

# 基于重金属安全性的污泥水热处理温度选择

薛香玉<sup>1</sup>, 陈德珍<sup>1</sup>, 戴晓虎<sup>2</sup>, 万铁吾<sup>3</sup>

(1. 同济大学 热能与环境工程研究所, 上海 200092; 2. 同济大学 城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092;  
3. 重庆航天机电设计院, 重庆 400039)

**摘要:** 采用水热反应处理污水污泥, 研究了 170~270 °C 范围内水热反应温度对污泥水热反应过程中重金属的分布和浸出的影响, 分析了重金属质量平衡, 并研究了氧气参与的影响。结果表明, 水热反应后重金属主要保留在水热炭中, 少量迁移到水热液中。对水热炭采用 2 种浸出标准评价, 结果显示水热炭中的重金属稳定性较好, 其卫生填埋比干污泥更为安全; 而以回收利用为目的则需要选择合适的水热温度, 某些温度如 210 °C 以下的水热炭反而不如污泥本身安全。总体上重金属的浸出量随水热温度而降低; 以重金属的稳定化为目标, 260 °C 时水热液中重金属质量分数最少, 同时水热炭中的重金属浸出量也非常低, 是合适的温度。采用了 2 种消解方法检测水热炭中的重金属质量分数, 发现重金属在 210 °C 以上的水热炭中主要以残渣态存在, 实现了对重金属的稳定化; 同时也显示水热处理难以实现将 Zn, As, Pb, Cu 等从固相中迁移到液相以降低固相中的重金属质量分数。另外氧气的参与促进了少量重金属向液相转移, 但是仍保证了炭中重金属的稳定性。

**关键词:** 污泥; 水热处理; 水热炭; 重金属; 安全性

**中图分类号:** X705

**文献标志码:** A

## Choice of Hydrothermal Treatment Temperature for Sewage Sludge Based on Heavy Metals Safety Assessment

XUE Xiangyu<sup>1</sup>, CHEN Dezhen<sup>1</sup>, DAI Xiaohu<sup>2</sup>, WAN Tiewu<sup>3</sup>

(1. Thermal and Environmental Engineering Institute, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Chongqing Aerospace Electro-mechanical Design Institute, Chongqing 400039, China)

**Abstract:** Sewage sludge was treated in a hydrothermal reactor within temperature of 170~270 °C to investigate the

influence of hydrothermal temperature on heavy metals' distribution and their leaching from solid products. The balance of heavy metals was calculated; and the influence of oxygen presence in the hydrothermal process was checked. Experimental results show that after hydrothermal treatment, heavy metals remain mainly in the solid products (hydrothermal chars) with small part moving into liquids. Leaching tests of hydrothermal chars were carried out according to two Chinese standards and the results showed that heavy metals in the hydrothermal chars were relatively stable, and that for sanitary landfilling hydrothermal chars were safer than the dried sludge; but for land application purpose, proper reaction temperature should be chosen to produce chars to replace sludge itself; as chars obtained at temperatures lower than 210 °C were inferior to sludge itself in respect to heavy metal leaching. Generally leaching of heavy metals from hydrothermal chars decreased as the hydrothermal temperature increased. From point view of heavy metals' stabilization, temperature of 260 °C corresponded to the char with the least heavy metal leaching and to the liquid with the lowest heavy metal concentrations. Therefore, 260 °C was the best choice of hydrothermal temperature for the tested sewage sludge. Two digestion methods were adopted to digest hydrothermal chars for their heavy metals measurement. It was found that heavy metals in the chars obtained at temperatures over 210 °C existed mainly in residual species, which were quite stable. Also it was difficult for the heavy metals such as Zn, As, Pb and Cu to move from solid phase into liquid phase in the hydrothermal process. The appearance of O<sub>2</sub> in the hydrothermal process slightly enhanced the mobility of heavy metals to the liquid phase, while heavy metals left in the chars were still stable.

**Key words:** sewage sludge; hydrothermal treatment; char; heavy metals; safety

收稿日期: 2014-01-06

基金项目: 国家“八六三”高新技术研究发展计划(2012AA063504)

第一作者: 薛香玉(1987—), 女, 工学硕士, 主要研究方向为废弃物热处理。E-mail: xuexiangyu20@163.com

通讯作者: 陈德珍(1969—), 女, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为废弃物热处理与资源化。

E-mail: chendezhen@tongji.edu.cn

随着城市化进程的加速和污水处理的普及,生活污泥量逐年递增.一方面,污泥中有机物、营养丰富,是一种可用的资源;另一方面,污泥中含有砷、镉、铬、铅、铜和镍等重金属元素,若处置不当,会造成环境污染.污泥中的重金属是限制其资源化利用的主要因素,有效地将重金属高度稳定化,或者是从固相中去除重金属是污泥资源化利用的两个可选途径.

传统的污泥热处理技术如焚烧、气化均需进行干化处理,所含的水分需要全部蒸发、对应着极高的能耗;而采用水热法<sup>[1-2]</sup>处理污水污泥可避免水分蒸发.孙雪萍等<sup>[3]</sup>研究了在 190 °C 水热反应中得到的炭(称为水热炭)的重金属形态分布,表明水热炭中的重金属以稳定的残渣态存在,迁移性明显降低.王定美<sup>[4]</sup>在 150~330 °C 范围内以 50 °C 为间隔,研究了水热炭的重金属质量分数变化,表明 Zn, Pb, Cu, Cr, Cd 等重金属主要保留在水热炭中. Appels 等<sup>[5]</sup>研究了 70~90 °C 低温水热反应,报道增加反应温度和提高反应时间能促进重金属进入液相;但是 90 °C 以下的低温水热处理后的污泥液、固相不容易分离.上述研究表明,水热反应可能改变污泥残留固相中重金属的质量分数及浸出特性,可以通过水热反应

来促进污泥中重金属的稳定化或者降低固相中重金属的质量分数,前者更为现实和经济,但是最佳水热温度尚不确定.此外考虑提高水热反应器的加热效率和方便性,可向水热反应器中供氧以反应生成热来满足温度要求.针对污泥湿热氧化的机理有较多研究<sup>[6-7]</sup>,但是关于氧化后的残渣中所含重金属的稳定性鲜见报道.

这里以污水污泥为对象,以 As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 6 种重金属元素为代表,研究水热温度变化对固相产物中重金属质量分数及浸出的影响,检验水热处理后固体产物的安全性,以确定合适的水热反应温度.由于高温水热条件下,氧气可以氧化污泥中的部分有机物以提供水热反应所需温度和热量,本文也同时研究了有氧参与的水热反应,对比了有氧参与和无氧参与对重金属质量分数和浸出的影响.

## 1 实验材料和方法

### 1.1 污泥样品

实验用污泥取自上海市某污水处理厂的脱水污泥,含水率为 80.76%,黑色,有刺激性臭味,泥质密实.该污泥的性质见表 1.

表 1 原污泥(干基)的工业分析及元素分析

Tab.1 Proximate and elemental analysis of sewage sludge

工业分析				元素分析			低位热值/ (MJ · kg <sup>-1</sup> )
w(灰分)/%	w(挥发份)/%	w(固定碳)/%	w(C)/%	w(H)/%	w(N)/%	w(O)/%	
24.27	67.04	8.68	38.63	5.90	6.88	24.31	17.32

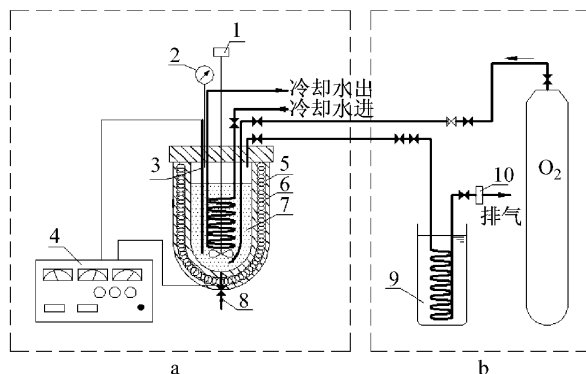
### 1.2 水热实验设备及方法

水热实验在高温高压反应釜内(山东烟台牟平曙光精密仪器厂,3KCF-10 型)进行,结构见图 1a,有效容积 3 L,最高使用温度和压力分别为 300 °C 和 9 MPa.每次实验均投加 2 L 左右的脱水污泥.反应前,使用真空泵抽气 5 min,赶走反应釜内的空气,反应过程中反应釜处于密闭状态.

共设计 10 个温度工况,即 170, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270 °C; 170 °C 是报道的典型水热脱水温度<sup>[8]</sup>;而最高试验温度不超过 270 °C 是基于以下考虑:①为了安全和操作方便,将反应器压力控制在中压范围以内( $p < 10$  MPa);②便于在实际中使用品质更低的热源加热反应器.在试验中采用电加热的方式使物料升温,到达设定的温度,恒温 30 min.

有氧水热反应是在反应釜的基础上加上图 1b 的进氧和排气装置,反应过程中当反应釜达到某一

温度时,停止电加热,迅速充氧气,氧化反应热使物料升温,待达到设定的温度后,控制给氧量使反应维持在设定温度,水热氧化过程释放的能量可满足反应温度自维持,恒温 30 min.



1. 搅拌桨; 2. 压力表; 3. 釜内热电偶; 4. 温度自控仪; 5. 水热反应釜; 6. 电加热丝; 7. 污泥; 8. 污泥出料口; 9. 水浴冷却; 10. 流量计

图 1 污泥水热反应装置

Fig.1 Schematic of the hydrothermal treatment system

### 1.3 产物分析

反应结束后冷却至室温再收集反应产物,然后用 TGB-10L 离心机(上海安亭科学仪器厂)进行固液分离,得到固体产物(水热炭)和液体产物(水热液).水热炭经鼓风箱于 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 烘干后研磨,过 200 目筛,保存在干燥皿中备用,水热液放在  $4^\circ\text{C}$  冷藏室密封保存备用.

#### 1.3.1 重金属的含量与测量

首先对样品作消解预处理.污泥及水热炭采用了 2 种消解方法:①美国《沉积物、淤泥和土壤的酸消解》(EPA3050B)中针对重金属采用 ICP-MS 测量手段的  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  法,该方法能获得除残渣态以外的其他结合形态的重金属含量.②四酸( $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-HClO}_4$ )微波消解法,使用 ETHOSE(意大利 Milestone s. r. l.)微波消解仪.称取  $0.3\text{ g}$  ( $\pm 0.001\text{ g}$ )磨细的样品于聚四氟乙烯消解罐中,分别加入  $5\text{ mL HNO}_3$ ,  $4\text{ mL HCl}$  及  $3\text{ mL HF}$ ,于室温下放置  $0.5\text{ h}$ ;然后将其装入高温消解罐中密闭,放入微波消解仪中,按照一定的升温顺序完成操作,待温度降到  $80^\circ\text{C}$  以下时,取出消解罐,将样品置于聚四氟乙烯坩埚中,加入  $2\text{ mL HClO}_4$ ,在电热板上加热到  $130^\circ\text{C}$  赶酸,慢慢加热至冒浓密白烟,再加 1:1(体积比)稀释硝酸  $5\text{ mL}$  微热,最后转移至容量瓶中定容.该方法能够实现污泥和炭的全消解,获得重金属总含量.两种消解方法中每个样品均有 2 个平行样,另设 2 个空白样;平行误差不超过 5%.重金属的检测使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent Technologies, Inc. USA).每个样品测试 2 次,每测量 10 次做 1 个空白样,以保证数据的准确、可靠.

#### 1.3.2 重金属的浸出

浸出毒性依据国家标准 HJ/T299—2007 以及 HJ/300—2007 同时进行. HJ/T299—2007 规定的方法适用于固体废物及其再利用产物的浸出毒性鉴别;而 HJ/T300—2007 规定的方法适用于检验样品是否可以进入卫生填埋场.经过此双浸出方法的检验可以判定污泥水热炭是否适合土地利用或者进入卫生填埋场.浸出试验中每个样品均设有 2 个平行样.

#### 1.3.3 其他成分与参数分析

水热炭的工业分析参照《煤的工业分析方法》(GB/T 212—2001);C, H, N 用 Vario EL III 元素分析仪测定,通过差减法计算氧元素的含量<sup>[9]</sup>.液相或者悬浊液的 pH 测量采用 HANA 公司 HI8424NEW 型

pH 计;电导率的测定使用 HANA 公司 HI8733 型电导仪.液相密度的测量采用称重法.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度对水热反应产物分布的影响

重金属的分布基于水热反应产物的分布,因此需要先得到水热反应产物的分布.水热反应后经过离心机分离所得到的水热炭仍然含有一定水分,烘干后得到干物质,各产物的质量分数  $w$  如图 2 所示.

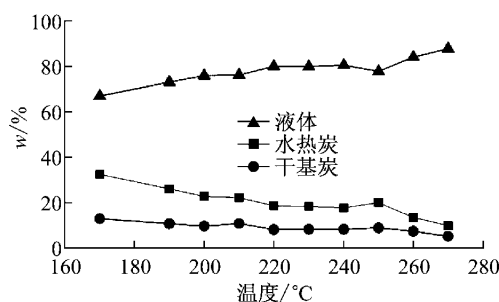


图 2 不同水热温度下的产物分布(无氧)

Fig. 2 Products distribution of sludge vs. hydrothermal (HT) temperatures (without O<sub>2</sub>)

水热温度从  $170^\circ\text{C}$  上升到  $270^\circ\text{C}$ ,水热炭的质量分数从  $32.62\%$  下降到  $13.00\%$ ,干物质质量从  $12.94\%$  下降到  $5.24\%$ .相应地,水热液比例不断上升,表明反应温度越高,会导致越多的固体物质进入到液体中去.与原污泥相比,水热炭体积不到原污泥的  $1/6$ ,为最终处置和运输创造了条件.

### 2.2 温度对水热炭性质的影响

不同温度下水热炭的组成分析见表 2.与原污泥(表 1)相比,无氧水热产物的灰分增加,C 质量分数升高,因而热值也普遍升高.而 N, O, H 的质量分数降低,表明水热反应过程中,部分有机物得到分解,或转化为水溶性物质,导致水热炭的挥发分降低,灰分增加.但是  $270^\circ\text{C}$  下的水热炭不仅 O, H 的质量分数回升,而且灰分明显降低;其干基低位热值比原污泥高出  $22\%$ .

表 2 中数据还显示:与不通氧的水热炭相比,通氧后由于有机物被大量氧化,水热炭灰分明显增加,而 C 质量分数、低位热值明显下降,这将影响其中重金属的质量分数和浸出<sup>[10]</sup>.

### 2.3 不同温度水热炭中重金属质量分数及浸出量

#### 2.3.1 水热炭的重金属质量分数

图 3 给出了污泥及水热炭中的 Zn, As, Cr, Ni,

Pb, Cu 质量分数(四酸消解法)随反应温度的变化情况. 2个工况下有氧参与和无氧参与得到的水热炭重金属质量分数对比见表3.

表2 不同温度下水热炭(干基)的组份特性

Tab.2 Elemental analysis of hydrothermal chars (dry-basis) at different temperatures

反应类型	温度/ ℃	质量分数/%					低位热值/ (MJ·kg <sup>-1</sup> )
		w(灰分)	w(C)	w(H)	w(N)	w(O)	
无氧反应	170	32.69	39.77	5.51	5.21	16.80	17.38
	190	32.79	40.33	5.52	4.89	16.45	18.81
	200	31.85	40.43	5.52	4.33	17.83	18.17
	210	35.52	40.28	5.19	4.46	14.52	17.91
	220	40.23	40.05	5.06	4.01	10.63	17.60
	230	34.32	41.57	5.37	3.90	14.83	18.22
	240	39.95	39.51	5.02	3.56	11.96	17.36
	250	37.36	40.08	5.08	3.72	13.77	17.28
	260	41.89	40.06	5.04	3.61	9.39	18.66
	270	33.57	46.22	5.72	3.57	10.89	21.25
	有氧反应	250	51.86	28.08	3.12	4.56	10.22
反应	270	60.23	22.06	2.02	5.53	10.16	7.70

由图3可见,无氧水热炭的重金属质量分数均比原污泥有不同程度的增加,并且随着温度的升高,重金属在水热炭中的质量分数升高.由于水热温度越高,炭的质量越少,因此重金属相对浓缩.污泥及无氧水热炭中重金属的质量分数由高到低顺序为:Zn>As>Cu>Pb>Cr>Ni. Zn质量分数最高,其次为As;而Cr, Ni, Pb元素质量分数较少.本实验所用原污泥中As质量分数高于《城镇污水处理厂污泥泥质》(GB24188—2009)中控制指标,因此水热炭的As质量分数较高.水热炭的其他重金属Zn, Cu, Pb, Cr,

表3 有氧(自热)和无氧的水热炭(干基)中重金属质量分数对比

Tab.3 Comparison of heavy metal contents between hydrothermal chars(dry-basis)with and without O<sub>2</sub> in the process

温度/℃	反应工况	水热炭 产率/%	重金属质量分数/(mg·kg <sup>-1</sup> )					
			Zn	As	Cr	Ni	Pb	Cu
250	无氧反应	8.93	1 261.771± 64.396	584.820± 16.535	61.404± 2.51	28.26± 1.081	98.642± 3.415	247.961± 5.927
	有氧反应	9.96	1 102.821± 35.354	490.414± 19.922	52.403± 2.572	26.058± 0.570	87.909± 6.553	215.022± 14.298
270	无氧反应	5.30	1 415.499± 15.743	636.081± 27.236	68.501± 2.877	32.773± 0.586	108.129± 2.737	277.758± 10.175
	有氧反应	5.01	1 477.321± 20.756	664.048± 31.995	73.341± 4.989	34.492± 2.147	116.377± 3.279	293.552± 12.367

有氧水热反应同样使重金属保留在炭中(表3).与无氧反应相比,250℃有氧参与水热炭的重金属质量分数均较低,270℃时则相反.主要是因为250℃的炭被氧化程度低,而270℃时氧化程度高(270℃时耗氧量是250℃耗氧量的1.5倍);250℃有氧反应时,离心分离得到的固体量比无氧时更多,溶解在水热液中的部分盐与固形物被沉淀,其水热液的

Ni等质量分数均满足标准《城镇污水处理厂污泥处置-混合填埋用泥质》(GB/T23485—2009)以及《城镇污水处理厂污泥处置——园林绿化用泥质》(GB/T23486—2009)的要求.

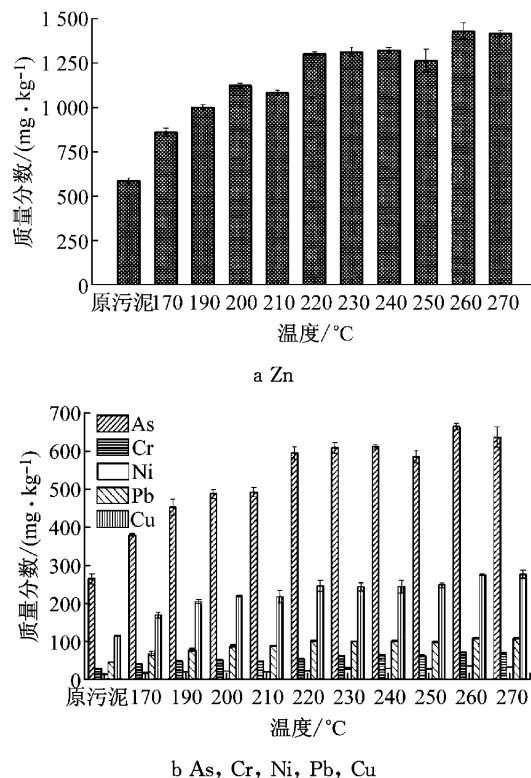


图3 污泥及无氧水热炭(干基)中的中重金属质量分数  
Fig.3 Heavy metals contents (dry-basis) in sewage sludge and its hydrothermal chars at different temperatures (without O<sub>2</sub>)

外观也更清澈.而270℃时情况则完全相反,因此Zn, As, Cu, Ni, Cr, Pb的质量分数水平略有升高.总体上,无氧和有氧反应所得水热炭的重金属质量分数水平相似.

### 2.3.2 水热液的重金属质量浓度

水热液中的重金属质量浓度随温度变化情况如图4所示.图4表明:部分重金属进入到水热液中,

尤其是 210 °C 和 220 °C 的水热液;而 260 °C 的水热液中重金属质量浓度最低,且高温段水热液中重金属质量浓度明显低于低温段的质量浓度,说明高温下生成的水热炭对重金属有更强的绑缚作用. Zn 与 As 元素不仅在炭中含量最高,也是水热液中含量最高的重金属,其次是 Cr, Ni, Cu, 而 Pb 元素只在 210~220 °C 时才能检出. 在 210~220 °C 水热液中重金属质量浓度相对较高,可能与重金属在原污泥中存在的形态被破坏、正向新的形态转化有关.

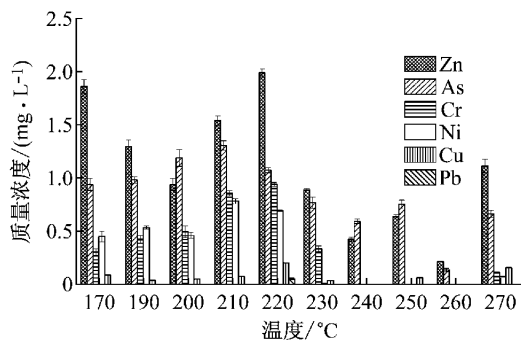


图 4 无氧水热液的重金属质量浓度

Fig.4 Heavy metal contents in HT liquids(without O<sub>2</sub>)

有氧参与和无氧参与的水热液中重金属质量浓度对比见表 4. 有氧条件下水热产物的 pH 大幅降低,因为有氧参与的过程中有机物被氧化生成酸性物质和 CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 气体<sup>[11]</sup>;对应地,表 4 中有氧水热液中的 Zn, As 质量浓度升高;但 Cr, Pb 仍未检出,尤其是 Ni, Cu 在有氧水热液中质量浓度更低,这是因为氧气参与抑制了 Ni 和 Cu 与铵离子的可溶络合. 这些数据表明,水热反应温度在控制在 230~260 °C 范围内,可以使水热液中重金属质量浓度降低;而有氧参与使水热液中部分金属增加,需要综合考虑后使用.

2.3.3 水热炭的重金属浸出量

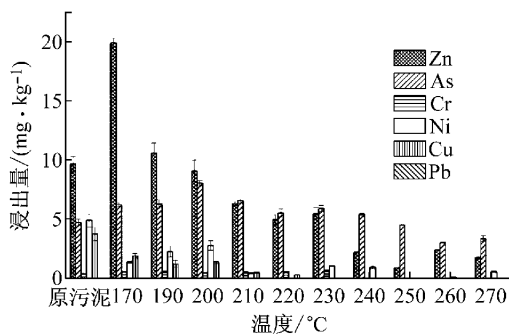
图 5 给出了不同浸出方法下,污泥及无氧水热炭中的重金属浸出量随反应温度的变化情况. 270 °C 下有氧参与和无氧参与得到的水热炭重金属浸出量的对比见表 5.

比较图 5a 与 5b 可知,按照 HJ/T299—2007 和 HJ/T300—2007 两种标准,重金属浸出的规律有所不同. 但是按照两种浸出标准,污泥及无氧水热炭的重金属浸出量均很低,无氧水热炭的重金属

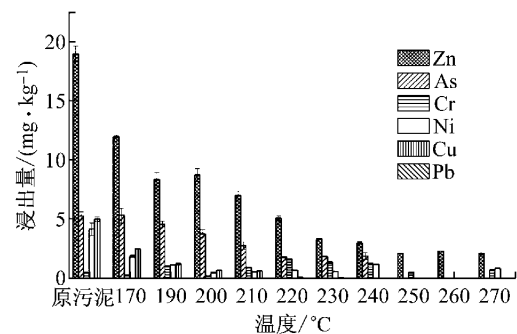
表 4 有氧和无氧条件下水热液重金属质量浓度对比

Tab.4 Comparison of heavy metal contents in liquids with and without O<sub>2</sub> in the process

温度/°C	反应工况	重金属质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )					
		Zn	As	Cr	Ni	Pb	Cu
250	无氧	0.641±0.001	0.762±0.039	—	—	—	0.059±0.001
	有氧	2.232±0.050	2.301±0.007	—	—	—	0.263±0.001
270	无氧	1.121±0.065	0.674±0.033	0.111±0.005	0.082±0.004	—	0.161±0.006
	有氧	2.319±0.014	1.062±0.043	—	—	—	—



a HJ/T 299—2007



b HJ/T 300—2007

图 5 污泥及水热炭(干基)的重金属浸出量(无氧)

Fig.5 Heavy metals' leaching from sewage sludge and its hydrothermal chars(dry-basis, without O<sub>2</sub>)

的浸出量由高到低顺序为: Zn>As>Cu>Ni>Cr>Pb. 提高无氧水热温度,有利于降低水热炭的重金属浸出量,特别是 250, 260 °C 下,其 Cr, Ni, Pb, Cu 的

浸出量均近零. 由表 5 可知,有氧条件下水热炭的重金属浸出量大于无氧条件下的浸出量,主要原因是 有氧参与的水热炭中 C 质量分数降低而灰分增加,

使重金属迁移性增加<sup>[10]</sup>;但是即便如此,重金属的稳定效果仍非常好.按 HJ/T300—2007 方法浸出的结果表明:水热炭进入卫生填埋场远比干污泥进入卫生填埋厂安全;水热法降低了污泥中重金属的危害性.按 HJ/T 299—2007 方法浸出的结果表明:即使某些元素(本案是 As)超标,恰当地选择水热反应温度(如本案中在 250 °C 以上),水热炭中该有害元素

的浸出比污泥更低,再利用也比污泥更安全.但是如反应温度不当,则可能比污泥直接利用更不安全(如本案中低于 210 °C 的水热条件).260 °C 下水热炭的重金属质量分数虽比原污泥高,但是浸出量低;对应的水热液中重金属质量浓度最低(图 4);因此,从重金属安全性角度出发,可以选择 260 °C 为反应温度.

表 5 有氧和无氧水热炭(干基)中重金属浸出量对比(270 °C)

Tab.5 Comparison of heavy metal leaching behaviors between HT chars (dry-basis) with and without O<sub>2</sub> (270 °C)

反应工况	浸出方法	重金属浸出量/(mg·kg <sup>-1</sup> )					
		Zn	As	Cr	Ni	Pb	Cu
无氧水热	HJ/T299—2007	1.758± 0.107	3.391± 0.264	—	0.511± 0.081	—	—
	HJ/T300—2007	4.632± 0.118	—	0.709± 0.067	0.861± 0.046	—	—
有氧水热	HJ/T299—2007	2.361± 0.142	4.262± 0.051	—	—	—	—
	HJ/T300—2007	16.922± 0.200	—	1.298± 0.129	—	—	0.840± 0.051

## 2.4 重金属在无氧水热产物中的分布

重金属元素在水热反应中向水热炭、水热液和气体中迁移、转化而重新分布.利用质量平衡可计算水热反应后重金属在各相产物中的分布.水热炭、水热液中重金属元素的分配比例为

产物中某种重金属比例=

$$\frac{\text{产物中的某种重金属的质量浓度} \times \text{产物的质量}}{\text{原污泥中的某种重金属的质量浓度} \times \text{原污泥的质量}} \times 100\% \quad (1)$$

重金属在 300 °C 以下挥发量低于 10%<sup>[12]</sup>,且实验中产物的收集是在反应釜冷却到室温后进行的,因此可以忽略气体中重金属的质量.EPA3050B 方法和四酸加微波 2 种消解方法的结果见图 6a 和 6b.

研究报道重金属在废物中的存在形态可分为:酸溶态、可还原态、可氧化态和残渣态<sup>[13]</sup>.迁移性由强到弱排序为:酸溶态>可还原态>可氧化态>残渣态,其中,残渣态中的重金属主要与硅酸盐矿物、结晶铁锰氧化物等结合,迁移性很小.前人研究认为,水热法处理污泥得到的固态产物即水热炭中二氧化硅占据了主要成分<sup>[14]</sup>,因而水热炭中的重金属可能以稳定的残渣态存在.

图 6 显示,某些工况下,水热炭和水热液中重金属质量之和低于原污泥中的重金属总质量,这部分差值称为“表观损失”,对于消解方法 EPA3050B (HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),是因为大量的残渣态重金属未被溶解而形成;而四酸微波法可将样品在密封情况下完全消解,无残渣;表观损失主要是由于在消解过程

中消解液转移以及赶酸过程引起,最大值只有 9%,计算如下式:

$$\text{表观损失} = \left(1 - \frac{\text{水热产物中的重金属总质量}}{\text{原污泥中的重金属总质量}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

由图 6a 可见,表观损失所对应的残渣态的重金属的份额随水热温度的升高有增加趋势,尤其是在 210~230 °C 的工况下表观损失最多,试验发现在此温度区域内污泥中的 Fe 大量形成磁性氧化铁晶体,使重金属结合在其中,用磁棒能分出大量的磁性颗粒,因此 Ni 的表观损失最为明显;但是与磁性氧化铁结合的重金属仍可被部分浸出(图 5);而温度进一步升高时,水热炭中磁性颗粒减少,重金属更多地转化为硅酸盐矿物残渣态,这种更稳定的残渣形态不易浸出;在 210 °C 以下,EPA3050B 消解方法对应的表观损失明显降低,显示该温度下的水热炭中重金属较易被酸溶出.因此 210 °C 及以上的水热炭中的重金属相态更为稳定.

图 6b 显示,水热过程中,大多数重金属保留在水热炭中,Cr 元素约有 3%~17% 转移到液相,Ni 元素约有 5%~27% 转移到液相,并均集中在 220 °C 附近或以下,与物相在此温度附近急剧变化有关.但 Zn,As,Pb,Cu 元素转移到液相中的质量均小于 3%,显示它们在污泥中的结合形态与 Cr,Ni 不一致;同时也表明在没有外加药剂或者助剂条件下,难以利用水热反应将这几种重金属从固相中迁移出从而将该重金属自固相中分离.

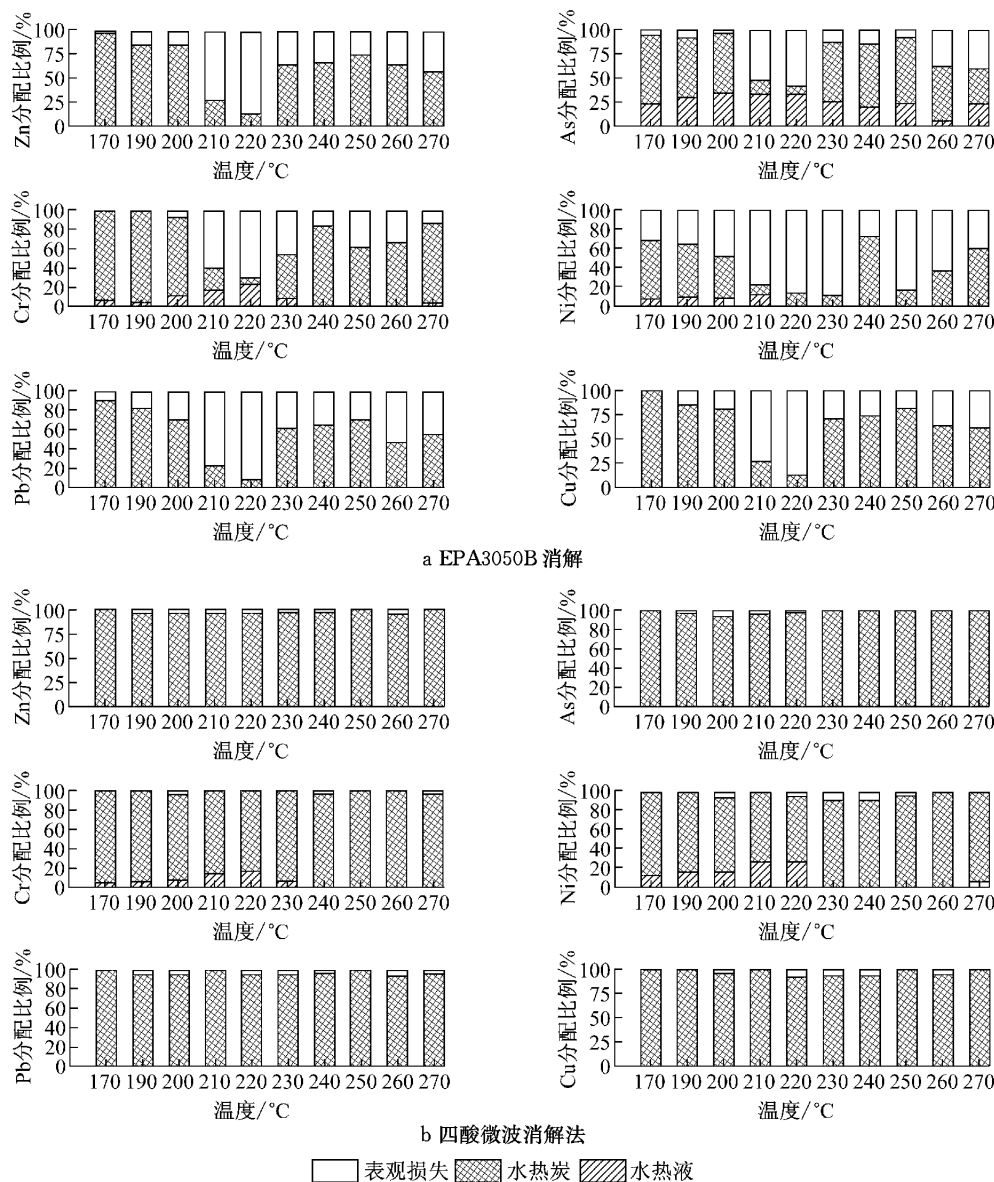


图 6 无氧水热反应前后重金属的质量平衡与分布

Fig. 6 Mass balance and distribution of heavy metals before and after HT reaction without O<sub>2</sub>

### 3 结论

(1) 污泥水热处理后, 所含的重金属主要保留在水热炭中。

(2) 水热液中的重金属质量浓度非常低, 提高水热处理温度有利于降低水热液中重金属的质量浓度. 对于试验污泥, 260 °C 处理得到的水热液中重金属的质量浓度最低。

(3) 对水热炭的 2 种浸出实验表明: 如果将污泥送入卫生填埋场, 水热炭比污泥更安全; 如果对水热炭加以利用, 应该合理选择水热反应温度 (例如 250 °C 或以上), 以消除或降低重金属的危害。

(4) 对水热炭的 2 种消解实验表明: 重金属在 210 °C 及以上的水热炭中更为稳定, 不仅浸出降低, 甚至难以被酸溶解; 实现了对重金属的稳定化. 但是在无助剂的条件难以实现重金属从固相中分离。

(5) 有氧水热反应留下的水热炭仍保存热值, 重金属主要留在水热炭中, 且浸出量低。

#### 参考文献:

[1] Ganesh K P, Liu Z, Akshay J, *et al.* Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal[J]. Fuel, 2013, 111: 201.