分类号	密级
UDC	编号

中国科学院研究生院 硕士学位论文

<u>张 铺</u>

指导教师 <u>李海滨</u>	<u>、研究员</u>	中国科学院广州	能源研究所
申请学位类别	硕 士	学科专业名称_	热能工程
论文提交日期	2006.5	论文答辩日期_	2006.6
培养单位中	国科学院广州能	源研究所	
学位授予单位	中国科学院研	究生院	

答辩委员会主席 马晓茜 教授

Study on behavior of heavy metals during pyrolysis of sewage sludge

Master's Dissertation

Chinese Academy of Sciences

Zhang Pu

June 2006

污泥热解过程中重金属元素转化行为研究

摘要

随着我国经济和城市化的快速发展,城市污水排放量不断增长,污水处理率 也在不断提高,城市污水污泥产量也随之增加。目前,我国城市污水处理厂每年 排放干污泥大约180万吨,而且仍以每年约10%的速度增长。污泥中含有大量重 金属和其它有毒有害物质,污泥处理问题已经成为各国主要的环境问题之一。污 泥中重金属对环境引起的二次污染不仅与污泥中重金属的含量有关,还与重金属 存在的化学形态有关。因此在污泥最终处置前必须进行无害化处理。因无害化和 减量化效果显著,污泥热解在污泥处理技术中的地位不断增强。

本论文对污泥及其在不同温度和热解气氛下热解的残渣中重金属 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素的浓度、形态分布和浸出特性进行了分析。

首先用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析了 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 在污泥及热解残渣中的浓度,考察了在氮气气氛下,温度对热解过程中重金属在残渣中富集特性的影响规律;在 900℃下,考察了热解 气氛对重金属在残渣中富集特性的影响规律。

其后用逐级化学提取方法将污泥及热解残渣中各重金属元素划分为离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态等五种形态。考察了污泥及残渣中各重金属的化学形态分布;考察了在氮气气氛下,不同温度下热解过程中重金属的形态转化规律;考察了在900℃条件下,热解过程中,热解 气氛对重金属形态转化的影响。

最后用水平振荡法对污泥及热解残渣在不同 pH 值浸取液中的浸出特性进行 分析,考察了在不同温度和气氛条件下热解对重金属浸出特性的影响。

关键词: 污泥, 热解, 重金属, 逐级化学提取, 浸出特性

I

Study on behavior of heavy metals during pyrolysis of sewage sludge

Zhang Pu (Thermal Energy Engineering) Directed by Prof. Li Hai-bin

ABSTRACT

With the rapid development of Chinese economy and urbanization, the discharge of the municipal sewage is increasing. Simultaneously, the yield of municipal sewage sludge is raised with the increase of the sewage process ratio. Nowadays, related statistics shows that about 1.8×10^6 ton of dry sewage sludge is produced by the urban wastewater treatment plants annually. In addition, the number is mounting up with approximate 10 percent every year in china. The sludge contains salts, organic pollutants and heavy metals etc., so the disposal of sludge attracts more and more people's attention, and sludge pollution has becomes one of the most important environment problems in the world. The pollution brought by heavy mentals, such as As, Ba, Cd and so on, is relative to not only heavy metals concentration but also their chemical form existing in the sludge. The sludge is required special treatment before the final disposal because of its noxious properties. The sludge pyrolysis can significantly reduce the weight and volume of the matter which needs final disposal and the hazard to the environment, so the pyrolysis method will be applied more and more.

This paper discusses the impact of pyrolysis temperature and atmosphere on the release of heavy metals was investigated when sludge was pyrolyzed in fixed-bed reactor. At the same time, the chemical form distribution determined by sequential chemical extraction procedure and leaching property determined by acid neutralization capacity test of heavy metals in sludge and corresponding residues were also analyzed.

Firstly, the impact of temperature and atmosphere on the enrichment of heavy metals in residues during sludge pyrolysis process was investigated by using the ICP-AES to measure the concentrations of heavy metals in sludge and corresponding pyrolysis residues. In the nitrogen atmosphere, the impact of temperature on the enrichment of heavy metals in pyrolysis residue was investigeted, and under 900°C the impact of pyrolysis atmosphere (including nitrogen and carbon dioxide) on the enrichment was investigeted.

And then, the thermal stability and chemical stability of heavy metals in sludge were studied by extracting the sludge and residues with solutions of the increasing acidity and oxidizability. Form transformation behavior of heavy metal during sludge was pyrolyzed under various temperatures in nitrogen atmosphere was investigated. And Form transformation behavior was also investigated under different atmosphere at 900°C.

Finally, the leaching property of DTS05 sludge and its corresponding pyrolysis residues is investigated by using the acid neutralization capacity test. The influence of pyrolysis condition (temperature and atmosphere) on the leaching property was analyzed.

Key words: sewage sludge, pyrolysis, heavy metal, sequential chemical extraction, leaching property

目 录

個安	
ABSTRACT	
第一章 文献综述及课题提出	1
1.1 城市污泥的现状	1
1.1.1 城市污泥的产生过程	1
1.1.2 污泥中主要成分	2
1.2 污泥对环境的污染	5
1.2.1 污泥中盐分对环境的污染	5
1.2.2 污泥中的病原微生物污染	6
1.2.3 污泥中N、P的污染	6
1.2.4 污泥中重金属对环境的污染	6
1.3 污泥的处理处置	8
1.3.1 污泥的卫生填埋	
1.3.2 污泥的水体消纳	11
1.3.3 污泥的土地利用	11
1.3.4 污泥热化学处理	
1.4 污泥中重金属元素的分析方法	16
1.5 污泥热化学处理及重金属转化的研究现状	
1.6 课题提出	
第二章 实验及分析测试方法	19
第二章 实验及分析测试方法 2.1 污泥的选取、样品制备及污泥样品特性	19 19
第二章 实验及分析测试方法 2.1 污泥的选取、样品制备及污泥样品特性 2.2 热解实验装置及实验条件	19 19 20
 第二章 实验及分析测试方法 2.1 污泥的选取、样品制备及污泥样品特性 2.2 热解实验装置及实验条件 2.3 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn的分析方法 	19 19 20 21
 第二章 实验及分析测试方法 2.1 污泥的选取、样品制备及污泥样品特性 2.2 热解实验装置及实验条件 2.3 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn的分析方法 2.3.1 重金属元素总量测定一化学分析法 	19
 第二章 实验及分析测试方法	19 20 21 21 21
 第二章 实验及分析测试方法	19 19 20 21 21 21 21 21
 第二章 实验及分析测试方法	19 20 21 21 21 22 22
 第二章 实验及分析测试方法	19 20 21 21 21 21 22 23 23
 第二章 实验及分析测试方法	19 19 20 21 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 23 23 23 23
 第二章 实验及分析测试方法	19 20 21 21 21 21 22 23 23 25
 第二章 实验及分析测试方法	19 19 20 21 21 21 21 22 23 23 25 25 25 25
 第二章 实验及分析测试方法	19 19 20 21 21 21 21 21 21 21 21 23 23 25 25 25 32 33
 第二章 实验及分析测试方法	19 20 21 21 21 21 22 23 23 25 25 32 32 33
 第二章 实验及分析测试方法	19 19 20 21 21 21 22 23 23 25 25 25 25 32 33
 第二章 实验及分析测试方法	19
 第二章 实验及分析测试方法	19 19 20 21 21 21 22 23 23 25 25 25 32 33 35 35 35

第五章 热解对污泥中重金属浸出特性的影响	47
5.1 污泥中重金属的浸出特性	47
5.1.1 污泥中重金属的浸出毒性分析	47
5.1.2 重金属在不同pH值浸取液中的浸出特性	
5.2 热解温度对重金属浸出特性的影响	50
5.3 热解气氛对重金属浸出特性的影响	53
5.4 小结	55
第六章 总结与展望	57
6.1 结论	57
6.2 本论文的创新点	58
6.3 下一步工作设想与建议	
参考文献	59
个人简历及论文发表情况	63
	•••
致 谢	64

第一章 文献综述及课题提出

1.1 城市污泥的现状

随着我国国民经济的发展和城市化进程的加快,城市污水的产生量不断增长。随着污水处理率的不断提高,污水处理所产生的污泥量也不断增长。根据国务院 2000 年 11 月发布的文件,"十五"期间,所有设市城市都必须建设污水处理设施。到 2005 年,50 万以上人口的城市,污水处理率应达到 60%以上;到 2010 年,所有设市城市的污水处理率应不低于 60%,直辖市、省会城市、计划单列市以及重点风景旅游城市的污水处理率不低于 70%^[1]。目前,全国已建成并运转的城市污水处理厂有 427 座,年处理能力约 114×10⁸m³。根据有关预测,我国城市污水量在未来 20 年会有较大的增长,2010 年污水排放量将达到 440×10⁸m³/d; 2020 年污水排放量将达到 536×10⁸m³/d。污水及污泥的处理量都随之加大。

污泥是污水处理过程的产物,污泥量通常占污水处理量的 0.3%~0.5%(体积) 或约为污水处理量的 1%~2%(质量);如果进行深度处理,污泥量还会增加 0.5~ 1 倍。随着污水处理效率的提高和污水处理率的提高,污泥产生量必然不断的增 加。我国目前的污水处理量和处理率虽然不高(4.5%),然而城市污水处理厂每 年排放污泥大约 1.8×10⁶t(干重),而且仍还以每年大约 10%的速度增长^[2]。

污泥成分复杂,既含有大量的有机质,又含有大量有毒有害的重金属、病原 微生物、寄生虫(卵)等,必须进行适当的处理,才能避免二次污染。污泥处理 处置费用昂贵,约占污水处理厂全部基建费用的 20%~50%,有的甚至高达 70%, 在我国目前的城市污水处理厂中,传统污泥处理工艺的投资和运行费用巨大,分 别约占全厂费用的 30%~40%和 20%~50%。因此,寻求经济有效的减容减量化、 无害化、资源化的污泥处理技术具有重要的意义^[2,3]。

1.1.1 城市污泥的产生过程

城市污泥是污水处理过程中产生的固体废弃物,指由污水处理过程所产生的 固体沉淀物质,废水的处理是由一系列物理化学和生物处理过程组成的:

- ◆ 沉淀(使用或不使用化学絮凝剂)、过滤、滤清;
- ◆ 通过微生物进行好氧和厌氧处理,产生有机复合物;
- ◆ 生化脱氮和除磷;

◆ 消化处理并产生沼气;

在废水净化过程中,废水中的污染物经生化降解集中去除。生物处理可将大部分有机污染物降解为水和气体(好氧处理产生CO₂、O₂,厌氧处理产生CH₄为主的气体),金属污染物(包括重金属)则通过吸附或沉淀而集中到污泥中。污泥是经各级污水处理后产生的固形物,是污水处理厂不可避免的副产品。

1.1.2 污泥中主要成分

污泥中包含了大量的有机质、N、P、K、Ca,病原菌、寄生虫(卵),铜、 锌、铬、镉、铅、镍、汞等重金属,盐类及苯、氯酚、PCBs、PCDD/Fs等难降 解的有毒有害物。欧、美发达国家城市污泥中有机物含量约为 70%~80%,由于 我国经济相对落后,污泥中有机物含量也相对较低,约为 55%~60%^[2]。

1.1.2.1 污泥中的水分

污水处理厂污泥脱水车间出来的污泥具有很强的流动性,这是因为其含水率 很高,机械脱水后含水率一般在75%~85%^[4,5]。根据分析,污泥与水分子的结合 非常紧密,且污泥中的水具有不同的相态(见图1-1^[2]):

◆间隙水

大小污泥颗粒包围着的游离水,它并不与固体直接结合,因而容易分离。间 隙水一般占污泥总含水量的65%~85%,是污泥浓缩的主要对象。

◆ 表面吸附水

表面吸附水是由于表面张力作用所吸附的水分。表面吸附水用普通的浓缩脱 水方法去除比较困难,只能用混凝电解质使胶体颗粒的电荷中和,颗粒凝聚,比 表面减小,表面张力降低,表面吸附水随之从颗粒上脱离。

◆ 毛细结合水

两固体颗粒接触表面之间、固体颗粒自身裂隙中存在着各种毛细结合水,其 占污泥总含水量的 15%~25%。重力浓缩不能将毛细结合水分离,而须借助机械 脱水才行。

◆ 内部结合水

内部结合水指包含在污泥中微生物细胞体内的水分,由于微生物的数量不同,初沉淀池污泥的内部结合水少于二次沉淀污泥。要去除这部分水分,必须破坏细胞膜,机械法去除困难,须采用生物分解、高温加热或冷冻法脱水。这部分

水约占污泥总含水量的10%。



图 1-1 污泥中水分的存在形式 Fig.1-1 Water forms in sewage sludge

1.1.2.2 污泥中的无机物

在污水处理过程中,生物处理中的细菌种类并不影响污水和污泥中矿物质成 分。污泥中无机物主要有矿物盐(如铵盐、硝酸盐、卤化物等)、石灰、砂、灰 分等组成。

污泥中的矿物元素可以明显改善土壤理化性质,改善土壤结构,促进团粒结构形成,降低土壤容重,增加土壤空隙、透气性及保肥能力。污泥中还含有多种 植物生长所必需的矿物元素。

其中常量元素有:氮、磷、钾、钙、镁

微量元素有:铁、锰、锌、铜、硼、钼

在污泥中添加石灰可以提高污泥的稳定性(增大pH值,降低微生物的活性), 还可以改善污泥的机械性能(使污泥中胶体物质凝聚成大颗粒,容易过滤和脱水),以提高脱水污泥干物质的含量,达到一定的减容化。

污泥中高浓度氯会加重污泥处理设备的腐蚀,严重影响设备的使用寿命。氯 元素引起的腐蚀也影响了污泥作为燃料在水泥工业和燃煤电厂中的应用。由于高 的氯含量,污泥在水泥窑或锅炉里燃烧时,容易引起结渣和锅炉受热面的腐蚀, 而且在用作水泥生产原料时也对所产水泥性质有很大的影响。

污水处理过程中,70%~90%的重金属元素通过沉淀进入到了污泥中,因此, 污泥中含有大量的重金属。一些重金属元素主要来源于工业排放的废水,如铬、 隔等;一些重金属元素主要来源家庭生活的污水管道系统,如铜、锌等。统计表 明,我国城市污泥中重金属以锌、铜为主,其他重金属含量相对较低。大量使用 镀锌管道是城市污泥中锌含量较高原因之一,一些城市生活污水与工业污水混合

处理,也导致一些重金属含量较高,如Cr(皮革业污水)、Pb(冶炼污水)、Cd(电 镀污水)、Hg(塑料工业污水)。(表 1-1^[2]是对我国 44 个城市污水处理厂污泥中 重金属含量统计结果;表 1-2^[2]国内部分城市污水处理厂污泥重金属含量)

表 1-1 我国 44 城市污水处理厂污泥中重金属含量统计结果 (mg/kg)

Table1-1 Average contents of heavy metals in sewage sludge from municipal wastewater treatment plants of 44 cities (mg/kg)

			-						
项	目	Cd	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Hg	As
平均值		3.03	339	164.1	789.8	261.2	87.8	5.1	44.5
最大	、值	24.1	3068	2400	4205	1411.8	467.6	46	560
最小	・値	0.1	0.20	4.13	0.95	3.7	1.1	0.12	0.19
中1	值	1.67	179	104.1	944	101.	40.9	1.9	14.6
GB4284	PH<6.5	5	250	300	500	600	100	5	75
(1)	PH≥6.5	20	500	1000	1000	1000	200	15	75

 1984年5月18日中华人民共和国城乡建设环境保护部发布,1985年月1日实施。 本标准为贯彻《中华人民共和国环境保护法(试行)》,防止农用污泥对土壤、农作物、地面水、地下水的污染,特制定本标准。(来源:中华人民共和国国家标准, 农用污泥中污染物控制标准 UDC 628.191: 628.336 GB4284-84)

表 1-2 部分城市污水处理厂的污泥重金属含量(mg/kg 干污泥)

Table	1-2	Contents	of meta	ls in	sludge	from :	5 wastewater	treatment	plants	(mg/kg	dry	sludge)
										\ <i>LT LT</i>	/		

项	目	Cd	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Hg	As
太原阳	礁堡	0.95	174	69.5	831	145	26.2	7.4	9.7
天津纪	已庄子	5	486	669	1355	565	200	8.5	17.9
天津开	发区	12.07	1763	195.7	2260	751.5	89.34	0.044	6.05
广州大	、坦沙		2200	245	1790	1550	462		
上海曲	1阳厂	2.54	282	72.5	2110	23.2	42.6	3.08	11.7
CD4294	PH<6.5	5	250	300	500	600	100	5	75
GB4284	PH≥6.5	20	500	1000	1000	1000	200	15	75

1.1.2.3 污泥中的有机养分

污泥中含有大量的有机质,N、P元素在污泥中也主要以有机物的形态存在 (表 1-3^[2]列出了我国 21 个污水处理厂污泥中营养成分调查统计结果)。污水处 理厂出来的初次沉淀池和二次沉淀池(生物活性污泥或生物滤池污泥)的混合污 泥通常含有 60%~80%(干基)的有机物,如碳水化合物、脂肪、蛋白质,还有 大量的多种微生物群体。污泥经厌氧消化处理降低污泥中的碳水化合物、蛋白质、 脂肪等高能物质的含量,使之转变为低分子氧化物,有机物降解率约为 40%~50%。有机酸构成污泥中有机物有效成分。因此,污泥是有用的生物资源, 是很好的土壤改良剂。污泥中含有大量的重金属、病原体、难降解的有机物,以及N、P的流失对地表水和地下水的污染等影响和限制了污泥的土地利用。

Table1-3 Nutrient	compositions in sewag	ge sludge from 21	wastewater trea	tment plants (%)
项目	有机质	TN	ТР	TK
平均值	37.18	3.03	1.52	0.69
最大值	62	7.03	5.13	1.78
最小值	9.2	0.78	0.13	0.23
中 值	35.58	2.9	1.3	0.49

表 1-3 我国 21 个污水处理厂污泥中营养成分调查统计结果(%)

注: TN: 总氮, TP: 总磷 TK: 总钾

在污水处理过程中,细菌及大部分寄生虫在初级和二级沉淀池沉积下来,病 毒则吸附在污水中的颗粒物上,随颗粒的沉淀沉积在污泥中。其中大肠菌、粪链 球菌由哺乳动物的新陈代谢正常排出,它们在污水和污泥的数量保持相对稳定。 相应的,各种病原菌,如沙门氏菌、痢疾菌,肠道病毒(如脊髓灰质炎病毒、柯 萨奇病毒、肝炎病毒)和寄生虫(如蛔虫、内阿米巴虫)在污水/污泥中的数量 则同当地传染病的流行有关。

污泥中还含有苯、氯酚、PCBs、PCDD/Fs 等有机高聚合物,虽然目前国内 外对城市污泥中有机污染物的研究不多,但在一些国家对农用污泥有机污染物的 特征及其在农业环境中的行为、生态效应和调控措施方面进行了一些研究并对 PCBs、PCDD/Fs 的最大安全限量提出了一些建议。

1.2 污泥对环境的污染

虽然污泥中含有大量养分,但也含有大量的寄生虫、病原菌、重金属,盐类 及多氯联苯、二恶英、放射性核素等有毒有害物质,这些物质有可能对环境及人 类和动物健康造成较大的危害。

1.2.1 污泥中盐分对环境的污染

污泥含盐量较高,会明显提高土壤的电导率、破坏植物养分平衡、抑制植物 对养分的吸收,甚至对植物根系造成直接损害,同时盐分增加离子间的拮抗作用 会加速有效养分的淋失。

1.2.2 污泥中的病原微生物污染

污水处理过程中,大部分污水中的病原体进入污泥中沉淀下来。在新鲜污泥 中可以检测到多达上千种的病原体,其中寄生虫具有较大的危害性。污泥农用过 程中可能引起潜在的疾病流行,被认为主要与沙门氏菌和绦虫卵有关。污泥中病 原体对人或动物的污染途径主要有以下4种^[2]:

- ◆ 直接与污泥接触
- ◆ 通过食物链与污泥直接接触而污染
- ◆ 水源被病原体污染
- ◆ 病原体首先污染了土壤, 然后污染水体

1.2.3 污泥中 N、P 的污染

在降雨量较大地区且土质疏松的土地上施用富含 N、P 的污泥后,有机物的分解速度大于植物对 N、P 的吸收速度时, N、P 等养分可能随着水土流失进入地表水体而引起水体富营养化,进入地下引起地下水污染。

1.2.4 污泥中重金属对环境的污染

污泥中含有大量的重金属,在施用于土壤后,将累积于地表层土壤或进入水体或生物链造成二次污染,这严格限制了污泥在土地方面的应用。而且,重金属一般溶解度很小,性质比较稳定,所以其潜在毒性易于在植物和动物以及人体中积累,造成皮肤病和肾、肝损伤等病症^[6]。如日本的水俣病,就是因为烧碱制造工业排放的废水中含有汞,经生物作用变成有机汞后造成的。据"联合国工业发展组织"项目组的报告^[7],陕西省长安县岳村农田于 1977 年至 1996 间由使用的是未经处理的高含铬污泥(20~30g/kg)后,由于铬在土壤中的累积,施泥样田从一级降为二级,而且从这些土壤中长出的小麦含铬量超标。

同一种金属,因其化学形态和化合价不同,其在环境中的毒性也不相同,难 容化合物,如氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐因溶解度低其毒性也低于易溶解的化合 物的毒性; 六价铬、二价锰及亚硝酸盐等的毒性分别要高出三价铬、四价锰、硝 酸盐的毒性数倍到几十倍。因此,重金属的生物活性、迁移性及对环境可能造成 的危害很大程度取决于其在环境中的存在形态^[2,6,7,8]。

◆镉 Cd

镉不仅会影响植物的产量,而且也会因食用被镉污染的植物而对人体和动物

的健康造成危害。特别在酸性土壤中,植物对镉的吸收特别强。据不同的土壤性 质,当土壤中的镉含量在 1.7~80mg/kg时,植物减产 25%以上。镉对稻谷的影 响最为明显,当土壤中镉含量略有增加,稻谷中的镉含量会迅速增加。有研究表 明,镉在植物体内积累与土壤中锌和镉的比值有关。镉对人体的各个系统都有毒 害作用,如镉中毒可在肾脏、肝脏、胃肠系统、心脏、胰脏、骨骼和血管中观察 出病变。慢性镉中毒的临床表现为肺气肿、骨质改变与贫血^[9-11]。

◆铜 Cu

铜是植物生长的必要元素。但浓度过高时,特别是在酸性及有机质含量较低的土壤就会产生毒害作用。植物吸收后,铜主要集中在植物的次根部,当含量超过 20~200mg/kg 时就会导致植物绝产。铜在土壤中的过量存在还会影响微生物的活动,也能够使二价铁氧化为三价铁,使植物因不能吸收足够的水溶性二价铁而造成植物性缺铁。还有,含铜量较高的植物用作饲料时,对反刍动物尤为有害。

◆铅 Pb

铅主要影响植物的光合作用。由于土壤对铅有良好的吸附性,所以植物对铅 的吸收较少,但当土壤中铅的含量较高时,植物根部的铅含量随之增加。铅对动 物的危害主要是累积中毒。铅被人体吸收后,可大部分蓄积于人的骨骼中,损害 骨骼造血系统和神经系统,表现为贫血、末梢神经炎,出现运动和感觉异常。美 国研究认为,人体血铅浓度增加,对健康的损害也相应增加。世界卫生组织规定 铅的每人每日摄取最高限量为 0.43mg/d^[2,8]。

◆锌 Zn

土壤中锌含量较高时对植物是有害的,浓度超过 200mg/kg 时会造成植物减产,导致植物中锌含量过高。锌对植物的毒性作用与其在土壤中存在的化合物形式有关。

◆铬 Cr

Cr对动植物的作用有利有弊。微量铬对植物生长,特别是对植物的光合作用 和叶绿素的形成有刺激作用。大约 95%的植物吸收的铬留在根部,低浓度的Cr⁶⁺ 可以提高植物体内酶活性与葡萄糖含量,高浓度时则阻碍水分和营养向上部传 输,并破坏代谢作用。微量的三价铬对豆科植物的根块也是有益的。目前,尚不 清楚三价铬对植物的毒害作用。然而,六价铬的毒性是非常高的,还是致癌物质。 当土壤中缺少铁和铅,同时铬含量又比较高(酸性土壤中超过 500mg/kg,中型

土壤中超过1000mg/kg)时,就会明显发生植物毒性作用。人体中含铬过低会食 欲减退,含量高时会发生口角腐烂、腹泻和消化紊乱等症状。铬酸盐粉尘及铬酸 雾可引起鼻中隔穿孔,部分长期接触者有头痛、消瘦、胃肠道溃疡、轻度肾损伤 的现象。

◆镍 Ni

对大部分植物而言,在酸性土壤中镍都是有毒性的。植物中的镍含量超过 50mg/kg时,会造成减产。

土壤的 pH 值与氧化还原状态对重金属毒性作用的发挥影响很大,如镉、铜、铅、锌、铬、镍等重金属阳离子的溶解度在酸性土壤中最高,在碱性土壤中最小。

1.3 污泥的处理处置

固体废弃物处理是指对当前技术条件下无法继续利用的固体污染物的终端 处理。城市污泥属于固体废弃物。污泥处理是为了防止其对环境造成污染确保现 在和将来都不会对环境和人类造成危害或不良影响。污泥中含有大量的 N、P 等 农作物生长所必需的肥料成分,其有机腐殖质是良好的土壤改良剂,将之农用具 有良好的环境效益和经济效益;污泥中的大量的有机物也带有大量的热量,可以 进行热能利用。但是,污泥中含有病原体、重金属很多有害物质,这些物质一旦 进入食物链将会引起严重的健康问题,因此,世界各国都十分关注污泥问题并积 极寻求安全、经济、合理的处置和利用城市污泥的办法。污泥处理处置的目的主 要有以下四点:

◆ 稳定化

污泥的稳定化处理指通过处理使污泥停止降解,使污泥稳定化,从而避免二 次污染。从污水处理厂出来的混合污泥中含有碳水化合物、脂肪、蛋白质等有机 物,而且还含有大量的微生物,堆放时会自发的发生厌氧生物反应,极易腐败并 产生恶臭异味并导致污泥脱水性质恶化。污泥稳定化处理的目的就是:通过处理 避免发生不希望发生的生物反应或者使生物反应朝着希望的方向进行;改善污泥 的脱水性质、减少污泥量。污泥稳定主要有生物稳定法和化学稳定法。生物稳定 法是采用生物好氧或厌氧消化工艺,使污泥中的有机组分转化成稳定的最终产 物;化学稳定法是添加化学药剂,终止污泥中微生物的活性来稳定污泥,如投加 石灰,提高 pH 值在 11.0~12.2 时即可实现对微生物的抑制,使污泥稳定。同时

还能杀灭污泥中病原体微生物。但化学稳定法不能使污泥长期稳定,因为若将处理过的污泥长期存放,污泥的 pH 值会逐渐下降,为生物逐渐恢复活性,使污泥失去稳定性。

◆ 无害化

污泥中,尤其是初沉淀池污泥中,含有大量病原菌,寄生虫卵及病毒,易造 成传染病大面积传播。肠道病原菌可随粪便排出体外,并进入废水处理系统,感 染个体排泄出的粪便中病毒多达 10⁶个/g。实验室研究表明,加到污泥悬浮液中 病毒能与活性污泥絮体结合,因而在水相中残留的相当少。病毒与活性污泥絮体 的结合符合Freundlich吸附等温式,表明污泥絮体去除病毒是一种吸附现象。病 毒与污泥絮体的吸附出现很快,用氚标记的脊髓灰质炎病毒与污泥絮体混合 1min后 60%即与污泥絮体结合,混合 10min后,在水相中残留 5%。对日本 17 个污水处理厂所取得污泥样品分析,粪便大肠杆菌的平均个数为 10⁵个/g(MPN)。 污泥中还含有多种重金属离子和有毒有害的有机物,这些物质可从污泥中渗滤出 来或挥发,污染水体和空气,造成二次污染。因此污泥无害化的目的就是要去除、 分解或者"固定"污泥中的有毒有害物质(重金属、有机有害物质)及消毒灭菌, 使处理后的污泥在污泥最终处置中不会对环境造成危害。

◆ 减量化

污泥的含水量高,一般含水率 95%左右,体积很大,不利于贮存、运输和消纳,减量化十分重要。图 1-2显示了生活污水污泥其体积随含水率降低而减少的变化关系^[9]。由图可知含水率降低到 85%,体积只有原来的 1/3 (333L);降低到 65%,体积只有原来的 1/7 (143L);进一步降低到 20%,体积只剩下原来的 1/16 (62.5L)。可以用泵输送的污泥,一般含水率均在 85%以上。含水率为 70%~75%的污泥呈离散状态,10%~15%含水率下的污泥则成粉末状态。污泥减量(包括体积的减量和质量的减量)目的是减少污泥最终处置的量,降低污泥处理及最终处置费用;体积减量主要通过浓缩、脱水、干化过程使污泥含水率降低,质量减量主要通过焚烧和热解等热化学过程实现。

◆ 资源化和最终处置

资源化处置就是要达到处理污泥的同时实现变废为宝、化害为利、循环利用、保护环境的目的。

为实现污泥稳定化、无害化处理,目前世界各国污泥处理采用比较多的处理



方法有卫生填埋、水体消纳、土地利用、热化学处理四种处理手段。



1.3.1 污泥的卫生填埋

卫生填埋操作相对简单,投资费用较小,处理费用较低,适应性强,但其占 用土地严重,如果防渗漏技术不够将导致潜在的土壤污染和水体污染。污泥既可 单独填埋也可以与生活垃圾、工业废弃物混合填埋。污泥填埋场一般选在废弃的 矿坑或天然的低洼地。在与城市生活垃圾混合填埋时,当生物污泥与垃圾比例在 1:10 时,填埋垃圾的物理、化学稳定过程明显加快^[13]。污泥填埋时,不但要选 择好合适的谷地作为填埋场,还应考虑到环境卫生问题。建设填埋场时,地点必 须选择在底基渗透系数低且地下水位不高的区域,填坑铺设防渗性能好的材料, 卫生填埋场还应配设渗滤液收集装置及净化设施。目前我国修建的卫生填埋场 中,都用高密度聚乙烯作防渗层,以避免对地下水及土壤造成二次污染。

填埋技术发展到现在已是一项比较成熟的污泥处置技术。但由于渗滤液的潜 在污染以及土地资源的减少,填埋技术处理标准要求也越来越高。德国已在 2000 年开始要求填埋的污泥中有机物含量小于 5%;英国的污泥填埋量由 1980 年污泥 产量的 27%下降到 1995 年的 10%,预计 2005 年将继续下降到 6%,并且英国已 于 1996 年 10 月开始对污泥填埋进行征税;美国有些州已经禁止污泥填埋,据美 国环保局估计,今后几十年内美国 6500 填埋场将有 5000 个关闭。

污泥填埋并没有最终避免环境污染,而只是延缓了污染产生的时间。在大多数国家中,特别在发展中国家,污泥填埋仍是目前污泥处置的主要途径之一,我

国目前普遍采用填埋法,但随着可填埋范围日益减少和经济发展,人们对环境问题日益关注,填埋处理所占的比例会越来越小,并受到越来越严格的限制。

1.3.2 污泥的水体消纳

利用江河湖海消纳城市污泥一般不需进行严格的处理,也不需脱水处理。对 于沿江沿海城市来说处理费用较低。但污泥进入水体后,其中携带的大量有毒有 害物质也进入水体,导致水体富营养化,重金属含量超标等引起水体恶化,影响 水生生态环境。随着生态环境意识的加强,人们越来越多地关注污泥海洋倾倒对 海洋生态的影响。美国 1988 年已禁止海洋倾倒并在 1991 年全面加以禁止;日本 对污泥的海洋投弃也作了严格规定;欧盟于 1998 年底已禁止成员国向海洋倾倒 污泥(欧共体城市废水处理法令 91/271/EC);我国政府 1994 年初接受 3 项国际 协议,于 1994 年 3 月 20 日起不在海上处理工业废物和污水污泥。

1.3.3 污泥的土地利用

1.3.3.1 污泥直接农用

污泥直接农用投资少,能耗低,运行费用低。污泥中含有 N、P 等农作物生 长所必需的肥料成分,其有机腐殖质是可有效改善土壤结构,保持土壤肥力,污 泥用于林地、市政绿化不易引起食物链污染,用于严重扰动的土地(如矿场土地、 森林采伐场、地表严重破坏区域等复垦土地),可以减少污泥中有害无毒人类的 威胁,既处置了污泥又恢复了生态环境。但也容易引起重金属、病原微生物、N、 P 流失及难降解有机物对水体的污染。

1.3.3.2 污泥堆肥

污泥堆肥是从 20 世纪 60 年代发展起来的一项新型生物处理技术, 是利用污 泥微生物进行发酵的过程。在污泥中加入一定比例膨松剂和调理剂(如秸秆、稻 草、木屑、生活垃圾等), 微生物群落在潮湿环境下对多种有机物进行氧化分解 并转化为腐殖质。经过堆肥处理的污泥质地疏松、阳离子交换量显著增加、容重 减小、可被植物吸收利用的营养成分增加、病原菌和寄生虫几乎全部杀灭。

污泥堆肥主要用于农业和林业,随着人们健康意识的增强、对食品的清洁生 产和人类无污染食品消费的关注增加了对污泥土地利用的争论。因此,世界各国 根据各自具体情况都制定了自己相关的城市污泥土地利用标准。我国在这方面也

制定了相关的国家标准,如GB4284-84《农用污泥中污染物控制标准》。

1.3.4 污泥热化学处理

污泥热化学处置是使污泥在高温条件下迅速实现污泥减容减量化、稳定化、 无害化、资源化的一种污泥处置途径。1)减量化,通过加热破坏细胞结构,使 污泥中的内部水释放出来而被脱除,例如,焚烧工艺可使所处理的污泥(实际是 焚烧后的灰渣)含水率降到零,实现最大限度的减量化;2)稳定化和无害化, 通过加热使污泥中的有机物质发生化学反应,氧化有毒有害物污染物(如 PAHs、 PCBs 等),杀灭致病菌等微生物;3)资源化,一方面通过热化学处理后的城市 污泥,由于已经稳定化,可以进行相关的资源化利用,另一方面热化学处理可以 将污泥中的大量有机物转化为可燃的油、气等燃料。

由于城市污泥的热化学处理具有处理彻底、速度快,占地面积小,无害化、 减量化和资源化效果明显等优点,被认为是很有前途的城市污泥处理方法,正受 到各国广泛的重视。热化学利用将是污泥资源化利用最有发展前景的方向之一。 随着经济的不断发展和污泥热化学利用处理技术的不断发展成熟,采用热化学处 理的污泥量将大幅增加。通常污泥热化学处理的方法有污泥焚烧、污泥热解和污 泥熔融。

1.3.4.1 污泥焚烧^[2,3,14,15]

污泥焚烧主要燃烧污泥中的可挥发部分,是最彻底的污泥处理方法,使有机 物碳化,大大减少需要最终处理物质的量,焚烧后的灰渣还可以作为原料制成建 材产品;病原微生物都被杀灭,有毒污染物都被氧化;处理速度快,不需要长期 储存,占地少;设计良好的焚烧炉不但能够自动运行还能提供多余的能量可用于 供热或发电。但污泥焚烧也有一些不足之处,处理设备投资大、处理费用高;焚 烧过程可能产生二次污染,如含二恶英的有害气体,有害废渣等。

污泥中的水分在污泥焚烧后都以水蒸气的形式随尾气一同排出锅炉,水蒸气 的气化潜热带走大量的能量,因此,污泥水分含量越高,造成的能量损失越大(图 1-3 示出了污泥含水量与热值之间的关系^[2])。污泥的热值是影响污泥焚烧过程重 要因素,污泥热值越高,焚烧可供利用的能量就越多;热值越低,可供利用的能 量也越少,当低于一定值的时候,污泥焚烧过程能量就不足以自给,需要有外加 的热源,消耗大量的辅助燃料才能维持热平衡(图 1-4^[2]示出了污泥热值、干物

质与热平衡自给自足烘干焚烧范围)。



图 1-3 污泥含水量与热值之间的关系

Fig.1-3 Relation between moisture and heating value of sewage sludge





图 1-4 热值、干物质与热平衡自给自足烘干焚烧范围 Fig.1-4 Heating value, dry mass and self-supply energy scope of sludge incineration

为防止污泥焚烧引起二次污染,污泥焚烧温度控制在 850℃~950℃,可以防止二恶英的生成,同时也可以将NO_x、CO的排放量将达最低;在尾部安装净化设备进行有效的尾气处理使烟气排放达标。

自 1934 年,美国密歇根州安装第一台多膛炉最早用于污泥焚烧以来,污泥 焚烧技术得到了广泛应用,污泥焚烧在污泥处理总量中所占的比重不断增加,在 日本已达到 60%以上,欧盟也在 10%以上,预计 2005 年将达到 38%^[2]。

1.3.4.2 污泥热解^[3,16-21]

污泥热解(污泥热解流程示意图见图 1-5^[17])是近几年发展起来的一种能量 回收型的污泥处置技术,指污泥在隔绝氧气或低于理论燃烧需氧量条件下加热到 一定温度(高温: 500℃~1000℃,低温: <500℃),借助污泥中所含的硅酸铝和 重金属(尤其是铜)的催化作用将污泥中的脂类和蛋白质转变成碳氢化合物,最终 产物为油、碳、非冷凝气体和反应水。在高温缺氧条件下,污泥中含C、H的挥 发性组分气化,由于各部分键能和催化作用,分解组合成可燃气和油,一部分碳 残留在未挥发的固体内,形成可燃碳。生活污泥产油率为15%~36%(热值:39~ 39MJ/Kg),产碳率 20%~60%(热值: 10~15MJ/kg),产油量随污泥不同而有 差异,一般产油量为200~300L油/吨干物质,其中含量最多的组分与柴油相似。 可利用热解的部分产物(碳、气和油)的燃烧来提供能量干燥热解的污泥,实现能 量循环; 热解生成的油(质量上类似于中号燃料油)还可用来发电, 因此污泥热解 有着可观的发展应用前景。Bridle^[21]开发了"Enersludge"热解处理技术(见图 1-6^[21]),并且于 1997 年在澳大利亚柏斯兴建第一座商业化的污泥炼油厂,用来 处理西澳大利亚水处理公司的污泥,处理能力可达干污泥 25t/d。最终产物为燃 料油和一种应用于建筑工业的灰。污泥中含氯有机物被分解掉,并且重金属离子 也被固定在灰粒中,产物油回收了污泥所含能量的约50%。

污泥热解是污泥焚烧的一种改进,可能降低污泥焚烧的高昂费用。由于影响 污泥热解的因素很多,在污泥热解前应确定最佳的反应参数。另外,污泥热解前 必须进行干燥预处理,消耗大量的能源,为节约能源,英、美等国有学者提出热 解油化的方法,即污泥在 300℃,100atm 条件下反应生成油状物,由于生活污泥 处理能增加有机质转化率,燃油产率达 16%。在处理高含水率(70%~80%)污 泥时也无需进行预干燥处理,大大的降低了处置过程中的能耗,节约了大量的能 源,充分实现了污泥资源化,但其恶臭问题尚待解决。

在采用污泥热解处置污泥时,要防止可能引起的二次污染问题,要注意污泥 热解后各热解产物中重金属的含量及其形态分布情况,尾气中也含有重金属,必 须进行处理后才能排入大气;热解后污泥中的大部分重金属还会残留在灰渣中, 其形态情况和原始污泥会有很大差异,我们必须密切关注。



污泥热解流程示意图







图 1-6 EnerSludge生产性流程^[21] Fig.1-6 Conversion Plant Process Flow Diagram

1.3.4.3 污泥熔融^[12]

污泥熔融处理技术是将污泥进行干燥后,经过1300℃~1500℃的高温处理, 燃尽其中的有机成分,并使灰分在熔液状态输出炉外,经自然冷却,固化成火山 岩状的炉渣。这种炉渣可以作为建筑材料。

污水厂污泥在干燥状态具有 11~19MJ/kg 的发热量。所谓污泥的熔融方法是 使脱水滤饼的水分蒸发,变成干燥污泥,再通过特殊结构的熔融炉,使干燥污泥 处在高于其熔点温度的炉内燃烧,剩下的不可燃成份始终保持着熔液状态流出炉 外,冷却后生成炉渣。

干燥污泥所需的热量,大部分来自炉内的高温燃烧排气,回收其中的一部分

用于脱水滤饼的干燥。

在使用机械脱水机处理污泥时,一般要添加凝聚剂(调理剂)。如果使用的 凝聚剂为有机质时,灰分的碱度是 0.2~0.5g/g,熔点为 1 200℃~1 300℃。通常 使用氯化铁和石灰作为凝聚剂时,灰分的碱度大,熔点也高。因此熔化炉必须保 持 1300℃以上的高温,而且必须注意保持熔渣在炉内始终处于熔化状态。能满 足这种要求的熔化炉有以下几种:1)底焦熔化炉,把干燥污泥和焦炭交替地投 入炉内,使底焦起到炉排的作用,并燃烧提供足够的能量维持熔化炉内必要的高 温,这种方式就是底焦熔化炉。2)表面熔化炉,是由内筒和外筒构成的竖型炉, 通过外筒的旋转定量地供给污泥,在热解室内,污泥处在倒圆锥空间内被燃烧, 在炉顶和倒锥面之间形成反射炉方式,以维持高温熔化。3)旋转熔化炉,在竖 式圆筒形炉内,使燃烧空气夹带着经干燥、粉化的污泥进入炉内,在竖式圆筒形

污泥熔融处理的温度高,对有机质的分解接近100%(包括耐热分解有机物), 无机熔渣的化学性质稳定,其中的重金属几乎完全失去可溶出性,因此比一般焚 烧处理有更安全的环境特性。问题是熔融设备造价高,熔融过程的辅助燃料用量 大,目前除日本,尚无其他国家发展和应用污泥的熔融处理方法。

1.4 污泥中重金属元素的分析方法

重金属在环境中,通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等各种反应,形成不同 的化学形态。重金属的形态影响它的活性和对生物的有效性,重金属不同形态表 现出不同的生物毒性和环境行为。人们逐渐认识到,污泥中重金属的对环境危害 的大小,更大程度上取决于其形态分布^[22,23]。因此,研究污泥中重金属的存在形 态及其迁移对污泥的处理处置及防止污泥中重金属对环境造成二次污染有重要 意义。

逐级化学提取法利用不同形态元素在特定试剂中溶解性的差异,选择适当的 化学试剂及条件将固体样品中的微量元素选择性的提取到特定的溶液中,然后测 定该溶液中微量元素的含量从而确定该元素特定形态在污泥中的含量或分布。

逐级化学提取法是定量研究污泥中金属元素存在形态的有效方法。重金属化 学形态分级方法和提取剂的选择有多种,如三态分级法^[24]、五态分级法^[25,26]以及 七态分级法^[27,28]。目前,被人们广泛接受的分级方法是修正的Tessler^[25](1979)

五态分级法,将固体颗粒物重金属化学形态分为5种:

- 可交换态:主要包括可溶于水的元素形态,与有机质吸附(包括有机质以离 子交换态结合的外部络合物)及与无机质吸附的重金属,水相中重金属离子 的组成和浓度变化主要受这部分重金属吸附和解吸过程的影响。
- 碳酸盐结合态:主要包括颗粒物中与碳酸盐结合在一起或本身就是碳酸盐沉 淀的重金属。这部分重金属对 pH 值变化最为敏感,在酸性条件下容易溶解 释放。
- 铁锰氧化物结合态:主要包括与铁锰氧化物结合在一起或本身就成为铁锰氧 化物沉淀的重金属。这部分重金属在氧化还原低电位时容易释放出来。
- 有机结合态:主要包括金属硫化物沉淀及与各种形态有机质结合的重金属, 这部分被认为比较稳定。
- 残渣态:主要包括存在于石英、粘土矿物等晶格里的重金属,通常不能被生物吸收,是生物无法利用的部分。

1.5 污泥热化学处理及重金属转化的研究现状

Lilly Shen^[29,30](2004,2003)等人的研究表明,温度 500℃和停留时间 20min 条件下污泥热解得到最大的产油率,热解温度 525℃,停留时间 1.5s条件下,得 到的最大产油量为污泥进料量的 30%。B. Khiari^[31](2004)等人考察了传热速率, 温度,压力,混和程度,反应停留时间及流出速度对污泥热解产物(液体,气体, 碳)的影响,得出热解以挥发性组分气化开始,继而是非挥发性成份热分解生成 半焦和大量的焦油、气体,接着半焦高温分解或与半焦氧化同时进行生成大量的 碳氢化合物和芳香簇化合物。温度高于 550k时,热解和氧化反应可能同时发生。

M. Diaz-Somoano^[32](2005)等人采用HSC-Chemistry 4.0 软件通过热力学平衡 计算对污泥、废木材及垃圾衍生燃料(RDF)与煤混合燃烧的过程中,痕量金属 (Hg, Cd, As, Pb, Sb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni 和 V)元素的挥发性进行预测表明,大部 分金属随HCl浓度增加在气相中的浓度增加,随SO₂浓度增加在固相中的浓度增 加。Marani D.^[33](2003)等人研究污泥在循环流化床中焚烧过程重金属元素Cd、 Cr、Mn、Ni、Pb、Zn的迁移特性认为,Pb和Cd元素在布袋除尘器和旋风分离器 飞灰中富集,其富集程度主要受污泥中Cl元素浓度的影响。李爱民^[11]等人研究了 污泥焚烧底灰中重金属残留特性,认为Pb、Cd和Cu元素在灰渣中的残留率随温

度升高而降低,随在终温停留时间增加而降低,Zn、Cu、Cr主要残留在灰渣中, Pb、Ni、Cd部分残留在灰渣中。Antonis^[34]等人研究了污泥分别在105℃、250℃、 650℃、900℃条件下焚烧过程中,认为重金属(Cr、Cu、Ni、Pb、Zn)的形态 分布的迁移规律,随热处理温度的增加处于不稳定形态重金属大量地向更稳定的 化学形态转化,在残渣态的分布明显增加。刘连芳^[35](2004)等人研究了污泥热化 学处理过程中重金属在底灰中的残留特性,认为焚烧时间为4min时流化床焚烧 与固定床焚烧底灰中重金属残留规律基本相似。张云鹏^[3]对污泥中的重金属型态 分布进行了研究,认为污泥中Ni、Cr和Zn的生物活动性很高,应重点注意其可能 对环境造成的污染。对污泥热解特性进行研究,认为污泥热解和燃烧曲线与污泥 来源和处理方式有关,经过厌氧消化的污泥,其第一步分解到450~500℃明显 有碳形成,然后形成的碳在高于450~500℃的温度燃烧。

1.6 课题提出

随着污泥引起的环境问题日益突出,污泥减量化、稳定化、无害化处理后作 为资源利用已成为趋势。如前所述,,热解焚烧是污泥处理减容减量最有效的方 法。污泥中重金属的存在形态不同,其毒性也不同,对环境可能引起的危害也不 同。本课题对我国污泥热解过程中重金属元素的在残渣中的富集特性、化学形态 转化和浸出特性变化作详细的考察,以期为污泥处理和资源化利用提供参考依 据。主要研究内容如下:

- 考察不同城市来源污泥中重金属(Cd、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Hg、As)含量、形态分布和浸出特性;
- 采用不同城市来源的污泥进行热解试验,考察热解产物特性及残渣中重金属 含量、形态分布和浸出特性;
- 改变工艺参数(热解气氛、热解温度),考察热解产物中重金属含量、其形态分布和浸出特性;

第二章 实验及分析测试方法

本章主要介绍本论文的实验工作中有关操作的详细步骤以及所用到的实验 装置、试剂和设备,主要包括:污泥样品的选取制备及其特性,热解实验装置, 实验条件,微量元素含量的测定方法和用于微量元素形态分析的逐级化学提取 法,微量重金属元素的浸出毒性实验方法等。

2.1 污泥的选取、样品制备及污泥样品特性

本论文实验样品为 2003 年采自杭州四堡污水处理厂的污水污泥(SB),分别 于 2003 年和 2005 年两次从广州市大坦沙污水处理厂取样的污泥(DTS03 和 DTS05)。四堡污泥在机械脱水前经过厌氧中温消化处理,工业废水约占总污水 处理量的 60%。大坦沙污水处理厂采用A²/O污水处理工艺和生污泥脱水工艺, 主要处理生活污水,生活污水占总污水处理量的 80%左右。

自污水处理厂取回的脱水污泥样品测定含水率后,在105℃烘干至恒重,置 于研钵中研磨,过80目(粒径≤200µm)尼龙筛,置于干燥箱内保存供重金属形 态分析、浸出毒性分析和污泥热解实验用。污泥样品的工业分析和低位热值、元 素分析和污泥中Cl的含量,重金属元素的含量分别列于表2-1~表2-3。

Table2-1 Proximate analysis and LHV of sludge samples									
样只		LHV							
1十 日日	M _{ar}	V_d	FC _d	A _d	MJ/kg				
SB	84.21	25.03	3.25	71.72	5.7				
DTS03	84.60	47.67	8.44	43.89	12.1				
DTS05	77.42	33.23	6.47	60.30	7.47				

表 2-1 污泥样品的工业分析和热值分析结果

表 2-2 污泥样品的元素分析和 Cl 含量分析结果

样只		元素分析,dry wt%								
行于中国	Ν	С	S	Н	O*	mg/kg				
SB	2.26	13.53	0.89	1.50	10.10	257.2				
DTS03	4.81	26.86	0.94	3.65	19.85	227.7				
DTS05	3.03	18.62	0.52	2.18	15.35	190.2				

Table2-2 Ultimate analysis and Cl of sludge samples

*: 差减法计算

长口				重金属	元素含量	, mg/kg					
作十日日	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn		
SB	19.5	726.1	7.5	123.5	214.5	554.2	43.7	211.5	3065.8		
DTS03	36.0	917.4	8.6	177.9	218.8	578.6	50.4	170.1	1563.8		
DTS05	89.5	712.9	22.7	213.9	356.2	1702.6	68.7	287.3	1705.8		
pH≥6.5(1)	75		20	1000	500		200	1000	1000		
pH<6.5(1)	75		5	600	250		100	300	500		

表 2-3 污泥样品中的重金属含量 Table 2-3 Concentrations of heavy metals in sewage sludge samples

(1) GB4284-1984

2.2 热解实验装置及实验条件

本论文采用固定床对污泥样品热解进行实验,考察了不同温度下所得热解产物的特性及热解温度、热解气氛对污泥中重金属元素在残渣中的富集特性,形态 迁移特性,浸出特性的影响。



图 2-1 污泥热解实验装置

Fig. 2-1 Schematic diagram of sludge pyrolysis

1.气瓶 2.减压阀 3.转子流量计 4.反应器 5.电热炉 6.污泥样品 7.测温控温仪 8.焦油收集瓶
 9.冰盐水浴 10.集气瓶 11.排水槽

1-Gas cylinder, 2-Reductor, 3-Gas flowmeter; 4-Reactor (quartz tube); 5-Electric furnace, 6-sludge sample, 7-Temperature controller, 8-Tar trap, 9-Ice water cooling, 10-Gas collector, 11-Drainge

固定床热解装置如图 2-1 所示,由气瓶,内径为 66mm 的石英管(4),电加 热炉(5),焦油收集装置(8)和气体收集瓶(10)组成,反应器在电路中的恒 温段约 200mm。

热解实验时,通常在反应料床内装污泥样品约 150g 放入反应器的一端,首 先通载气吹扫大约 150 分钟,载气流速为 40l/h,停止通载气。然后,推送料床 到反应器中部区域在设定温度下热解,反应停留时间为 60 分钟,电炉停止加热,继续通入流量为 201/h 的载气对热解的固体产物进行冷却。等到反应器内的温度 冷却至常温后收集反应器中的热解残渣 (CZ)(实验污泥样品记为干污泥(Dry), 500℃热解残渣记为残渣 1 (CZ1), 600℃热解残渣记为残渣 2 (CZ2), 700℃热解残渣记为残渣 3 (CZ3), 800℃热解残渣记为残渣 4 (CZ4), 900℃热解残渣记 为残渣 5 (CZ5))。

本实验研究采用热解反应温度分别为 500、600、700、800 和 900℃,热解 气氛分别为N₂和CO₂,热解反应时间为 60 分钟,反应压力为常压。

2.3 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn 的分析方法

2.3.1 重金属元素总量测定—化学分析法

干污泥及热解残渣中 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn 含量的测定 采用化学分析方法,使用热电佳尔——阿许公司产 IRIS 1000 ER/S(A)型电感耦合 等离子体发射光谱(ICP-AES)测定。

称取 0.3000g (精确至 0.0001g) 在 105℃烘干的污泥样品或热解残渣于试管 中,加入 3ml浓硝酸 (HNO₃) 和 1ml高氯酸 (HClO₄),置于远红外电热炉上消 解,用二次去离子水稀释定容至 25ml,由ICP-AES测定溶液中元素As、Ba、Cd、 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn的浓度,并结合样品质量、稀释容积确定该元素在污 泥或残渣中的含量 (为避免背底误差,每次ICP-AES测定均带有空白)^[36]。

2.3.2 重金属元素形态分析一逐级化学提取法^[25,37,38]

本论文采用第一章中总结的修正的Tesslier^[25]逐级化学提取法来研究污泥及 残渣中重金属元素As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn的各种形态分布,包 括离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态。使用 5种不同酸性或氧化性的溶液,利用不同形态元素溶解度的差别,将其逐级分离 提取,具体步骤如下:

第一步 提取可交换态元素

称取 1.0000g试样于 50ml离心管中,加入 1.0 mol/l、pH为 8.2 的醋酸钠 (CH₃COONa)溶液 20ml,在 20±2℃下振荡 1h后,在 4000rpm离心机中离心 分离 30min,分取上层清液后,用 10ml二次去离子水洗涤离心管中的沉淀并离心 分离两次,将提取分离的澄清液及两次洗涤的洗涤液在 50ml容量瓶中用二次去 离子水定容,由ICP-AES测定As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn和Mn的浓度(为 避免背底误差,每次ICP-AES测定均带有空白)。离心管中的残渣供下一步提取 分析用。

第二步 提取碳酸盐结合态元素

往第一步提取后所得到的残渣中加入 1.0 mol/l醋酸钠(CH₃COONa,用 CH₃COOH调至pH5)溶液 10ml,在 20±2℃下振荡 5h,然后离心分离、洗涤、 定容、测定各金属元素的离子浓度,与第一步相同。

第三步 提取铁锰氧化物结合态元素

向第二步提取后所得到残渣中加入pH约为 2 的醋酸(CH₃COOH,内含 0.04mol/l盐酸羟胺(NH₂OH・HCl))溶液 20ml,在 96±2℃水浴条件下振荡反 应 3h,然后离心分离、洗涤、定容、测定各金属元素离子浓度,与第一步相同。

第四步 提取有机物结合态元素

将第三步提取后所得到的残渣加入 3ml浓度为 0.02mol/l的硝酸(HNO₃)溶液和 5ml浓度为 30%的双氧水(H₂O₂,用HNO₃调整为pH=2)溶液,在 85±2℃ 水浴条件下间歇振荡 2h;冷却后,再加入 3ml,30%的双氧水(H₂O₂,用HNO₃调 整为pH=2)溶液,于 85±2℃水浴中间歇振荡 3h;冷却后,再加入 5ml,20%(v/v)的硝酸(HNO₃,内含 3.2mol/l醋酸铵(CH3COONH₄)溶液,用二次去离子水稀释至 20ml,连续振荡 30min,然后离心分离、洗涤、定容、测定各金属元素的离子浓度,与第一步相同。

第五步 提取残渣态元素

将第四步提取后所得到的残渣转移至试管中,加入 3ml浓硝酸(HNO₃)和 1ml高氯酸(HClO₄),置于远红外电热炉上消解。然后稀释定容、测定各金属元素的离子浓度,与元素总量的测定相同。

2.4 重金属的浸出特性分析—水平振荡法^[39,40]

污泥及热解残渣中重金属的浸出毒性测定参考国家标准 GB5086.2-1997(固体废物浸出毒性浸出方法—水平振荡法)测定,为了测定污泥和残渣中重金属在不同环境条件下的浸出特性,本论文考察了在不同 pH 浸取液(用醋酸钠和醋酸

调节)条件下,As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn 元素的浸出值。具体 实验步骤如下:

- 1. 称取 100.0000g 试样(干基)放入容量为 21 的广口聚乙烯中;
- 分别向每个瓶中加入11(固液比为1:10)浸取液(蒸馏水、pH值分别为5.7、 5和4的醋酸钠-醋酸混合液),摇匀;
- 盖紧瓶盖后垂直固定于往复式水平振荡器上,室温下振荡 8h(转速为 (110±10)rpm,振幅 40mm),然后取下静置 16h;
- 用 0.45μm 微孔滤膜过滤,收集全部滤液即浸出液,由 ICP-AES 测定浸出液 中重金属 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Mn 元素的浓度(为避免背 底误差,每次 ICP-AES 测定均带空白)。

2.5 其它仪器及使用条件

(1) 干燥设备

本论文所涉及到的固体样品(干污泥、热解残渣)的干燥均在电热干燥箱内 进行,烘干温度为105℃。

(2) 离心分离机

离心分离机用于逐级化学提取和氯元素测定实验中固体物的沉淀和上清液的分离。使用转速为 4000rpm.

(3) 往复式水平振荡器

往复式水平振荡器用于浸出特性分析中溶液的均匀振荡,污泥及残渣加入不同的提取液后,放在数显测速振荡器上按规定的频率和振幅振荡。

(5) 电热恒温振荡水槽

电热恒温振荡水槽用于逐级化学提取实验中溶液的恒温振荡。污泥及残渣加 入不同的提取液后,放入电热恒温振荡水槽中在规定的温度下恒温振荡。

2.6 化学试剂

双氧水、硝酸、高氯酸, 广州化学试剂厂生产, 优级纯 醋酸钠, 上海生工生物工程有限公司生产, 优级纯 醋酸, 广州化学试剂二厂生产, 优级纯 醋酸铵,天津市光复精细化工研究所生产,优级纯 盐酸胲,天津市光复精细化工研究所生产,分析纯 二次去离子水由蒸馏水经纯水制备机处理得到

第三章 重金属在热解残渣中的富集特性

本章主要讨论了在固定床反应器内,污泥热解过程中,热解温度以及热解气 氛对 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 在热解残渣中富集特性的影响。 在氦气气氛下,讨论热解温度对重金属在热解残渣中富集特性的影响;在 900℃ 条件下,讨论氦气气氛和二氧化碳气氛两种气氛对重金属在热解残渣中富集特性 的影响。

3.1 热解温度对重金属在残渣中富集特性的影响

表 3-1~表 3-3 分别列出了 SB、DTS03 和 DTS05 污泥样品及其在氮气气氛下,不同温度(500~900℃)下热解所得到的残渣中重金属 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素的含量和残渣产率的变化。从表中数据可以看出,污泥热解的减量化效果明显,热解温度为 900℃时,SB、DTS03 和 DTS05 污泥样品的质量减量分别为 23.7%、45.5%和 34.3%。

表 3-1 SB 污泥在氮气气氛下热解时,热解残渣的产率和残渣中重金属元素的含量 Table3-1 Residue yield and heavy metals contents in pyrolysis residues of SB sludge at various temperatures under No atmosphere

	temperatures under 172 utiliosphere										
	Yield		Heavy metals contents, mg/kg								
	%	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	
SB		19.5	726.1	7.5	123.5	214.5	554.2	43.7	211.5	3065.8	
CZ1	81.5	15.9	868.8	8.8	141.4	257.9	668.1	52.3	254.7	3689.9	
CZ2	78.8	17.5	909.1	8.9	147.6	267.0	685.4	54.1	256.2	3812.2	
CZ3	78.7	18.4	914.8	7.8	142.8	251.6	663.0	52.5	247.2	3684.1	
CZ4	76.8	15.3	937.4	6.4	151.1	237.2	679.4	55.3	230.7	3578.4	
CZ5	76.3	15.0	887.4	5.9	153.6	242.8	644.4	57.2	123.7	3396.0	

从表 3-1 中可以看出,SB污泥热解残渣中As的浓度随温度升高略有升高, 并且与干污泥中的浓度水平基本处于同一数量级;元素Ba、Cr、Cu、Mn、Ni、 Zn的含量均远高于干污泥中的含量。残渣中Cd的含量随着温度升高先增加到最 大值(8.9mg/kg,600℃时),随后降低到低于干污泥中含量。Pb在残渣中的含 量也随温度升高先增加后降低,在热解温度800℃时出现最大值,为230.7mg.kg⁻¹。 以上数据说明在SB污泥热解过程中,污泥中的各种重金属元素在残渣中表现出 了不同的残留特性,元素As、Cd、Pb不同程度地倾向于从污泥中析出,向挥发 相中富集,元素Ba、Cr、Cu、Mn、Ni、Zn的挥发性较小,倾向于在热解残渣中 富集。表 3-2 和表 3-3 中所列DTS03 和DTS05 污泥及残渣中各重金属在残渣中的 残留特性变化规律也与SB污泥样品中的类似。

表 3-2 DTS03 污泥氮气气氛下热解时,热解残渣的产率和残渣中重金属元素的含量 Table3-2 Residue yield and heavy metals contents in pyrolysis residues of DTS03 sludge at various temperatures under N₂ atmosphere

	Yield	Heavy metals contents, mg/kg								
	%	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
DTS03		36.0	917.4	8.6	177.9	218.8	578.6	50.4	170.1	1563.8
CZ1	60.0	33.9	1445.0	13.5	284.5	342.5	904.4	80.5	264.4	2438.1
CZ2	57.6	36.6	1512.1	13.9	287.9	352.9	950.5	83.6	282.2	2486.2
CZ3	55.8	43.6	1540.9	9.6	288.6	359.2	959.8	86.3	293.9	2495.5
CZ4	55.4	39.9	1644.7	9.2	306.8	361.6	971.8	88.5	286.4	2579.5
CZ5	54.5	40.1	1625.7	9.4	308.5	390.2	1004.7	88.8	292.0	2595.0

表 3-3 DTS05 污泥氮气气氛下热解时,热解残渣的产率和残渣中重金属元素的含量 Table3-3 Residue yield and heavy metals contents in pyrolysis residues of DTS05 sludge at various temperatures under N₂ atmosphere

	Yield	Heavy metals contents, mg/kg								
	%	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
DTS05		88.7	712.9	22.7	213.9	356.2	1702.6	68.7	287.3	1705.8
CZ1	74.1	100.3	922.4	27.8	254.9	435.1	2173.7	92.6	354.8	2116.7
CZ2	70.4	103.9	989.3	28.0	282.6	462.9	2284.7	88.5	372.7	2186.6
CZ3	69.3	107.9	1019.4	20.3	287.6	480.6	2348.2	91.5	376.6	2242.2
CZ4	69.0	109.0	1025.4	20.9	295.9	480.7	2346.0	88.8	380.2	2241.8
CZ5	65.7	114.6	1047.1	18.2	270.1	476.2	2258.1	95.7	276.8	1847.4

对于有机组分,其中所含的重金属有两种依存形式:一种是以矿物质的形式 与有机物质混合,另外一种是有机物质以金属颗粒为核心组成有机化合物。然而 无论其以何种形式存在,在焚烧反应器中,当有机物焚烧后,其所含的重金属都 将直接被释放出来,并与有机物焚烧时释放出的氯发生化学反应^[41,42]。不同的重 金属在焚烧底灰、飞灰、可燃气中的分布比例也不同。一般而言,挥发性的重金 属在焚烧过程中挥发或与垃圾中的其它成分(如氯)反应生成更易挥发的化合物, 蒸发为气相向气体中迁移,随着气体的冷却蒸汽冷凝并附着在飞灰颗粒上。对于 非挥发性金属,在热解过程中主要是通过夹带的方式向气体中迁移。重金属多出 现在底灰或飞灰上,组成颗粒的基体或依附着在飞灰表面,如Pb,Cd是以气固 两相出现,且Pb大部分出现在飞灰和底灰中,尤以底灰居多。Cd则大部分出现
在飞灰内,底灰中的含量很少^[42-47]。Hasan Belevi^[48]等人在通过比较居民垃圾和 混合垃圾的焚烧产物,得出 95-97%左右的Cr、Cu、Mn和Ni等元素进入底灰。当 反应器内处于还原性气氛或者有机物中含有氯元素较多时,与释放出来的重金属 在炉内将发生反应,产生重金属化合物(如氯化物),这种气氛下形成的重金属 化合物更容易挥发释放。



图 3-1 氮气气氛下,不同温度下的热解残渣中 As、Ba、Cd、Cr、Cu 和 Mn 元素的残留率 Fig.3-1 Change of MR of As, Ba, Cd, Cr, Cu and Mn in SB, DTS03 and DTS05 sludge samples with various pyrolysis temperatures in N₂ atmosphere



图 3-2 氮气气氛下,不同温度下的热解残渣中 Ni、Pb 和 Zn 元素的残留率 Fig.3-2 Change of MR of Ni, Pb and Zn in SB, DTS03 and DTS05 sludge samples at various pyrolysis temperature under N₂ atmosphere

从表 3-1~表 3-3 可以看出,在不同热解温度下,不同重金属元素在残渣中的富集程度也不同,为了便于对比不同温度下重金属元素在残渣中的富集程度,引入残留率(MR),定义为:

 $MR(\%) = \frac{\text{element in residue } \times \text{ residue yield}}{\text{element in sludge}} \times 100\%$

图 3-1 和图 3-2 给出了三种污泥中 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素在热解残渣中的残留率随温度变化的曲线关系。可以看出,所列出的各 种重金属的残留率随热解温度升高而减少,但不同元素的残留率所呈现出的变化 趋势明显不同。

总的来说,在实验温度区间内,几种污泥的As的残留率都比较低,有相当部分的As在热解过程中随挥发份的析出一同挥发释放,这可能是由于污泥泥中Cl的含量高的缘故(AsCl₃的熔点和沸点:300℃和707℃^[42])。SB和DTS03污泥样品中As的残留率有比较大的变化,大约在55~75%之间,DTS05样品的残留率变化不大,在82~85%之间。这可能是由于SB和DTS03污泥中S含量比DTS05高出近一倍的结果(见表2-1)。在SB和DTS03污泥中,部分砷元素以砷硫化物的形式存在(硫酸砷的熔点和沸点为:57℃和193℃)。在700℃以上时,砷硫化物(如硫化砷)会发生分解生成元素As而释放。热解过程中由于As的挥发性和几种气态化合物如:AsN、As、As2、As2O4、As4O6与灰分中物质作用溶于硅酸盐玻璃或形成难会发化合物如Ca(AsO4)2在热解过程中相互作用的结果^[49-52]。Folgueras^[49]研究了污泥焚烧过程中的Ca/S摩尔比对As挥发性的影响,指出污泥中低Ca/S比有利于As元素的挥发进入气相,高Ca/S比有利于As向焚烧底灰中富集。

污泥热解过程中,Cd残留特性与As不同,Cd的释放主要发生在700℃以上。 热解温度为500℃和600℃时,3种污泥的热解残渣中Cd的残留率均在90%以上, 当热解温度上升到700℃以后,Cd的残留率均迅速降低。热解温度900℃时,SB、 DTS03和DTS05污泥中Cd的残留率分别由500℃时的96.6%、93.8%和90.6%降 至60.3%、59.3%和52.6%。这可能是由于污泥中Cl含量较高,一部分Cd在污泥 中以CdCl₂的形式存在或在热解过程中与污泥中的Cl离子反应生成CdCl₂再挥发 释放(CdCl₂的熔点和沸点:569℃和963℃)^[47,49,53]。Wang^[53]等人研究了FeCl₃对 试管炉中焚烧固体废弃物-污泥的混合物过程中Cd分布的影响指出在收集到的 飞灰中检测到CdCl₂和Cd(ClO₄)₂的存在。在700℃以上时,Cd的氧化物也会被炭

还原生成气态的Cd释放出来。污泥热解过程中,Cd的释放同时还受到污泥中SiO₂和Al₂O₃含量的影响,污泥中含有或在热解过程中形成镉的硅酸盐或铝酸盐化合物(如CdO(SiO₂)或CdO(Al₂O₃))则有利于Cd向热解底灰中富集^[49,54]。

然而,Pb的残留特性与As、Cd不同,在温度低于 800℃以前,Pb的残留率 基本保持不变,样品中 90%以上的Pb都富集在污泥的热解残渣中。污泥中部分 以有机结合态、碳酸盐结合态存在的Pb元素在 800℃以前分解释放,其氧化物也 能被炭还原而释放。当热解温度升至 900℃时,DTS03 残渣中的残留率仍保持在 93.5%。这可能是由于DTS03 中S及SiO₂的含量较高,热解过程中铅的硫酸盐和 硫化物(如PbS的熔点和沸点为 1114℃,PbSO₄的熔点为 1170℃)及硅酸盐化合 物((PbO)(SiO₂))形成有关。但在SB和DTS05 残渣中的残留率则急剧下降,分 别降至 44.6%和 63.3%。这可能是由于污泥中有着很高的氯含量,热解过程中与 氯反应生成铅的氯化物(如PbCl为气态,PbCl₂的熔点和沸点分别为: 501℃和 950 ℃)及Pb(Pb元素的熔点和沸点分别为: 328℃和 1747℃)本身的挥发有关^[47,49,55]。

在实验温度范围内,除热解温度为 900℃时DTS05 污泥中Zn的残留率为 71.2%外,3 种污热解泥残渣中Zn的残留率都在 85%以上。污泥中含有大量的氯,同时也含有大量的SiO₂、Fe₂O₃和Al₂O₃的物质。这可能是由于Zn(熔点和沸点分别为:420℃和 906℃)元素本身及形成锌的氯化物(ZnCl₂的熔点和沸点分别为:318℃和 731℃)的挥发释放与污泥中以(如 2ZnO.SiO₂(s),ZnO.Fe₂O₃(s))等化合物形式存在或热解过程中反应产生锌的硅酸盐、铝酸盐及 锌铁的氧化物相互作用的结果^[47,49,53,54,56,57]。

与As、Pb、Cd和Zn相比,所研究的3种污泥中Ba、Cr、Cu、Mn和Ni的残留 率一般均大于85%,因此在热解过程中,这些元素的挥发性较弱,在热解残渣中 的富集程度较高。Cahill和Nerland^[58,59]在比较了金属的氧化态、硫化态、氯化态 及元素这四种形态的基础上,得出了影响金属元素在灰粒内部(底灰)或灰表面 (飞灰)分布的关键因素是金属的熔/沸点(表 3-4^[42,48,49,60]列出了几种重金属及 化合物的熔点和沸点)。

Table 3-4 Melting point and boiling point of heavy metals and its compounds ($^{\circ}C$)								
金属	元素态	二价氯化物	硫酸盐	硫化物	氧化物			
As	81ª,613 升华	300**,707**	57,193					
Ba	725,1140	925,1560	1580,	1200,	1918,			
Cd	321,769	569,963	1000,	1750 ^a ,980	1500,			
Cr	1857,2672	1150**,1300**	100,	1550,	2266,			
Cu	1083,2595	620,993	200下分解	200下分解	1326,			
Mn	1244,1962	650,119	850 上分解	1600,				
Ni	1455,2732	1001*,973 升华*	848,	797,	1984,			
Pb	328,1747	501,950	1170,	1114,	886,			
Zn	420,906	318,731	1020,	1975,				
*: 一价氯化物, **: 三价氯化物, a: 表示在 28 大气压下,								

表 3-4 几种重金属化合物的熔点和沸点(℃)



图 3-3 三种污泥热解残渣中重金属元素 As、Cd、Pb 和 Zn 的残留率随残渣产率的变化 Fig.3-3 Change of MR of As, Cd, Pb and Zn in three sludge samples with residue yield

图 3-3 给出了 3 种污泥中 As、Cd、Pb 和 Zn 元素在热解残渣中的残留率随 残渣产率的变化关系。图中对角线以上区域的点表示污泥热解残渣中重金属的含 量高于干污泥中的重金属含量,对角线以下区域的点则表示污泥热解残渣中重金 属的含量低于干污泥中的重金属含量。从图 3-3 可以看出,几乎所有热解残渣中 Pb 和 Zn 的含量都高于污泥中的含量,Pb 和 Zn 元素部分向残渣中富集(DTS05 在 900℃时的热解残渣中的 Pb 除外)。对于 As 元素,SB 污泥热解残渣中的含量 均低于 SB 污泥中的含量,而 DTS05 污泥样品则相反,残渣中的含量都高于 DTS05 污泥中的含量,DTS03 热解残渣中的含量则基本与污泥中的含量相当。对 Cd, 在热解残渣的产率较高(脱挥发份的初始阶段)时,所有残渣中的 Cd 元素含量 比干污泥中的含量都要高,在残渣中富集;随着热解温度升高,挥发份释放的总 量增加,Cd 的释放也随之增加并超过挥发份的释放速率。因此,残渣产率较低 时,3 种污泥的热解残渣中 Cd 含量均低于干污泥中的含量。

从以上分析可以看出,污泥热解过程中,重金属元素的在热解残渣中的残留 富集特性不仅与金属元素本身的性质有关,还与重金属在污泥中的存在形式,污 泥中其他一些矿物质(如SiO₂, CaO, Al₂O₃等)及S元素和Cl元素的存在有关。

3.2 热解气氛对重金属在残渣中富集特性的影响

表 3-5 列出了DTS05 污泥在 900℃下,氮气气氛和二氧化碳气氛下热解,残 渣产率和重金属元素As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn在残渣中的残留率 及两种气氛下残渣产率的比值和重金属残留率的比值。可以看出,在900℃条件 下,污泥在二氧化碳气氛中热解时,热解残渣的产率以及各重金属在残渣中的残 留率均低于氮气气氛。表明污泥在这两种气氛下热解,重金属元素和挥发份有相 同的变迁趋势,二氧化碳气氛比氮气气氛促进挥发份和重金属元素的释放。从热 解残渣产率和重金属残留率在两种气氛下的比值看出,残渣产率和残留率的比值 均大于1。不同重金属在两种气氛下的残留率的比值也不同,表明二氧化碳气氛 对不同重金属元素挥发释放的促进作用也不同。As元素残留率的比值与残渣产率 的比值相同,CO2气氛对As元素释放的促进与对挥发份的促进作用基本相同,因 此,As元素在二氧化碳气氛下释放量的增加可能主要由于挥发分释放的增加。 Ba、Cd、Mn和Ni元素的残留率比值大于残渣产率的比值,表明二氧化碳对挥发 分的释放促进作用小于二氧化碳气氛对Ba、Cd、Mn和Ni元素释放的促进作用; Cr、Cu、Pb和Zn元素的残留率比值小于残渣产率比值,表明与二氧化碳对挥发 分释放的促进作用相比,二氧化碳气氛对Cr、Cu、Pb和Zn元素释放的促进作用 较小。因此,Ba、Cd、Mn、Ni、Cr、Cu、Pb和Zn元素在二氧化碳气氛下释放量

的增加可能主要由于挥发分释放的增加和化学反应共同作用的结果。

表 3-5 DTS05 污泥在两种气氛下于 900℃热解时的残渣产率和重金属元素的残留率(MR) Table3-5 Residue yield and MRs of heavy metals when DTS05 sludge was pyrolyzed at 900℃ under N₂ and CO₂ atmosphere

under 172 und CO2 utmosphere										
	yield	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
N ₂ , %	65.7	84.9	96.5	52.6	83.0	87.8	87.1	91.6	63.3	71.2
CO ₂ , %	60.8	78.5	85.5	47.2	77.5	84.2	79.9	80.7	61.8	66.4
N_2 : CO_2	1.08	1.08	1.13	1.12	1.07	1.04	1.09	1.14	1.02	1.07

3.3 小结

- As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn元素在残渣中的富集程度随热解温 度升高而降低;重金属元素在残渣中富集程度与重金属元素及其化合物的熔 沸点及污泥中Cl、S、SiO₂和CaO含量密切相关。
- 2. 热解后,污泥中 85%以上的 Ba、Cr、Cu、Mn、Ni 和 Zn 元素富集在热解残 渣中(DTS05 污泥 900℃时 Zn 除外); Cd 和 Pb 元素在残渣中的富集程度 受温度影响较大,但它们的释放温度不同,Cd 元素的挥发释放主要发生在 700℃以上,Pb 元素的挥发释放主要发生在 800℃以上; SB 和 DTS03 污泥 中 As 的残留率在 55~70%, DTS05 污泥中 As 的残留率在 80~85%。
- 对于氮气气氛和二氧化碳气氛: As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 在二氧化碳气氛下热解残渣中的残留率低于在氮气气氛下热解残渣中的残 留率。

第四章 污泥热解过程中重金属的形态转化

重金属对环境的污染不仅与其在污泥中的含量有关,而且还与在污泥中存在 的化学形态有关。在污泥热解过程中,重金属元素的挥发性与其在污泥中的浓度 没有直接关系,可能主要受其在污泥中的存在形态、各形态的热稳定性及污泥中 一些矿物元素含量及硫元素和氯元素含量的影响^[3,34,47]。因此,有必要了解污泥 中重金属元素的化学稳定性及其存在化学形态和各形态的热稳定性。

本章主要讨论了在固定床反应器内,在热解过程中,不同热解温度以及不同 热解气氛对污泥中重金属元素As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn的形态转 化的影响。在N₂氮气气氛下,讨论热解过程中温度(500℃~900℃)对污泥中重 金属化学形态转化的影响;在900℃条件下,讨论热解过程中氮气气氛和二氧化 碳气氛对污泥中重金属化学形态转化的影响。

4.1 热解温度对污泥中重金属形态转化的影响

由 3.1 节的"温度对重金属元素富集特性的影响"的分析可知,在 3 种城市 污泥中重金属元素As、Cd在热解残渣中的残留率较小,富集程度较低,其他重 金属元素,如Ba、Cr和Cu等,则在热解残渣中有着较高的残留率,热解过程中 向热解残渣的富集程度较高。为了研究污泥中重金属元素的存在形态及其化学稳 定性,用酸性及氧化性依次增强的溶液对污泥及热解残渣进行逐级化学提取,将 其中的重金属划分为 5 种具有不同化学稳定性的形态。具体实验步骤见第二章 "重金属元素形态分析—逐级化学提取法"。如图 4-1~图 4-5 所示,分别表示了 重金属As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn元素在 3 种污泥中及其在N²气氛 下不同温度下的热解残渣中的形态分布。

对于元素 As,在 3 种污泥中各个形态都有一定量的分布。SB 污泥中主要分 布在碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态。上述 4 种形态元 素的和超过总量的 90%。DTS03 污泥中主要分布在离子交换态、铁锰氧化物结 合态、有机结合态和残渣态。DTS05 污泥中则主要分布在有机结合态和残渣态。 热解后,3 种污泥的残渣中 As 分布在残渣态的元素含量都有明显增加,分别由 SB、DTS03 和 DTS05 污泥中的 17.0%、31.3%、34.8%增加到 900℃热解残渣中 的 75.0%、48.5%和 62.3%。3 种污泥中在离子交换态和碳酸盐结合态均有一定量 的分布,特别在 SB 污泥中碳酸盐结合态元素占 12.2%,离子交换态元素在 DTS03 中占 19.4%,热解后,在前两种形态的分布明显减少,残渣中几乎没有检测到。

对于 Ba, 主要分布在有机结合态和残渣态,在铁锰氧化物结合态也有少量的分布。热解后,分布在残渣态的元素含量基本保持不变,在有机结合态分布的元素含量有所减少,在离子交换态,碳酸盐结合和铁锰氧化物结合态分布的元素含量都略有增加(第6.2节的浸出特性实验也得到了一致的结果)。

对于 Cd, 主要分布在铁锰氧化态、有机结合态和残渣态, 分布在 3 种形态 的含量都超过了干污泥总含量的 90%以上。3 种污泥中都没有检测到离子交换态 元素,表明干污泥中没有与硫酸盐、硝酸盐、氯化物和醋酸盐结合的镉元素。热 解后,不同的污泥中的形态分布变化表现出不同的特征。对 SB 污泥,热解温度 不超过 700℃时,在有机态含量的分布基本保持不变,铁锰氧化物结合态的分布 有所减少,在有机态的分布有一定量的增加,碳酸盐结合态也有少量增加,当热 解温度为 800℃和 900℃,残渣中有机态的分布急剧升高,分别为 69.4%和 72.8%, 在铁锰氧化物结合态和有机结合态的分布明显减少。结合前面 4.1 节数据 Cd 在 800℃和 900℃时残留率较低可知,这可能是由于分布在铁锰氧化物结合态和有 机结合态的 Cd 分解释放的结果。对 DTS03 污泥,随热解温度的升高,残渣中分 布残渣态的 Cd 在呈现出增长的趋势。对 DTS05 污泥,残渣态元素含量基本保持 不变,有机结合态含量略有减少,铁锰氧化物结合态含量有一定量增长。热解后, DTS03 和 DTS05 污泥中碳酸盐结合态都有减少趋势,这两种污泥 900℃时的热 解残渣中都没有检测到在碳酸盐的分布。

对于 Cr 和 Pb, 主要分布在有机结合态和残渣态, 在铁锰氧化物结合态也有 少量分布。在热解残渣中几乎没有检测到铁锰氧化物结合态元素。热解后, 分布 在有机态的含量呈下降趋势, 残渣态元素含量呈明显上升趋势。Cr 在残渣态的 分布分别从干污泥中的 28.6%、14.5%和 28.6%增长到 900℃残渣中的 97.0%、 90.6%和 96.2%。Pb 在残渣态的分布也分别从干污泥中的 47.6%、26.5%和 45.4% 增长到 900℃残渣中的 73.1%、90.4%和 90.5%。

对于 Cu,有机结合态和残渣态元素占干污泥中 Cu 元素总量的 90%以上, 在前三态也有少量的分布。DTS03 和 DTS05 污泥在热解后,随温度升高,有机 结合态元素含量呈明显下降趋势,残渣态元素呈迅速上升趋势,分别从 9.4%和 18.6%上升到 900℃热解残渣中的 85.8%和 76.0%。与 DTS03 和 DTS05 污泥不同,

在热解温度不超过 700℃时,SB 污泥与热解残渣中的形态分布基本不变。在温度 800℃和 900℃热解时,热解残渣的有机结合态含量有一定减少,残渣态含量 有相当数量的增加。3 种污泥热解后,前三种形态的含量都有所减少,900℃的 残渣中几乎没有检测到离子交换态元素。

对于 Ni, 在 3 种干污泥中主要分布于离子交换态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态。热解后,分布在后两种形态的元素所占比重增加,前三种形态的元素大量减少。在温度为 900℃,每种污泥的热解残渣中,前三种形态元素所占比例总和都不超过 5%。

对于 Mn, SB 和 DTS05 污泥中主要分布在碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有 机态和残渣态, SB 污泥中铁锰氧化物结合态含量占 46.4%, DTS05 污泥中有机 结合态含量占 54.7%。DTS03 污泥中主要分布于碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合 态和残渣态,其中铁锰氧化物结合态元素占 65.3%。热解后,3 种污泥中的碳酸 盐结合态元素都减少,温度在 700℃以上时,DTS03 和 DTS05 污泥的热解残渣 中,几乎都没有检测到离子交换态和碳酸盐结合态元素。热解后,分布铁锰氧化 物结合态元素也有较大的减少,残渣态元素所占的比例有大幅升高,分别从 SB、 DTS03 和 DTS05 污泥中的 17.84%、12.19%和 14.5%升高到其在 900℃热解残渣 中的 42.1%、33.3%和 54.6%。

对于 Zn, SB 污泥中主要分布在碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结 合态,其中铁锰氧化物结合态元素占 54.2%。DTS03 污泥中主要分布在铁锰氧化 物结合态和有机结合态,分别占 40.4%和 47.0%。DTS05 污泥主要分布在铁锰氧 化态、有机结合态和残渣态,其中有机结合态元素占 58.4%。热解后,残渣中分 布在碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态元素都要低于污泥中对应形态的含量,且 随热解温度上升,残渣中分布于这两种形态的元素也呈现出下降的趋势。随温度 升高,SB 和 DTS03 污泥中分布在有机结合态元素都呈现出先上升后下降的趋势, SB 在 700℃出现峰值 51.3%,DTS03 的峰值出现在 500℃,为 78.1%。SB 和 DTS03 污泥中分布在残渣态元素都呈现出上升趋势,分别从干污泥中的 4.9%和 4.4%上 升到 900℃残渣中的 72.4%和 53.4%。DTS05 污泥中有机态分布则呈现先下降后 略微上升趋势,残渣态含量则呈现出先上升后略为下降的趋势,谷值和峰值都出 现在 800℃,分别为 23.6%和 71.5%,结合前面 3.2 节数据 900℃时 DTS05 污泥 中 Zn 的残留率较低可知,可能是由于热解温度上升到 900℃时,DTS05 中部分

残渣态 Zn 元素挥发释放的结果。











图 4-3 三种污泥及其在N₂气氛下热解残渣中Cr、Pb的形态分布 Fig.4-3 Chemical form distribution of Cr and Pb in SB, DTS03, DTS05 sludge and their pyrolysis residues obtained under N₂ atmosphere



图 4-4 三种污泥及其在N₂气氛下热解残渣中Ni、Mn的形态分布 Fig.4-4 Chemical form distribution of Ni and Mn in SB, DTS03, DTS05 sludge and their pyrolysis residues obtained under N₂ atmosphere





Element bound to carbonates

图 4-5 三种污泥及其在N2气氛下热解残渣中Zn的形态分布 Fig.4-5 Chemical form distribution of Zn in SB, DTS03, DTS05 sludge and their pyrolysis residues obtained under N2 atmosphere

4.2 热解气氛对污泥中重金属形态转化的影响





图 4-6 DTS05 污泥及不同气氛下热解残渣中 As、Ba、Cd、Cr、Cu 和 Mn 的形态分布 Fig.4-6 Chemical form distribution of As, Ba, Cd, Cr, Cu and Mn in DTS05 sludge and its pyrolysis residue obtained at 900℃ under N₂ and CO₂ atmosphere



Iron Exchangeable element Element remain in the residue



图 4-7 DTS05 污泥及其在不同气氛下热解残渣中 Ni、Pb 和 Zn 的形态分布 Fig.4-7 Chemical form distribution of Ni, Pb, Zn in DTS05 sludge and its pyrolysis residue obtained at 900 $^\circ\!\mathrm{C}$ under N_2 and CO_2 atmosphere

图 4-6 给出了 DTS05 污泥及其在氮气和二氧化碳气氛下于 900℃热解所得残 渣中 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 的形态分布。总的来说,元素 As、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 在氮气气氛下和在二氧化碳气氛下热解过程中 的形态转化行为类似,主要表现为:(1)分布在残渣态的元素含量在所有气氛下 热解过程中均有较大的增加;(2)在所有气氛下的热解残渣中均没有检测到分布 在离子交换态的元素;(3)碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态的元 素含量在所有的气氛下热解过程中均有减少。(4)热解残渣中重金属比干污泥中 重金属以更稳定的化学形态存在。污泥热解过程同时也是污泥中重金属向着更稳 定化学形态转化的过程。

对于 Ba 元素,在两种气氛下的热解过程中,铁锰氧化物结合态的含量均有 少量增加,碳酸盐结合态元素都有少量的生成,有机结合态的变化则相反。在氮 气气氛下热解,残渣态元素表现出了少量增加,然而在二氧化碳作为热解气氛时, 则基本保持不变。

对于 Cd 元素,在两种气氛热解过程中,残渣态元素都基本保持不变,离子 交换态、碳酸盐结合态和有机结合态元素含量减少,铁锰氧化物结合态元素含量 有较大的增加。

4.3 小结

- 对于 As、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn,在氮气气氛和二氧化碳气氛下的热 解残渣中均没有检测到分布在离子交换态的元素;热解过程中,碳酸盐结合 态、铁锰氧化物结合态和有机结合态的元素含量有减少。对于 Ba,碳酸盐结 合态和铁锰氧化物结合态的元素含量有少量增加,有机结合态的元素含量则 减少。
- 热解后,分布在残渣态的 As、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素含量增加, 并且随热解温度升高,残渣态的元素含量也有所增加;热解前后,Ba 在残渣 态分布的元素含量基本不变。
- 对于 Cd, SB 和 DTS03 污泥在氮气气氛下的热解残渣中,分布在离子交换态、 碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态的元素含量均比干污泥样品 中少,残渣态的元素含量比干污泥中有较大增加; DTS05 污泥在氮气气氛和

二氧化碳气氛下热解过程中,分布在残渣态的 Cd 元素含量都基本保持不变, 离子交换态、碳酸盐结合态和有机结合态的 Cd 元素含量减少,铁锰氧化物 结合态的 Cd 元素含量有较大增加。

第五章 热解对污泥中重金属浸出特性的影响

由于重金属具有浸出特性,由于酸雨等因素的影响,酸性环境下污泥中含有 重金属将逐渐淋滤出来,在环境中经过迁移转化,最终通过饮水、食物等渠道为 人体所摄取,对人体的组织器官产生致变、致癌作用^[61]。研究重金属的浸出特性 可获得污泥对环境潜在危害的有用信息,具有重要意义^[62-64]。

本章主要讨论 DTS05 污泥中 As、Ba、Pb、 Cr、Cd、Mn、Ni、Cu、Zn 在 不同 pH 值的浸出液中的浸出特性,具体操作步骤见第二章"重金属的浸出特性 分析—水平振荡法"。在管式炉内,氮气气氛下热解,讨论温度对污泥中重金属 浸出特性的影响;在 900℃条件下,讨论热解气氛(氮气气氛和二氧化碳气氛) 对污泥中重金属浸出特性的影响。

5.1 污泥中重金属的浸出特性

5.1.1 污泥中重金属的浸出毒性分析

Tables-1 Leaching toxicity and leached fatto of D1505 studge									
重金属元素	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
DTS05 浓度,mg/kg	89.5	712.9	22.7	213.9	356.2	1702.6	68.7	287.3	1705.8
浸出液浓度,mg/l	0.8	0.01	0.004	0.064	0.56	0.97	0.52	0.003	2.48
GB5085.3,mg/l	1.5	100	0.3	10	50		10	3	50
浸出率,%	8.94	0.01	0.18	0.30	1.57	0.57	7.57	0.01	1.45

表 5-1 DTS05 污泥中重金属的浸出毒性和浸出率 Table5_1 Leaching toxicity and leached ratio of DTS05 sludge

表 5-1 列出了 DTS05 污泥在 GB5086.2-1997 操作条件下浸的浸出液中各重 金属浓度及浸出率。可以看出,污泥中重金属浓度含量最高的为 Zn,往下依次 是 Mn、Ba、Cu、Pb、Cr、As、Ni、Cd。总的来说,浸出液中重金属的浓度都 较低,均低于危险废物的浸出毒性鉴别标准(GB5085.3-1996)所规定的浸出液 允许浓度,因此,按现行标准,污泥中的重金属对环境的潜在危险在可承受的范 围内,污泥不属于危险废弃物。DTS05 污泥的浸出液中各重金属元素浓度由高到 低依次为:

 $Zn > Mn > As > Cu > Ni > Cr > Ba > Cd > Pb_{\circ}$

这与 4.1 节对 DTS05 污泥中重金属形态分布实验几乎没有检测到分布在离 子交换态的 Ba、Cd、Cr 和 Pb 元素的结果一致。可见,重金属元素的浸出毒性 不单与其在污泥中的浓度有关,而更主要取决于其在污泥中存在的化学形态。为 了对各种重金属在浸取液中的浸出程度进行评价,引入重金属的浸出率(leached ratio),定义为:

浸出率(%)= 浸出液中重金属浓度×液固比 污泥中重金属浓度 由表 5-1 中可以看出,DTS05 污泥中重金属的浸出率由大到小顺序依次为:

As > Ni > Cu > Zn > Mn > Cr > Cd > Ba, Pb.

5.1.2 重金属在不同 pH 值浸取液中的浸出特性

浸取液 pH 值是影响重金属浸出的一个很重要的因素,为了研究初始 pH 值 的变化对重金属浸出的影响,本节以蒸馏水及醋酸钠和冰醋酸溶液配置的 pH 值 分别为 5.7、5 和 4 混合溶液作为浸取液,对 DTS05 污泥样品进行浸出特性实验。 图 5-1 和图 5-2 分别示出了 DTS05 污泥在不同 pH 值浸取液中的重金属 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素的浸出浓度和浸出率。



图 5-1 DTS05 污泥中的重金属在不同 pH 浸取液的浸出毒性 Fig.5-1 Change of leaching toxicity of DTS05 sludge with the leachate pH

从图 5-1 可以看出,随着浸取液pH值降低,浸出液中重金属As、Ba、Cd、 Cr、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn的浓度呈现出不同程度的增长趋势。这是由于在pH为 7 的浸取液中,污泥中仅以离子交换态存在的元素溶出进入浸取液中,当浸取液 在酸性条件下(pH=4)时,碳酸盐结合态及部分铁锰氧化物结合态存在的元素 与酸性浸取液中的氢离子(H⁺)发生反应而溶解到浸取液中。当浸取液初始pH 值由 7 降低到 4 时,浸出液中As和Cr元素的的浓度约增加 1 倍,Cu和Ni元素的 浓度也增加约5倍,而Ba、Cd、Mn、Pb和Zn的单位浸出量增加则呈现出数量级的变化。这些现象的出现,表明污泥的浸出液中重金属的浓度,不仅与浸出环境 有关,还与污泥中重金属的含量及重金属存在化学形态以及各重金属元素的性质 有关。有研究表明,重金属浸出过程主要是重金属的溶解和沉淀过程。对不同的 重金属和相同重金属的不同化合物形式而言,它们在相同的pH下的溶解度都是 不同的,因此pH值对它们的浸出影响也都不同^[65-69]。Iretskaya^[70]研究指出,在较 高的pH环境下,重金属的渗滤较少,原因是由于在碱性环境下有不溶的金属氢 氧化物产生,减少了金属的渗滤,并指出金属元素渗滤特性除与金属的自身特性 有关外,还与金属与溶液中有机物及碱性物质反应的能力、所形成化合物的稳定 性及溶解特性等有关。

DTS05 污泥中重金属的浸出率随浸取液 pH 值变化曲线图 6.1b 表明, 随浸取 液 pH 值减小, 污泥中重金属元素 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Mn 和 Zn 的 浸出率增加。污泥中 Ba、Pb、Cr、Cd 的浸出率极低, 均小于 5%。这与 5.1 节 DTS05 污泥中 Ba、Pb、Cr、Cd 主要分布于有机态和残渣态, 几乎没有检测到分 布于前三态元素的结果相一致。浸取液初始 pH 为 4 时, Pb、Zn、Ni 的浸出率 均超过 20%, As 的浸出率为 15.3%, Cu 的浸出率为 8.3%。



图 5-2 DTS05 污泥中重金属在不同 pH 值浸取液中的浸出率 Fig.5-2 Change of leached ratio of heavy metals in DTS05 sludge with the leachate pH

5.2 热解温度对重金属浸出特性的影响





Fig.5-3 Relation between leached value of As, Ba, Cd, Cr, Cu and Mn in DTS05 sludge and corresponding residues with the leachate pH



图 5-4 DTS05 污泥及残渣中 Ni、Pb 和 Zn 元素在不同 pH 值浸取液中的单位浸出量 Fig.5-4 Relation between leached value of Ni, Pb and Zn in DTS05 sludge and corresponding residues with the leachate pH

为研究不同的热解温度下等量的干污泥所浸出的重金属的变化趋势,本论文 将重金属浸出浓度(mg/l)换算成单位浸出量(mg/kg 干污泥),即指 1kg 干污 泥所浸出的重金属量,本章下面所提到的浸出量如无特别说明,一般指单位浸出 量。这里引入浸出浓度和单位浸出量的关系式,污泥和残渣的单位浸出量分别按 式 5-1 和 5-2 计算。

将公式 5-1 和 5-2 中的浸出液容积与污泥(或残渣)质量用液固比表示,则 单位浸出量可按公式 5-3 和 5-4 计算。

(5-3)

单位浸出量=浸出液浓度×液固比

单位浸出量=浸出液浓度×液固比×残渣产率 (5-4)

图 5-3 和图 5-4 分别给出了 DTS05 污泥及其在氮气气氛下,不同温度下的热 解残渣的浸出液中重金属 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和浓度随浸取液 (醋酸钠-醋酸混合溶液) pH 值 (4~7)的变化曲线。可以看出,在相同 pH 值 的浸取液中,对 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素,热解残渣的浸出毒 性均低于干污泥,这与 4.1 节的重金属 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元 素在热解残渣中分布在前三种形态的含量减少,而在有机结合态和残渣态含量增 加,热解过程中重金属向更稳定的化学形态转化的结果相一致。

对 Ba 元素,则与上述元素相反,残渣的单位浸出量均高于污泥的单位浸出 量。当浸取液 pH 为 7 时,残渣和污泥中 Ba 的单位浸出量都很小,随浸取液的 pH 值增加,污泥中 Ba 的单位浸出量缓慢增加,而残渣中 Ba 的单位浸出量增加 较快。这与重金属形态分布实验在 DTS05 污泥中几乎没有监测到分布在离子交 换态和碳酸盐结合态的 Ba 元素,而在 DTS05 污泥的热解残渣中 Ba 分布在离子 交换态元素几乎没检测到,但分布在碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态的 Ba 元 素有一定增加的结果相一致。

5.3 热解气氛对重金属浸出特性的影响



图 5-5 DTS05 污泥及其在不同气氛下热解残渣中的 As、Ba、Cd 和 Cr 元素在不同 pH 值的 浸取液中的单位浸出量

Fig.5-5 Relation between leached value of As, Ba, Cd and Cr in DTS05 sludge a and pyrolysis residue obtained under 900 $^{\circ}$ C in N₂ and CO₂ atmosphere with the leachate pH



图 5-6 DTS05 污泥及其在不同气氛下热解残渣中 Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素在不同 pH 值 浸取液中的单位浸出量

Fig.5-6 Relation between leached value of Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in DTS05 sludge a and pyrolysis residue obtained under 900 $^{\circ}$ C in N₂ and CO₂ atmosphere with the leachate pH

图 5-5 和 5-6 给出了 DTS05 污泥及其在氮气气氛和二氧化碳气氛下热解的残 渣中 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素在不同 pH 值浸取液中的单 位浸出量。从图中可以看出,对于 Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素,所有气氛 下的热解残渣的单位浸出值均低于干污泥。对于 As 和 Cd,在氮气气氛下热解残 渣的单位进出之均比干污泥的单位浸出量低,在二氧化碳气氛下热解残渣则随浸 取液 pH 值变化有所不同,当浸取液 pH 为 5、5.7 和 7 时,热解残渣的单位浸出 率比干污泥低;当浸取液 pH 为 4 时,热解残渣的单位浸出量要比干污泥高。对 于 Ba 元素,所有热解气氛下热解残渣的单位浸出量均高于干污泥。这也进一步 验证了 4.2 节的实验结果:在所有热解气氛下热解过程中,Ba 在铁锰氧化物结合 态的元素均有少量增加,碳酸盐结合态元素都有少量的生成。

对于 As、Cd、Ni、和 Pb,在二氧化碳气氛下的热解残渣的单位浸出量要略 高于氮气气氛下热解残渣的单位浸出量。这是由于在二氧化碳气氛下热解的残渣 中,As、Ni和 Pb分布在前三态的元素含量均高于氮气气氛下热解残渣中前三种 形态元素的含量,Cd分布在碳酸盐结合态的元素含量高于氮气气氛下热解残渣。 然而,对于 Zn则相反,氮气气氛下的热解残渣地单位浸出量高于二氧化碳气氛 下热解残渣的单位浸出量。

5.4 小结

- 各重金属的浸出毒性不单与其在污泥中的浓度有关,更主要取决于在污泥重 金属存在的化学形态。污泥中重金属的浸出率由大到小为: As > Ni > Cu > Zn > Mn > Cr > Cd > Ba、Pb。
- 随浸取液 pH 值减小,污泥中重金属元素 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、 Mn 和 Zn 的单位浸出量和浸出率呈现出不同程度的增长趋势。
- 3. 在相同 pH 值的浸取液中,对于 As、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素, 氮气气氛下热解残渣的单位浸出量均低于污泥。
- 900℃下,对于 Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素,所有气氛下的热解残渣的 单位浸出值均低于干污泥。
- 900℃下,对于As、Cd、Ni、和Pb,在二氧化碳气氛下热解残渣的单位进出 量要略高于氮气气氛;然而,Zn则相反,氮气气氛下的热解残渣的单位浸出 量高于二氧化碳气氛下热解残渣的单位浸出量。

- 6. 对于 Ba 元素,所有热解气氛下热解残渣的单位浸出量均高于污泥。但仍低于国标的允许浓度。
- 7. DTS05 污泥的浸出毒性实验表明浸取液中各重金属的浓度均低于国标规定的允许浓度,DTS05 污泥不属于危险废弃物。热解残渣的浸出量(除 Ba 外)均低于污泥,表明污泥热解后,重金属以更稳定的形式存在,热解过程降低了污泥中重金属对环境的潜在危害。

第六章 总结与展望

6.1 结论

本论文先讨论了温度对污泥热解产物特性的影响,考察了在管式炉内,热解 温度(500-900℃)、热解气氛(氮气和二氧化碳)对污泥热解过程中的重金属 As、 Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素的富集特性、化学形态转化和浸出特 性的影响;利用具有不同酸性和氧化性的溶液逐级提取污泥和热解残渣中的 As、 Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn,对它们在热解过中的化学形态转化进行 了考察,通过对污泥及热解残渣中重金属的浸出特性分析考察了热解对重金属浸 出特性的影响,得到主要结论如下:

- As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素在残渣中的富集程度随热解 温度升高而降低;污泥中 85%以上的 Ba、Cr、Cu、Mn、Ni 和 Zn 元素富集 在热解残渣中(DTS05 污泥 900℃时 Zn 除外);Cd 和 Pb 在残渣中的富集程 度受温度影响较大,但其释放温度不同,Cd 主要发生在 700℃以上,Pb 主要 发生在 800℃以上;As 则部分残留在热解残渣中。对于氮气和二氧化碳两种 气氛:污泥中 As、Ba、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素在二氧化碳气 氛下的残留率低于在氮气气氛下的残留率。
- 2. 热解残渣中重金属比污泥中以更稳定的化学形态存在。污泥热解过程也是污泥中重金属元素稳定化的过程。对于 As、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn,氦气和二氧化碳气氛下热解残渣中均没有检测到在离子交换态元素;热解过程中,碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态元素含量有减少;对于 Ba,碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态元素有少量增加,有机结合态的含量减少。热解后,As、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 分布在残渣态元素的含量增加,并且随热解温度升高,残渣态元素含量也略有增加;Ba 在残渣态分布则基本不变。SB 和 DTS03 污泥中的 Cd,在氦气气氛下热解后,离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态元素含量均减少,残渣态元素含量有较大增加;DTS05 污泥中 Cd 在两种气氛下热解,残渣态元素含量都基本保持不变,离子交换态、碳酸盐结合态和有机结合态元素含量减少,铁锰氧化物结合态元素含量有较大增加。

3. 浸出毒性实验表明浸取液中各重金属元素的浓度均低于国标规定的允许浓度,污泥不属于危险废弃物。重金属元素在浸出液中的浓度不单与其在污泥中的浓度有关,而更主要取决于其在污泥中存在的化学形态。随浸取液 pH 值减小,污泥中重金属元素的单位浸出量和浸出率均呈现出不同程度的增长趋势。对于氮气和二氧化碳两种气氛:在相同 pH 值浸取液中,对于 Cr、Cu、Mn、Ni、Pb 和 Zn 元素,热解残渣的单位浸出量均低于干污泥的单位浸出量; Ba 则相反,热解残渣的单位浸出量均高于污泥的单位浸出量,但仍低于国标的允许浓度。在 900℃条件下,对于 As、Cd、Ni 和 Pb,二氧化碳气氛下热解残渣的单位浸出量要略高于氮气气氛下热解残渣的单位浸出量;然而,Zn 则相反,氮气气氛下的热解残渣的单位浸出量高于二氧化碳气氛下热解残渣的单位浸出量。

6.2 本论文的创新点

综合考察了在管式炉内,污泥热解过程中,不同工艺参数(热解温度、热解气 氛)条件对污泥中的重金属元素在残渣中的富集特性、化学形态转化规律和浸出特 性的影响。

6.3 下一步工作设想与建议

- ◆ 反应压力、停留时间等对污泥中重金属迁移、形态转化和浸出特性的影响。
- ◆ 污泥熔融处理对污泥中重金属迁移、形态转化和浸出特性的影响。
- ◆ 污泥焚烧对污泥中重金属迁移、形态转化和浸出特性的影响。

参考文献

- 1. 国发[2000]36号. 《国务院关于加强城市供水节水和水污染防治工作的通知》.
- 2. 徐强. 污泥处理处置技术及装置[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.8.
- 3. 张云鹏. 城市废水污泥资源化利用相关基础问题研究[D],广州能源研究所,硕士学位论 文 2004.6.
- 4. 蒋旭光,池涌,严建华等. 污泥的热解动力学特性研究[J],环境科学学报, 1999, 19(2): 221-224;
- 5. 方建华, 翟华, 王雪青等. 污泥在循环流化床炉内的燃烧和污染排放特性[J], 工程热物 理学报, 2001, 22(3).
- 6. 谢冰, 重金属对活性污泥微生物的影响[J], 上海化工, 2004,02.
- "联合国工业发展组织"项目组. 长期使用含铬污泥的长安县岳村土壤中铬含量及其存在 形式[R],制革与环保技术推广中心网站;
- 8. 郭笃发.环境中铅和镉的来源及其对人和动物的危害[J].环境科学进展, 1994, 2(30):71-76.
- 9. 任福民, 汝宜红, 许兆义等. 北京市生活垃圾重金属元素调查及污染特性分析[J]. 北方 交通大学学报, 2001,25(4):66-68.
- 10. 张辉, 马东升. 城市生活垃圾向土壤释放重金属研究.环境化学[J], 2001, 20(1):43-47.
- 帅俊松,王琳.浅论重金属污染对人体健康的影响及对策[J].环境与开发, 2001,16(4):62-.
- 12. 赵庆祥. 污泥资源化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.9.
- 13. 杨朝晖, 杨霞. 污水处理厂的污泥处置[J]. 环境科学与技术,1995,18(4):40-42.
- 14. 李爱民, 曲艳丽, 姚伟等. 污泥焚烧底灰中重金属残留特性的实验研究[J], 环境污染治 理技术与设备, 2002, 3(11):20-24.
- 15. Werther J, Ogada T. Sewage sludge combustion [J]. Progress in Energy and Combustion Science 1999, 25(1): 55-116.
- 16. 杨小文, 杜英豪. 污泥处理与资源化利用方案选择[J]. 中国给水排水, 2002, 18(4):31-33.
- 17. 何品晶,顾国维,邵立明等. 污水污泥低温热解处理技术研究[J]. 中国环境科学, 1996,16(4):254-257.
- 18. 韦朝海, 陈传好. 污泥处理、处置与利用的研究现状分析[J]. 城市环境与城市生态, 1998, 11(4):10~13.
- 19. 谭铁鹏, 国外回收废弃物下水污泥潜能技术综述, 甘肃环境研究与监测, 1994, (7).
- 20. 曾振平, 陆继东. 污水污泥的流化床处理概述[J]. 新能源, 1999, 21(8):37-41;
- T. R.Bridle. Energy recovery from sludge using an environmentally sound process[C]. Adelaide International Workshop on Thermal Energy Engineering and the Environment, Keynote Lectures K3. 1998.
- 22. 丁疆华,温琰茂,舒强. 土壤环境中镉、锌形态转化的探讨[J]. 城市环境与城市生态, 2001,14(2):47-49.
- 23. 安淼,周琪,李永秋. 城市污泥中重金属的形态分布和处理方法的研究[J]. 农业环境科 学学报, 2003,22(2):199-202.
- 24. Janez Scancar, Radmila Milacic, Marjeta Strazar, et al., Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge [J]. The Science of Total Environment, 2000, 250:9-19.
- 25. Tessler A., Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of

particulate trace metal [J]. Anal Chem., 1979, 51(7):844-851;

- 26. 张辉, 马东升. 南京地区土壤沉积物中重金属形态研究[J], 环境科学学报, 1997, 17(3):346-351.
- 27. 邵孝侯, 邢光熹, 侯文华. 连续提取法区分土壤重金属元素形态的研究及其应用[J]. 土壤学进展, 1994,22(3):40-46.
- 28. 周立祥, 胡霭堂, 胡忠明. 厌氧消化污泥组成及其环境化学性质[J]. 植物营养与肥料学 报, 1997, 3(2):176~181.
- 29. Lilly Shen, Dong-Ke Zhang. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed [J]. Fuel, 2003, 82(4):465–472.
- 30. Lilly Shen, Dong-ke Zhang. Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production [J]. Fuel, 2005, 84 (7-8): 809–815.
- 31. B. Khiari, F. Marias, F. Zagrouba, et al. Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station [J]. Desalination 2004, 167:39-47.
- M. D1az-Somoano, S. Unterberger, K.R.G. Hein. Prediction of trace element volatility during co-combustion processes [J]. Fuel 2005, xx:1–7.
- D. Marani, C.M. Braguglia, G Mininni, et al. Behaviour of Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, and Zn in sewage sludge incineration by fluidised bed furnace [J]. Waste Managemen, 2003, 23:117–124;
- Antonis A. Zorpas, Apostolos G. Vlyssides, Giovannis A. Zorpas, et al. Impact of thermal treatment on mental in sewage sludge from the Psittalias wastewater treatment plant, Athens, Greece [J], Journal of Hazardous Materials 2001, B82:291-298.
- 35. 刘连芳, 李爱民等. 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.
- K. Fytiano, E. Charantoni. Leaching of heavy metals from municipal sewage sludge [J]. Environment International, 1998, 24(4):467-475.
- Guo R.X., Yang J.L., Liu Z.Y. Behavior of trace elements during pyrolysis of coal in a simulated drop-tube reactor [J]. Fuel 83(2004):639-643;
- 38. 赵峰华. 煤中有害微量元素分布赋存机制及燃煤产物淋滤实验研究[D]. 中国矿业大学 北京研究生部,博士学位论文, 1997.
- 39. GB5086.2-1997《固体废弃物浸出毒性浸出方法-水平振荡法》.
- 40. C.R. Cheeseman, C.J. Sollars, S. McEntee. Properties, microstructure and leaching of sintered sewage sludge ash [J]. Resource, Conservation and Recycling, 2003, 40: 13-25.
- 41. M.A.Fernandez, L. Martinet, M. Segarra, et al., Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators [J]. Environ. Sci. Technol., 1992 26(5):1040-1047.
- 42. 李建新. 垃圾焚烧过程重金属污染迁移机理及稳定化处理技术研究[D]. 浙江大学, 博士 学位论文,2004.6.
- L.S.Morf, P.H.brunner, S. Spaun. Effect of operating conditions and input variations on the partitioning of metals in a municipal solid waste incinerator [J]. Waste Manage Res. 2000, 18(1): 4-15.
- 44. Dieter O.Reimann. Heavy metals in domestic refuse and their distribution in incinerator residue [J]. Waste Management & Research, 1989, 7: 57-62.
- Terttaliisa Lind, Tuomas Valmari, EI Kauppinen, et al. Volatilization of the heavy meatls during circulating fluidized bed combustion of forest residue [J]. Environ. Sci. Technol. 1999, 33(3):496-502.

- S.V. Vassilev, C.Braekman Danheux, P Laurent, et al., Behaviour, capture and inertization of some trace elements during combustion of refuse derived char from municipal solid waste [J]. Fuel, 1999, 78(26):1131-1145.
- 47. 郭瑞霞. 煤热解过程中若干微量有害元素转化行为的研究[D]. 中国科学院山西煤炭化 学研究所,博士学位论文, 2003.10.
- Hasan Belevi, Hermann Moench. Factors Determining the Element Behavior in Municipal Solid Waste Incinerators. 1. Field studies [J]. Environ. Sci. Technol. 2000, 34(12):2501-2506;
- 49. M. Belen Folgueras, Ramona M. Diaz, et al. Volatilization of trace elements for coal-sewage sludge blends during their combustion [J]. Fuel, 2003, 82:1939–1948.
- Senior C.L., Bool L.E., Morency J. R. Laboratory Study of Trace Element Vaporization from Combustion of Pulverized Coal [J]. Fuel. Process. Technol. 2000, 63(2):109-124.
- Thompson D., Argent, B.B. Thermodynamic equilibrium study of trace element mobilisation under pulverised fuel combustion conditions [J]. Fuel 2002, 81(3): 345-361.
- 52. Furimsky E. Characterization of trace elements emissions from coal combustion by equilibrium calculations [J]. Fuel Proc. Technol., 2000, 63:29-39.
- Wang K.S., Chiang K.Y., Tsai CC., et al., The effects of FeCl3 on he distribution of the heavy metals Cd, Cu, Cr, and Zn in a simulated multimetal incineration system [J]. Environ Int., 2001, 26(4):257-63.
- O. Knacke, O. Kubaschewski, Hesselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances [M]. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991.
- 55. 王云鹤, 李海滨, 黄海涛等. 重金属元素在煤热解过程中的分布迁移规律[J]. 煤炭转化 2002, 25(3):37-42.
- Cenni R., Gerhardt T., Spliethoff H., et al. Study on. trace metal partitioning in pulverized combustion of bituminous coal and dry sewage. sludge [J]. Waste Management, 1998, 18(6-8):433-444.
- 57. C.M. Braguglia, D. Marani, Mininni G. Heavy metals behavior in sludge incineration by a pilot rotating drum furnace[C]. Eur. Comb. Meet. CNRS-LCSR, 2003;
- Cahill CA, Newland LW. Comparative efficiencies of trace metal extraction from municipal incinerator ashes [J]. J. Environ. Anal. Chem., 1982, 11:227~239;
- 59. K1ein.D.H, A.J.Andren, J.A. Carter, et al. Pathways of thirty-seven trace elemements through coal-fired power plants [J]. Environmntal Science & technology 1975, 9(10):973-979;
- 60. 喻秋梅, 曾汉才, 吴育松等. 煤燃烧细微粒子中重金属元素富集规律的研究[J]. 热力发电,1996 (6):29.32.
- Hong KJ, Tokunaga S, Kajiuchi T. Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents [J]. J. Hazard Mater. 2000, 75(1):57-73.
- 62. X.D. Li, C.S. Poon, H. Sun. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials [J]. Journal of Hazardous Materials 2001, A82:215–230;
- 63. JR Conner: Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes[C]. Ven Nostrand. Reinhold, NY 1990.
- 64. Cocke D. L., Mollah M. Y. A. The chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems, in: Chemistry and microstructure of solidified waste forms [M]. Ann Arbor: Lewis Publishers,1993 :187-242.
- 65. 彭雯. 城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属的浸出特性及沥青固化飞灰的试验研究[D]. 浙 江大学,硕士学位论文,2004.1.

- 66. P.Van Herck, B.Van der Bruggen, G. Vogels, et al., Application of computer modeling to predict the leaching behavior of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method[J]. Waste Management 2000, 20(2):203-210;
- 67. Van der Bruggen B., Vogels G., Van Herck P., et al. Simulation of acid washing of municipal solid waste incineration fly ashes in order to remove heavy metals [J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 57(1):127-144.
- 68. Mulder E. Pre-treatment of MSWI-fly ash for useful application [J]. Waste Manage, 1996, 16(1): 181-184.
- 69. Eighmy T.T., Dykstra J., Krzanowski J. E., et al. Comprehensive approach towards understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash[J]. Environ. Sci. Technol. 1995, 29:629-646.
- 70. S.Iretskaya, A. Nzihou, C. Zahraoui et al, Metal leaching from MSW fly ash before and after chemical and thermal treatments[J]. Environmental Progress, 1999, 18(2):144-148.
个人简历及论文发表情况

张铺,男,1976年10月出生于重庆荣昌。1999年毕业于吉林工业大学汽车 学院热能工程系,获工学学士学位。2003年考取中国科学院广州能源所热能工 程专业研究生,攻读硕士学位。

攻读硕士学位期间发表论文情况:

- 张铺,李海滨,赵增立,吴创之,陈勇.污泥热解底灰中重金属残留的形态 分布特性,燃烧科学与技术,(已接收);
- 张铺,李海滨,赵增立,温度对污泥热解底灰中重金属残留形态分布的影响, 中国生物质能技术学术研讨会,山东淄博,2005.07;
- Zhang Pu, Li Hai-bin, Zhao Zeng-li, Metal form distribution in the pyrolysis residue of sewage sludge, China/USA/Japan Joint Chemical Engineering Conference, Beijing, 2005.10;
- 李飞,张铺,阴秀丽,赵增立,李海滨,吴创之,陈勇,生物质整体气化联 合循环发电系统的发展现状,可再生能源,2006.1

致 谢

本论文是在导师李海滨研究员的精心指导下完成的。值此论文完成之际,作 者首先向导师李海滨研究员致以最诚挚的敬意和衷心的感谢。在整个论文研究期 间,李海滨研究员倾注了大量的心血,从课题的提出、实验过程到论文写作等方 面都给予了精心的指导;同时导师渊博的学识和严谨的治学态度使作者受益匪 浅;导师在学术和生活上给予的教诲和关怀,将使作者终身受益,永志不忘。

本论文的研究过程中还得到了赵增立副研究员的指导和帮助,他对科研的实 事求是、对治学的严谨求真,都强烈感染了作者,教我许多做人的道理,使作者 受益匪浅,在此作者向他表示深深的谢意。

论文工作是在生物质能中心团队完成的,团队的所有老师和同学在研究过程 中给予作者了大量帮助和支持。在此作者向他们表示感谢。

感谢同窗学友们在论文研究工作中给予的理解和方便,感谢已逝岁月中朝夕 相处的每一位朋友,真挚的友谊将永驻心间。

最后我要感谢我的家人,他们帮助我走好人生的每一步,他们是我精神上的 最有力的后盾,没有他们的支持,也就没有我这篇论文的完成,谢谢!

> 张铺 2005.05 广州能源所

64