂解温度/℃ Pyrolysis temperature			
		200	300	500	700
产率/% Yield	100 a*	92.19 b	83.24 c	67.80 d	65.12 e
pH	7.29 c	6.54 e	7.20 d	8.70 b	11.15 a

* 同一行不同字母表示不同样品之间存在显著差异 ($P < 0.05$)，下表同一列同。

* The different letters in the same line indicates the significant different at $P < 0.05$. The table below is same in the row.

2.2 重金属总量

供试的干燥污泥 Cu、Mn 和 Zn 在 100 mg/kg 以上，特别是 Zn 高达 612.20 mg/kg，Pb、As 和 Cr 分别为 13.68、19.53 和 58.72 mg/kg，Hg 和 Cd 最低不到 3.0 mg/kg (表 2)。高温裂解处理降低了生物质炭 Hg 的含量，以致在检测限 0.01 mg/kg 以下，但提高了其他重金属含量。且随着裂解温度的提高，污泥生物质炭重金属含量增加，除了 Mn 和 Zn，其余重金属含量 500℃达到最高值，超过 700

℃反而降低至干燥污泥水平。Mn 和 Zn 的含量随着裂解温度的提高而增加，700℃时达到最高，分别为 427.45 和 989.45 mg/kg，比干燥污泥分别高 33% 和 61%。由于供试污泥主要来自于居民生活区污水，以及我国对重金属控制力度不断增强^[14]，其重金属含量远低于国家标准 (GB4284—84)。尽管高温裂解处理提高了污泥生物质炭重金属含量，但其重金属含量仍低于国家农用污泥的控制标准 (GB4284—84)。

表 2 不同裂解温度下生产的市政污泥生物质炭中重金属含量

Table 2 Heavy metals concentrations of the biochars made at different pyrolysis temperatures with municipal sewage sludge

裂解温度 Pyrolysis temperature	mg/kg							
	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Mn	Zn
干燥污泥 OMSS	0.13 a	2.95 bc	13.68 b	19.53 ab	58.72 bc	101.34 d	321.70 c	612.20 d
200℃	<0.01b	2.06 c	12.10 b	10.42 b	53.01 c	88.39 e	293.39 d	554.79 e
300℃	<0.01b	3.91 b	20.22 b	34.20 ab	61.99 b	124.72 c	306.38 cd	662.31 c
500℃	<0.01b	5.72 a	34.38 a	39.53 a	82.37 a	151.08 a	400.17 b	841.43 b
700℃	<0.01b	3.99 b	11.52 b	24.41 ab	76.67 a	135.69 b	427.45 a	989.45 a
GB4284—84	<15	<20	<1 000	<75	<1 000	<500	—	<1 000

从相对富集系数来看 (表 3)，Hg 相对富集系数 < 0.1，Cr、Cu、Mn 和 Zn 的相对富集系数低于 1.0，

Cd、Pb 和 As 在低温或高温时的相对富集系数 < 1.0，如 As，200℃时相对富集系数只有 0.5，而

700 ℃生物质炭 Pb 相对富集系数也只有 0.8,说明这些重金属在高温裂解过程中发生了损失。适度的裂解处理也导致一些重金属相对富集,如 300 和 500 ℃时,Cd、Pb 和 As 的相对富集系数 >1.0,500 ℃时 Pb 的富集系数达到 1.7,说明这些重金属发生了相对富集。

表 3 不同裂解温度下生产的市政污泥生物质炭重金属的相对富集系数

Table 3 Accumulation index of heavy metals in municipal sewage sludge biochar made at different pyrolysis temperatures

裂解温度/℃ Pyrolysis temperature	Hg	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Mn	Zn
200	<0.1	0.6	0.8	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8
300	<0.1	1.1	1.2	1.4	0.9	1.0	0.8	0.9
500	<0.1	1.3	1.7	1.4	1.0	1.0	0.8	0.9
700	<0.1	0.9	0.5	0.8	0.9	0.9	0.9	1.1

高温裂解过程中,有机物质发生裂解和聚合反应,形成气体、油和生物质炭,三者的比例主要取决于原材料性质、裂解温度和时间以及反应条件等因素,生物质炭组成成分及元素含量也随之而变化^[15]。一些重金属如 Hg 容易形成汞蒸汽或气态汞,裂解处理导致其挥发损失殆尽,这对于 Hg 含量比较高的材料,在制备生物质炭时需要注意汞蒸气污染,但此污泥 Hg 含量比较低,生物质炭制备过程中汞污染的风险极低。大部分重金属高温裂解析出后可能进入油相,导致生物质炭相对富集系数降低;500 ℃有利于生物质炭形成,因此出现重金属相对富集,相对富集系数达到最大。Hossain 等^[12]也发现类似的结果,裂解温度对污泥生物质炭元素含量产生巨大的影响,大部分重金属元素出现相对富集,与本研究不同的是,Hossain 等的研究发现 As 变化很小,本研究发现 As 出现明显相对富集。

2.3 重金属形态及其含量

干燥污泥中的重金属主要是残渣态和酸溶态(图 1),其中残渣态占 18%~69%,Pb、As 和 Cr 比较高,至少占 64%,而 Cd 比较低,仅占 18%;酸溶

态重金属占 1.7%~41%,Mn、Zn 和 Cd 比较高,至少占 30%,Cr 和 Cu 比较低,不到 3.7%。可还原态和可氧化态重金属比较少,一般占 14%,但可氧化态 Cu 和 Cr 含量比较高,占 34%以上,可还原态的 Zn 和 Cd 含量也比较高,占 22%左右。许多研究者也得到类似的结果,市政污泥中的大部分重金属主要以残渣态存在^[16],而活性比较高的酸溶态和还原态含量一般很低,如本研究中的污泥生物质炭,环境危害较大的 Hg、Cd、Pb、As 和 Cr 都在 4 mg/kg 以下,尤其是 Hg、Cd 和 Cr 其酸溶态小于 1 mg/kg。

低温(200 ℃)裂解处理对大部分重金属形态和含量影响比较小,仅 As、Cd、Mn 和 Zn 的酸溶态含量提高了 35%~48%。裂解温度超过 300 ℃,重金属形态及其含量发生了巨大的变化,残渣态大幅度增加,且随裂解温度的提高而增加,一般占 50%以上,特别是 Pb、As、Cr 和 Cu 其残渣态平均占 72%以上。还原态重金属含量几乎不受影响,但氧化态和酸溶态均随裂解温度的提高而降低。

重金属形态与其生物有效性密切相关,酸溶态主要包括水溶态、离子可交换态和碳酸盐结合态重金属,前二者的生物有效性很高,碳酸盐结合态只有在酸性条件下才能溶解出来,被植物吸收利用。污水处理过程中常常加入石灰,因此,酸溶态重金属主要是碳酸盐结合态,其生物有效性很低^[17]。高温裂解过程中,碳酸盐等重金属盐类发生脱水固结作用,溶解度降低,从而导致酸溶态重金属含量随裂解温度的升高而降低。

还原态是与铁锰氧化物结合的重金属,只有在还原条件下,才能溶解出来。由于高温裂解反应是在还原条件下进行的,因此对还原态重金属含量的影响比较小^[18]。氧化态主要包括与有机物及硫化物结合态的重金属,高温裂解过程中,硫化物可能受影响比较小,但有机物质发生裂解再缩合并转化为芳构物质,从而导致有机物质结合态重金属降低,致使可氧化态重金属含量随裂解温度提高而降低。残渣态主要存在于矿物晶格中,生物有效性极低。高温裂解反应不仅导致与有机物质结合态重金属析出,而且矿物发生脱水固结,重金属矿物的溶解度大幅度降低^[19]。

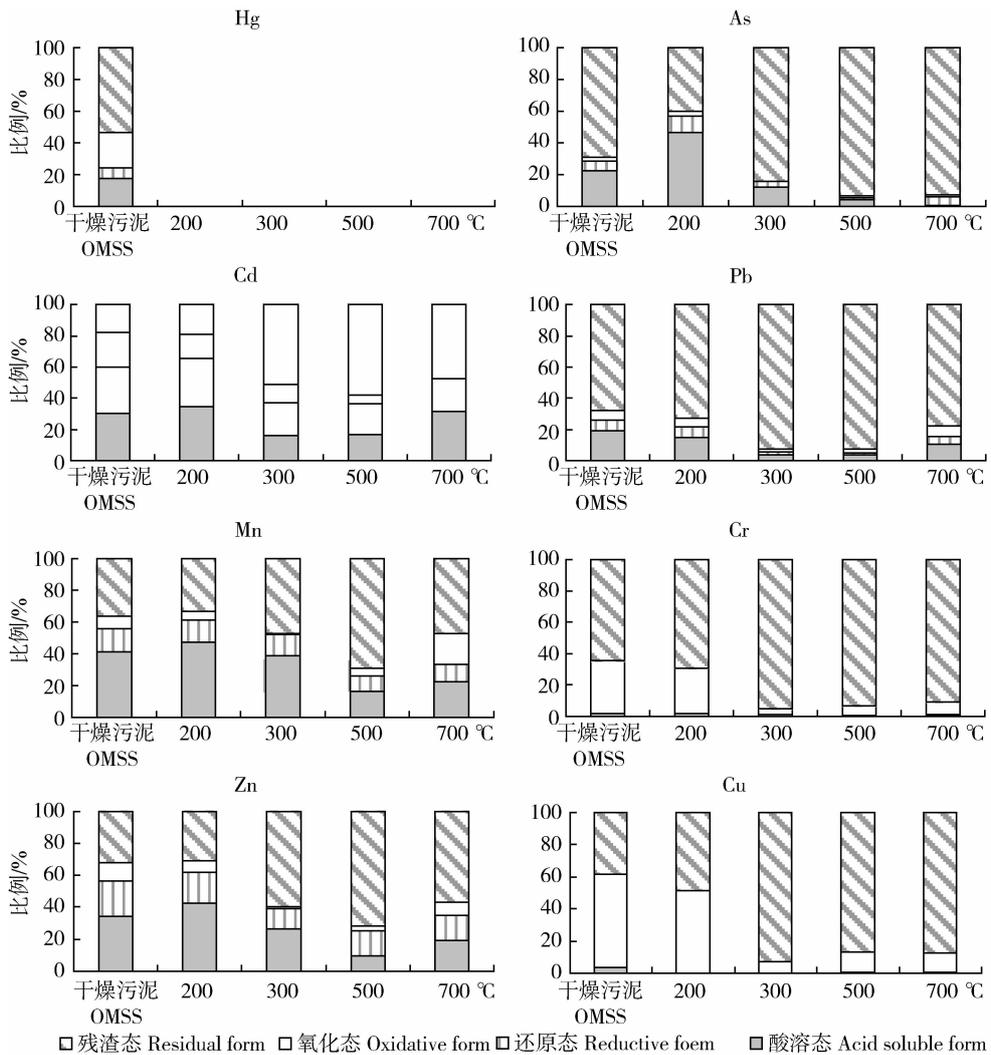


图 1 不同裂解温度下生产的市政污泥生物质炭中不同形态重金属所占的比例

Fig. 1 Proportion of different forms of Heavy metals in municipal sewage sludge biochar made at different pyrolysis temperatures

3 结 论

污泥农业应用的风险之一是污泥中的污染物，主要包括重金属、病原菌、环境激素等，会影响土壤的利用和植物的生长。高温裂解处理，尤其是 300 °C 以上的高温裂解处理，尽管提高了一些重金属含量，但大幅度地降低了重金属活性，大部分转化为生物有效性极低的残渣态。但施入土壤后，这些重金属是否能够长期保持稳定状况，仍需要进一步研究。此外，大规模利用污泥生产生物质炭，其技术和设备以及经济方面的可行性等均需要进行深入的研究。

参 考 文 献

[1] 中华人民共和国环境保护部. 2010 年中国环境公报[EB/OL].

(2011-06-03) <http://jcs.mep.gov.cn/hjzl/zkgb/2010zkgb/>
 [2] 徐强. 污泥处理处置技术及装置[M]. 北京: 化工出版社, 2003
 [3] Lehmann J, Joseph S. Biochar for environmental management: Science and technology[M]. Londohn: Earthscan Publications Ltd, 2009
 [4] Oguntunde P G, Abiodun B J, Ajayi A, et al. Effects of charcoal production on soil physical properties in Ghana [J]. Plant Nutrition and Soil Science, 2008, 171(4): 591-596
 [5] Novak J M, Busscher W J, Laird D L, et al. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil [J]. Soil Science, 2009, 174(2): 105-112
 [6] Lehmann J, da Silva Jr J P, Steiner C, et al. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of Central Amazonia basin: Fertilizer, manure and charcoal amendments [J]. Plant and Soil, 2003, 249: 343-357
 [7] Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic

- performance and soil fertility[J]. *Plant and Soil*, 2010, 327: 235-246
- [8] Hossain M K, Strezov V, Chan K Y, et al. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*)[J]. *Chemosphere*, 2010, 78: 1167-1171
- [9] Lehmann J. A handful of carbon[J]. *Nature*, 2007, 447(10): 143-144
- [10] 黄晓庆, 黄少斌. 污泥的特性与建筑材料资源化利用[J]. *粉煤灰*, 2006(1): 45-48
- [11] Ouevauviller P H, Rauret G, López-Sánchez J F, et al. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure [J]. *The Science of the Total Environment*, 1997, 205: 223-234
- [12] Hossain M K, Strezov V, Chan K Y, Ziolkowski A, et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92: 223-228
- [13] 何绪生, 耿增超, 余雕, 等. 生物炭生产与农用的意义及国内外动态[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(2): 1-7
- [14] 陈同斌, 黄启飞, 高定, 等. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J]. *环境科学学报*, 2003, 23(5): 561-568
- [15] White J E, Catallo W J, Legendre B L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91: 1-33
- [16] 逮延军, 张照印. 城市污泥堆肥过程中重金属形态的特征变化[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(20): 10841-10842
- [17] 欧根能, 宁平, 杨月红, 等. 污泥堆肥农用对蔬菜生长状况及重金属吸收的影响[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(5): 2159-2162
- [18] 章明奎, 方利平, 周翠. 污染土壤重金属的生物有效性和移动性评价: 四种方法比较[J]. *应用生态学报*, 2006, 17(8): 1501-1504
- [19] 翁焕新, 傅凤霞, 刘瓚, 等. 污泥干化使重金属形态变向稳定的原因分析[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(7): 1401-1409

责任编辑: 王燕华