

DOI:10.13205/j.hjgc.202506008

王航,陈祥,王先恺,等.城市污泥水热碳化重金属的迁移转化和生态毒性研究[J].环境工程,2025,43(6):77-85.

WANG H, CHEN X, WANG X K, et al. Migration, transformation and ecotoxicity of heavy metals of the hydrothermal carbonization of sewage sludge[J]. Environmental Engineering, 2025, 43(6): 77-85.

城市污泥水热碳化重金属的迁移转化和生态毒性研究

王 航^{1,2} 陈 祥^{1,2} 王先恺^{1,2} 李 锐^{1,2} 乔雪园^{1,2} 刘 枫^{1,2} 刘阳生^{3*}

(1. 长江经济带生态环境国家工程研究中心, 武汉 430014; 2. 中国长江三峡集团有限公司 长江生态环境工程研究中心, 北京 100038; 3. 北京大学 环境科学与工程学院, 北京 100871)

摘 要:城市污泥经过水热碳化处理可实现减量化和无害化。通过实验探究水热碳化的反应温度、反应时间和反应介质对污泥水热炭中重金属性质的影响,分析城市污泥水热碳化过程中重金属的迁移转化机制和生态毒性评价。结果表明:经过水热碳化处理后,污泥中的重金属大部分被富集在水热炭中,从不稳定态 F1/F2/F3 转化为相对稳定态 F4/F5,其稳定化程度与反应强度呈正相关,其中反应温度对重金属形态转化的影响更为显著。通过 RAC 生态风险指标评价可知:中性反应条件下,除了 Mn 仍处于中等风险水平外,其余重金属的生态毒性均降至低风险水平。采用 2% H₂SO₄ 作为反应介质,则 220 °C 水热碳化 1 h 为最佳条件,此时水热炭中所有重金属的生态毒性均降至低风险水平。此外,污泥经过水热碳化处理,其 SPLP、TCLP 和 PBET 浸出毒性均降低,并满足 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》和 GB 16889—2008《生活垃圾填埋场污染控制标准》相关要求,有利于安全妥善处置。

关键词:城市污泥;水热碳化;水热炭;重金属;生态毒性

Migration, transformation and ecotoxicity of heavy metals of the hydrothermal carbonization of sewage sludge

WANG Hang^{1,2}, CHEN Xiang^{1,2}, WANG Xiankai^{1,2}, LI Kun^{1,2}, QIAO Xueyuan^{1,2}, LIU Feng^{1,2}, LIU Yangsheng^{3*}

(1. National Engineering Research Center for Ecological Environment of Yangtze River Economic Belt, Wuhan 430014, China; 2. Yangtze Eco-Environment Engineering Research Center, China Three Gorges Corporation, Beijing 100038, China; 3. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: This study explored the impact of hydrothermal carbonization (HTC) reaction conditions, including reaction temperature, reaction time, and reaction medium on the properties of HMs in sewage sludge. Experimental investigations demonstrated that HTC enriched HMs in the hydrochar, transforming them from unstable fractions (F1/F2/F3) to more stable fractions (F4/F5). The stabilization degree correlated positively with reaction intensity, with temperature playing a more significant role. The results revealed that HTC greatly reduced the ecological toxicity of HMs. Under neutral conditions, Zn, Cu, Cr, and Ni exhibited low risk levels, while Mn remained at a medium level. The use of 2% H₂SO₄ as the reaction medium at 220 °C for 1 hour was identified as the optimal condition, wherein all HMs in the hydrochar achieved low-risk levels. Furthermore, HTC also reduced leaching toxicity, as measured by SPLP, TCLP, and PBET. This suggests that HTC is a

收稿日期:2024-06-18; 修改日期:2024-06-27; 接收日期:2024-07-14

基金项目:国家重点研发计划“长江经济带典型城市多源污泥协同处置集成示范”(2020YFC1908700);中国长江三峡集团有限公司科研项目“基于低碳理念的城市水环境治理关键技术研究及综合示范”(NBWL202300013);“长江中下游圩垸地区城市智慧水管家关键技术与示范”(NBWL202300014)

第一作者:王航(1992—),女,博士,高级工程师,主要研究方向为固废处理与资源化利用。387780661@qq.com

* 通信作者:刘阳生(1968—),男,教授,主要研究方向为固废处理与资源化利用。yshliu@pku.edu.cn

promising technology for the safe and effective disposal of sewage sludge, as it transforms sludge into a low-risk material. The comprehensive analysis of HMs migration, transformation, and ecotoxicity under different HTC conditions provides valuable insights for future research and practical applications.

Keywords: sewage sludge; hydrothermal carbonization; hydrochar; heavy metals; ecological toxicity

0 引言

城市污泥是污水生物处理过程不可避免的副产物,主要由微生物菌胶团及其吸附的有机物和无机物等组成,兼具资源属性和废弃物属性。对城市污泥中无毒的有机物和营养物质进行循环利用,符合绿色低碳、可持续发展的理念,然而必须考虑重金属在污泥中存在的限制因素。水热碳化(hydrothermal carbonization, HTC)是一种基于水热反应的新型污泥碳化技术,在一定温度和自生压力下,在密闭的有水体系中将有有机物经热分解转化为生物炭,不仅能克服污泥高含水率的限制,并且可实现减量化、无害化和资源化处理目标,在行业内引起了广泛关注^[1-7]。有研究表明污泥经过 HTC 处理后,大部分重金属富集于固相产物——水热炭中,并且其稳定程度更高、环境风险更低^[8]。目前针对污泥 HTC 过程中重金属的研究主要集中在以下 3 个方面:1)重金属在水相、固相、气相之间分布特征,尤其是水相/固相之间;2)重金属形态的转化过程;3)重金属生物可利用性与生态毒性变化情况。通过改变水热碳化的工艺参数,如温度、时间以及添加剂等,可以调控水热炭中重金属的含量和形态转换情况^[9,10]。然而现有文献多数报道了特定 HTC 条件下重金属的迁移转化情况。在不同反应条件下城市污泥经历 HTC 过程时所形成的重金属形态、转换机制以及生态毒性仍未完全清楚,并缺乏相关定量评价方法。

基于以上论述,本文旨在解答以下问题:1)在不同反应条件下(包括温度、时间和介质)探究重金属迁移转化规律并确定出其中影响因素。2)利用 RAC (risk assessment code)风险评估指标对不同反应条件下所得到的产品进行生态风险定量评估。3)运用模拟酸雨条件硫酸硝酸法(SPLP)、模拟有机溶液浸出法(TCLP)以及生物可利用性提取实验(PBET),分析水热炭中重金属的浸出毒性,并进一步评价其环境风险。

1 实验部分

1.1 供试污泥与水热炭的制备

本研究使用的城市污泥为北京清河再生水厂采

用 A²/O 工艺处理的剩余污泥脱水泥饼。污泥取回后置于 4 °C 下冷藏保存,并在 1 个月内进行实验分析。根据 CJ/T 221—2023《城镇污泥标准检验方法》^[11],测得原始污泥的含水率为 86.35%,pH 值为 6.68,有机质含量为 39.98%。

本研究采用 1 L 的磁力驱动反应釜(FG-1L,大连三灵电力电子设备厂)进行污泥的 HTC 反应,反应釜的最大工作温度为 350 °C,最大工作压力为 30 MPa,反应的升温速率设定为 5 °C/min。

酸性条件有利于污泥水解和重金属溶出,为探究酸性反应条件对污泥 HTC 的影响,本文选择 2% H₂SO₄作为酸性条件下的反应介质,与中性条件下去离子水作为反应介质对照。向反应釜中加入 100 g 原污泥(sewage sludge, SS)和 100 mL 反应介质,搅拌转速设定为 300 r/min,反应温度分别设置为 180, 200, 220, 240 °C,反应时间分别设置为 1, 3, 10 h。不同 HTC 条件下的反应压力主要取决于不同温度下水的饱和蒸气压,通常在 0.8~3 MPa 范围内变化。反应结束后,立即通入循环冷却水使反应釜内部降至室温,随后取出产物进行真空过滤使固液分离,固相产物于 105 °C 烘干至恒重并记录质量,研磨通过 100 目的分样筛(<0.15 mm),得到水热炭粉末用于实验分析。根据不同 HTC 条件将水热炭命名为 *T-t-DW* 或 *T-t-H*,其中,*T* 表示反应温度(°C),*t* 表示停留时间(h),DW 或 H 表示反应介质,分别为去离子水或 2% H₂SO₄ 溶液。每组实验平行进行 2 次。

1.2 固/液相金属元素的测定

经过 HTC 处理的城市污泥可通过固液分离得到水热炭和水解液。水热炭中的重金属元素(Zn、Cu、Cr、Ni、Mn)的测定采用 CJ/T 221—2023 中所述的微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法。水解液中常量金属元素(Ca、Al、Fe、Mg)和重金属元素的测定采用 HJ 776—2015《水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》^[12]所述的经硝酸消解后电感耦合等离子体发射光谱法。

1.3 水热炭重金属形态分析

根据 Tessier 连续提取法^[13],重金属形态划分为:

F1 可交换态、F2 碳酸盐结合态、F3 铁锰氧化态、F4 有机结合态和 F5 残渣态。参照表 1 的提取方法,分别测定污泥 HTC 反应前后不同化学形态的重金属(Zn、Cu、Cr、Ni、Mn)浓度。

表 1 Tessier 连续提取法测定重金属的 5 种形态
Table 1 Tessier sequential extraction method for heavy metals in samples

形态	定义	提取方法
F1 可交换态	吸附在土、腐殖质及其他成分上的重金属,对环境变化敏感,易迁移转化	使用 1 mol/L MgCl ₂ (pH=7)溶液振荡、离心提取
F2 碳酸盐结合态	石灰性土壤中的重要形态。重金属元素在碳酸盐矿物上形成的共沉淀结合态,对环境条件特别是 pH 值最敏感	使用 1 mol/L NaAc-HOAc (pH=5)溶液振荡、离心提取
F3 铁锰氧化态	土壤中铁锰氧化物或黏粒矿物专性吸附的部分,只能被亲和力相似或者更强的金属离子置换;当 pH 值和氧化还原电位较高时,有利于铁锰氧化物的形成	使用 0.04 mol/L NH ₂ OH·HCl 溶液, 96 ℃水浴并离心提取
F4 有机结合态	重金属以不同形式进入或包裹在有机质颗粒上同有机质整合形成	HNO ₃ 溶液和 H ₂ O ₂ (pH=2), 85 ℃水浴,加醋酸铵溶液振荡、离心提取
F5 残渣态	在石英、黏土矿物等结晶矿物晶格里的部分,正常情况下难以释放且不易被植物吸收	HNO ₃ 、HF、HClO ₄ 消解

1.4 水热炭重金属浸出毒性测定

经过 HTC 处理后,为探讨污泥对周边环境的潜在重金属风险,分别参照 HJ/T 299—2007《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》^[14]进行模拟酸雨浸出毒性实验(synthetic precipitation leaching procedure, SPLP),参照 HJ/T 300—2007《固体废物浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》^[15]进行模拟有机物影响的浸出毒性实验(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP),并开展了 Ruby 等^[16-18]提出的生物可利用性提取实验方法(physiologically based extraction test, PBET)。

2 结果与讨论

2.1 金属在固液相的分布特征

在城市污泥的 HTC 过程中,有机物的分解和污泥胶体结构的破坏伴随着金属在液相和固相中的再分配^[9,10,19]。图 1 为不同 HTC 条件下金属元素在固、液两相介质中的分布情况。结果显示:在中性条件下(如图 1a 所示),无论反应温度和时间如何变化,Al、Fe、Zn、Mn 几乎都富集在水热炭产物上,并且其存在于水解液中含量低于 5%;然而,大约 1/2 的 Ca (50%±5%)和大部分 Mg (61%~72%)进入到水解液中,较低的反应温度和更长的反应时间会导致更多 Mg 进入到水解液中;而在酸性条件下,大部分金属在固相上的保留率与反应强度呈正相关,且受温度的影响更为显著。

此外,酸性条件促进了污泥中金属元素进入水解液,除 Ca 外所有金属在酸性反应介质中的占比均高于中性介质(如图 1b 所示)。在酸性条件下,污泥经过 180 ℃ HTC 1 h 后,保留在水热炭中的 Al、Fe 占比分别为 67% 和 63%,远低于中性条件下水热炭中

Al、Fe 的保留率(>98%);同样适用于重金属,以 2% H₂SO₄ 溶液为反应介质的水热炭中 Zn 和 Mn 的含量分别为 64%~97% 和 48%~77%,而以去离子水作为反应介质时,97% 以上的重金属 Zn 和 Mn 都富集在水热炭中。Neyens 等^[20]在酸水解污泥实验过程中也观察到了这一现象。该研究结果表明,污泥经过 HTC 处理后会有一定量的金属溶出到液相中,并且稀硫酸对金属溶出效果更显著。这种溶出过程可能是由稀硫酸促进了污泥有机物分解和晶体结构损坏所致,从而释放与之结合的金属离子。不同金属迁移规律各异可能是由于随着温度升高、时间延长,进入液相离子增多导致离子与污泥中金属争夺结合位点,因此弱结合态金属将脱离结合位点并进入液相或与更强结合位点结合生成稳定态金属。

2.2 污泥水热炭重金属含量分析

水解液中仅检测到 Zn 和 Mn 2 种重金属,其他重金属则保留在水热炭中。图 2 为污泥经过 HTC 处理后,重金属 Zn、Cu、Cr、Ni 和 Mn 的浓度变化情况。可知:反应温度和时间相同时,中性反应条件更有利于重金属(Zn、Cu、Mn)在水热炭上富集。例如,中性条件下水热炭中 Zn 含量(802~953 mg/kg)显著高于酸性条件(399~780 mg/kg);中性条件下,水热炭中 Cu 含量随反应温度的升高逐渐增加,在 240 ℃ HTC 反应 1 h 后达到峰值 517 mg/kg。200 ℃ 时延长停留时间有利于 Cu 在水热炭上的富集,水热炭中 Cu 含量由 465 mg/kg(1 h)增加至 495 mg/kg(10 h);对于 Mn 来说,反应温度由 180 ℃ 升至 240 ℃,中性条件下水热炭中 Mn 的含量由 151 mg/kg 增加至 186 mg/kg,高于酸性条件下 63 mg/kg(180 ℃)和 114 mg/kg(240 ℃);与上述重金属不同的是 Cr,在酸性条件下水热炭中 Cr 含量

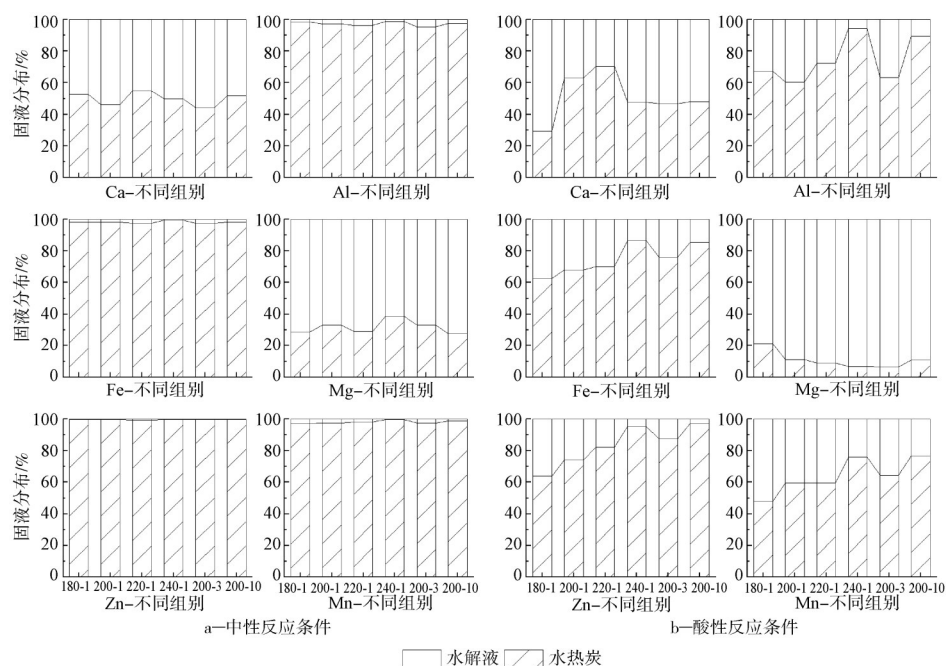


图1 不同水热碳化条件下金属在固/液相中的分布

Figure 1 Distribution of HMs in liquid and solid phases under different HTC conditions

(93~167 mg/kg)高于中性条件(62~79 mg/kg);重金属Ni的迁移富集规律随水热反应强度不同而变化,在低温短时间条件(180~200 °C, 1 h)下,中性条件更利

于Ni在水热炭上的富集,而在高温长时间条件(220~240 °C, 3 h/10 h)下则相反。

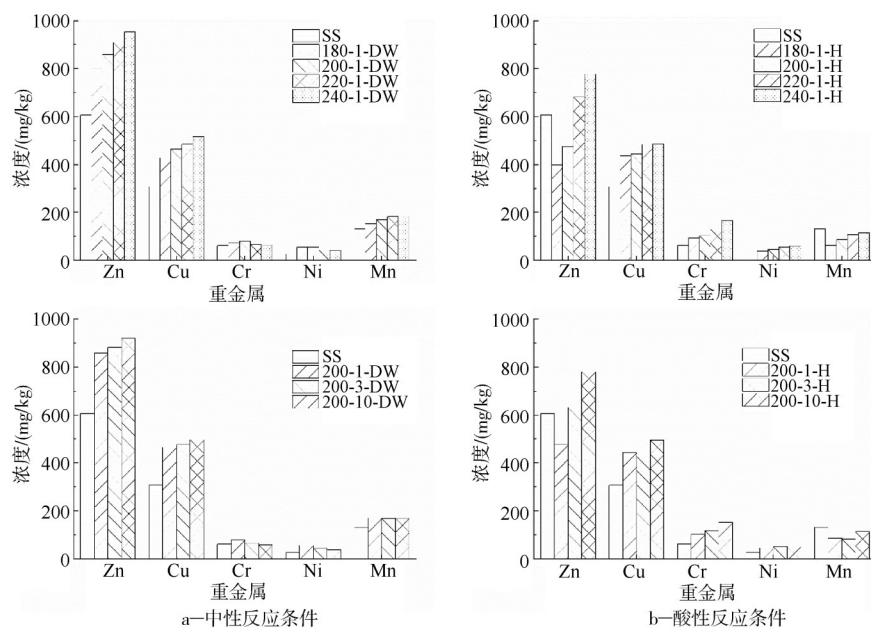


图2 水热碳化工艺条件对水热炭中重金属浓度的影响

Figure 2 HMs concentrations in hydrochar before and after HTC

此外,在低温酸性反应条件下,除了Zn和Mn之外,水热炭中重金属浓度显著高于原污泥。这是因为在酸性条件下,180 °C下 HTC反应1 h后,污泥中36%的Zn和52%的Mn溶出至水解液。200 °C下

HTC反应1 h后,污泥中26%的Zn和40%的Mn溶出至水解液。因此,在相对较低温度(180~200 °C)下制得的水热炭中,Zn和Mn含量低于原污泥。但随着反应温度升高和反应时间延长,更多重金属被保留在

固相中,并且由于HTC处理对污泥的减量化作用,固相产物减少导致水热炭中富集了更高浓度的重金属,从而呈现出明显的重金属富集效应。

2.3 污泥水热炭重金属形态分析

为探究水热炭中重金属赋存形态的变化,根据Tessier连续提取法,将污泥及其生物炭中的重金属分为5种形态(F1—F5),结果如图3所示。可知:经过HTC处理后,原污泥中的重金属从不稳定态F1/F2/F3向相对稳定态F4/F5转化。

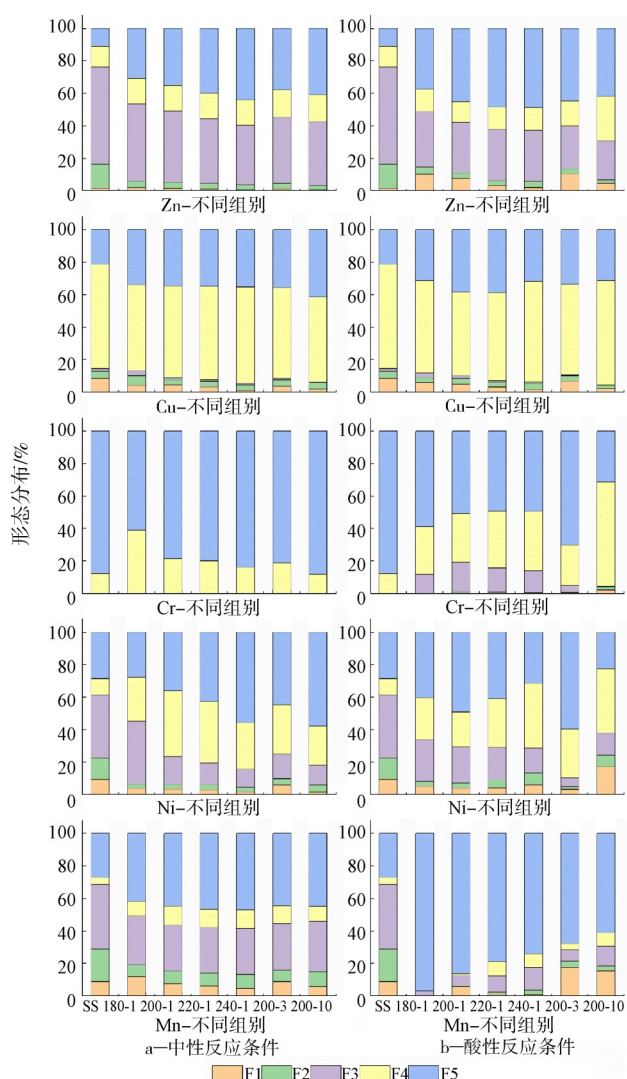


图3 污泥及其水热炭中重金属的形态分布

Figure 3 Distribution of HMs in sewage sludge and its derived hydrochar

具体而言,Zn在原污泥中主要以F3(60%)和F2(15%)形态存在,当以去离子水作为反应介质时,随着HTC反应温度升高,F3和F2占比分别降低至37%和4%以下,而F5占比从11%增加到44%。然而,在以2% H₂SO₄作为反应介质时,水热炭中出现了少量

的F1态Zn(占比<10%),并且随着反应温度的升高而减少。水热炭中F1态的Zn含量越低,则溶出至水解液中的Zn也越少,与图1中Zn在固/液相的分布趋势一致;Cu在原污泥中主要以F4(64%)和F5(21%)形式存在,与Zhai等^[10]的研究结论相符合。经过180~240℃的HTC处理后,F4与F5占比形态之和从85%提高至95%,而反应时间和介质的影响甚微;Cr在原污泥及去离子水制备的水热炭中仅以F4和F5形态存在,稳定化程度较高。而以2% H₂SO₄溶液为反应介质制备的水热炭中出现了占比11%~18%的F3态Cr,并且随着停留时间延长逐渐减少至3%以下;Ni在原污泥中主要以F3(39%)和F5(28%)形态存在,在使用去离子水作为反应介质时,随反应强度(温度、时间)的增加,Ni的稳定化程度明显提高。在240℃HTC反应1h和200℃HTC反应10h条件下制备的水热炭中,F4与F5之和由原污泥的38%分别提高至84%和82%,优于相同条件下以2% H₂SO₄为反应介质的水热炭(对应值为72%和62%);Mn和Ni的形态分布相似,在原污泥中主要以F3(39%)和F5(27%)形态存在,在以去离子水作为反应介质时,F2和F3形态占比分别降低至7%~9%和28%~30%,F4和F5形态占比分别升高至9%~11%和41%~47%。而以2% H₂SO₄为反应介质时,Mn主要转化为F5形态(占比61%~97%),且反应强度越低,F5形态的含量越高,从而有利于Mn的稳定化。

2.4 污泥水热炭重金属生态毒性评价

污泥中重金属的毒性不仅取决于其含量,还与重金属的形态息息相关,由于以可交换态(F1)和碳酸盐结合态(F2)存在的重金属离子与污泥颗粒的结合强度弱,更易受环境中离子强度以及酸碱性的影响,可以被生物直接利用,该形态的重金属存在直接的生态风险。因此,污泥中重金属的生态风险可以采用RAC(risk assessment code)模式进行定量评价,基于污泥中以F1和F2形态存在的重金属在该种重金属总量中的比例作为评价指标,来判断其生态风险。RAC的计算方法如式(1)所示:

$$\text{RAC} = (\text{F1} + \text{F2}) / T \times 100\% \quad (1)$$

式中:F1为该种重金属以可交换态(F1)的存在浓度,mg/kg;F2为该种重金属以碳酸盐结合态(F2)的存在浓度,mg/kg;T为该种重金属在样品中的总浓度,mg/kg。

污泥及其水热炭中的重金属生态风险如图4所

示。由于Cr主要以F4和F5形态存在,因此在原污泥和所有水热炭样品中,Cr的生态毒性均处于低风险水平。而Zn、Cu、Ni、Mn在原污泥中的生态毒性均为中等风险,经过HTC处理后,在中性反应条件下,除了Mn仍处于中等风险水平外,其余重金属(Zn、Cu、Ni)的生态毒性均降至低风险水平;在酸性反应条件下,Cu的生态毒性全部降至低风险水平。结果表明:以2% H_2SO_4 作为反应介质时,在220℃下进行1 h HTC处理为最佳条件,此时水热炭中所有重金属的生态毒性均降至低风险水平。

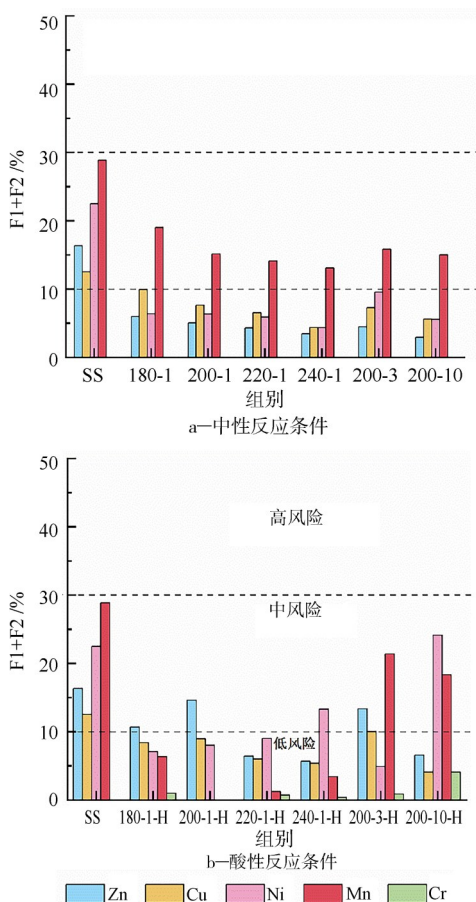
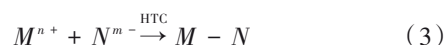


图4 污泥及水热炭中重金属风险评价指数

Figure 4 Risk assessment indexes of HMs in sewage sludge and its derived hydrochar

综上所述,HTC反应减少了可交换态和碳酸盐结合态的重金属含量,促进了重金属的钝化,降低了重金属的生态毒性。HTC过程可能通过以下机制实现中重金属稳定化:1)HTC过程中小分子有机物溶解以及大分子有机物分解形成新的配位键,有利于金属离子形成稳定螯合物和络合物沉淀^[9]。2)水热过程使重金属与污泥固相晶核间的物质发生络合作

用,从而实现转化与稳定。3)稳定吸附的重金属在污泥中仍稳定存在,不稳定的或弱吸附的重金属(F1+F2和部分F3)溶解进入液相,并与溶液中的阴离子(如 PO_4^{3-} 和 SiO_4^{2-} 等)结合形成沉淀物,被污泥基质捕获进一步实现稳定化,其过程可由式(2)和式(3)描述:



式中:S为污泥; M^{n+} 为重金属离子; N^{m-} 为阴离子,如 SiO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等。

2.5 污泥水热炭重金属浸出毒性分析

为了评估水热炭中重金属对环境的潜在风险,采用模拟酸雨条件下的硫酸硝酸法(SPLP)、模拟有机物浸出的醋酸缓冲溶液法(TCLP)和生物可利用性提取实验(PBET)测定水热炭中6种重金属(Zn、Cu、Cr、Ni、Mn、Pb)的浸出毒性。同时,在相同条件下测定原污泥的浸出毒性作为参照。

2.5.1 水热炭的SPLP浸出毒性

污泥经过HTC处理后,使用SPLP方法检测其重金属的浸出情况如图5所示。依据GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》^[21],在本研究中,除了个别条件下的Ni外,水热炭中其他重金属均远低于相应的浸出毒性标准值,表明其对环境风险较小。需要注意到,在酸性条件下,反应温度较高(240℃,1 h)或者停留时间较长(200℃,10 h)时,Ni的SPLP浸出浓度达到7.21,20.51 mg/L,分别超过浸出毒性鉴别标准值0.44,3.1倍。该条件下以可交换态(F1)和碳酸盐结合态(F2)存在的Ni分别占13%(240℃,1 h)和24%(200℃,10 h),导致其SPLP浸出浓度较高。根据污泥水热炭重金属生态毒性评价方法,此时Ni的生态毒性处于中等风险水平,应通过反应条件优化降低其环境风险。

整体而言,中性条件下制得的水热炭浸出毒性低于酸性条件;升高温度有利于降低Zn、Cu、Ni(中性条件)、Mn(中性条件)的浸出毒性,降低反应温度有利于降低Cr、Pb、Ni(酸性条件)、Mn(酸性条件)的浸出毒性;反应时间对水热炭SPLP浸出浓度的影响表现为:中性条件下Cr、Ni(3 h)、Zn、Cu和Mn(10 h)SPLP浸出毒性最低,Pb几乎不受反应时间的影响。而在酸性条件下Cr、Ni、Mn、Pb(1 h)、Zn和Cu(10 h)SPLP浸出毒性最低。

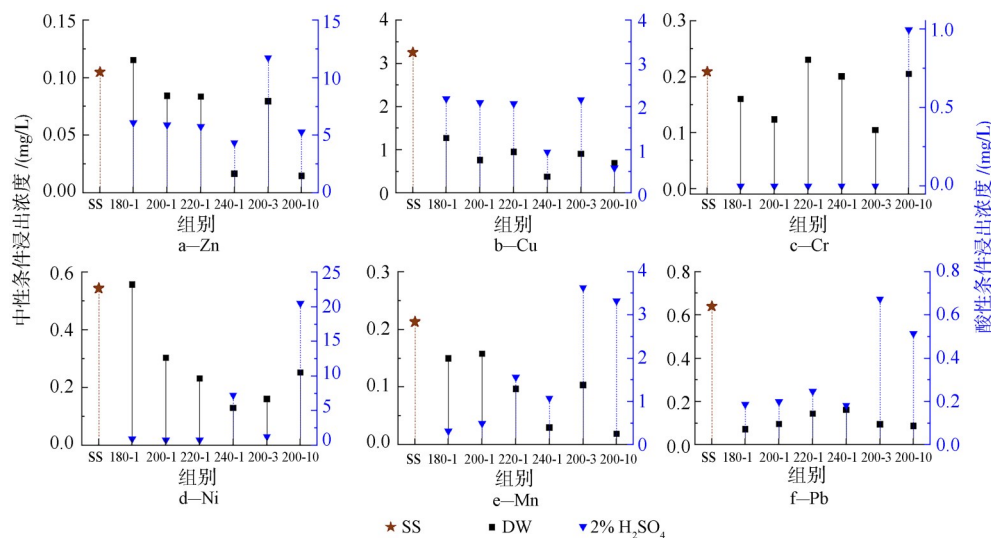


图5 污泥及其水热炭中重金属的SPLP浸出毒性

Figure 5 Leachability of HMs in sewage sludge and its derived hydrochar via SPLP

2.5.2 水热炭的 TCLP 浸出毒性

采用模拟有机物浸出的醋酸缓冲溶液法测定水热炭中重金属的 TCLP 浸出毒性,结果如图 6 所示。根据 GB 16889—2008《生活垃圾填埋场污染控制标准》^[22]相关要求,固体废弃物浸出液中重金属浓度低于规定限值才可以进入生活垃圾填埋场填埋处理。在本研究中,污泥及水热炭中 Zn、Cu、Cr 的 TCLP 浸出浓度均低于标准限值,满足填埋要求。但原污泥中

Ni 和 Pb 超标,其中,原污泥中 Ni 的 TCLP 浸出浓度为 0.74 mg/L,超过 GB 16889—2008 的浓度限值 0.5 mg/L,在中性条件下经过 200~240 °C HTC 处理 1 h 后,水热炭中 Ni 的 TCLP 浸出浓度降低至 0.5 mg/L 以下,满足填埋要求;原污泥中 Pb 的 TCLP 浸出浓度为 0.49 mg/L,超过其浓度限值 0.25 mg/L,在酸性条件下经过 HTC 处理后,水热炭中 Pb 的 TCLP 浸出浓度降低至 0.06~0.24 mg/L,满足填埋要求。

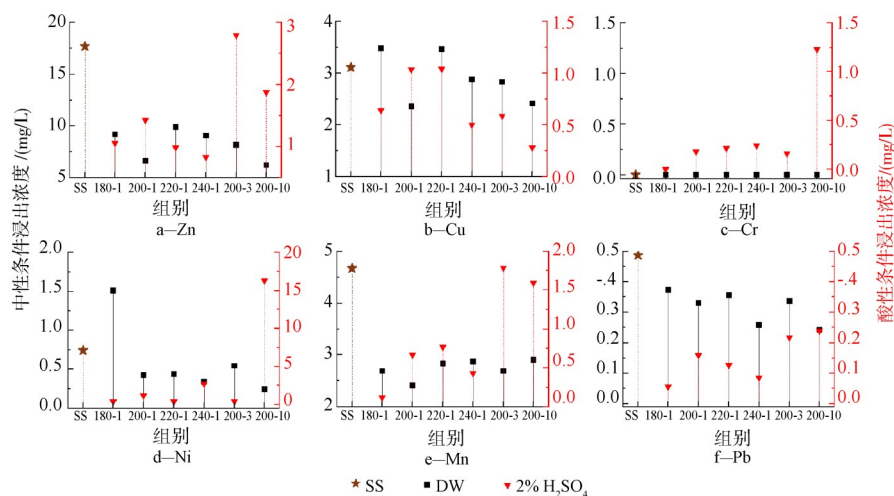


图6 污泥及其水热炭中重金属的TCLP浸出毒性

Figure 6 Leachability of HMs in sewage sludge and its derived hydrochar via TCLP

整体而言,反应介质对水热炭 TCLP 浸出浓度的影响表现为:中性条件下水热炭中重金属 Zn、Cu、Mn、Pb 的 TCLP 浸出浓度要高于酸性条件下的水热炭,而 Cr 和 Ni 的 TCLP 浸出浓度则低于酸性条件下的水热炭。具体地,不同重金属 TCLP 浸出毒性最低的

最佳反应条件如下:Zn (240 °C, 1 h, 酸性条件), Cu (200 °C, 10 h, 酸性条件), Mn 和 Pb (180 °C, 1 h, 酸性条件), Ni (200 °C, 10 h, 中性条件), Cr 在中性条件下均无 TCLP 浸出毒性,但在酸性条件下, Cr 的 TCLP 浸出浓度与 HTC 反应强度呈正相关, 200 °C HTC 处理

10 h后水热炭中Cr的浸出浓度最高为1.24 mg/L。

2.5.3 水热炭的PBET浸出毒性

生物可利用性提取实验(PBET)是模拟胃液消化系

统,用于评价污染物对人体的潜在威胁,也常用于评价土壤中的重金属被植物吸收的潜在可能性^[23,24]。原污泥及水热炭中重金属的PBET浸出情况如图7所示。

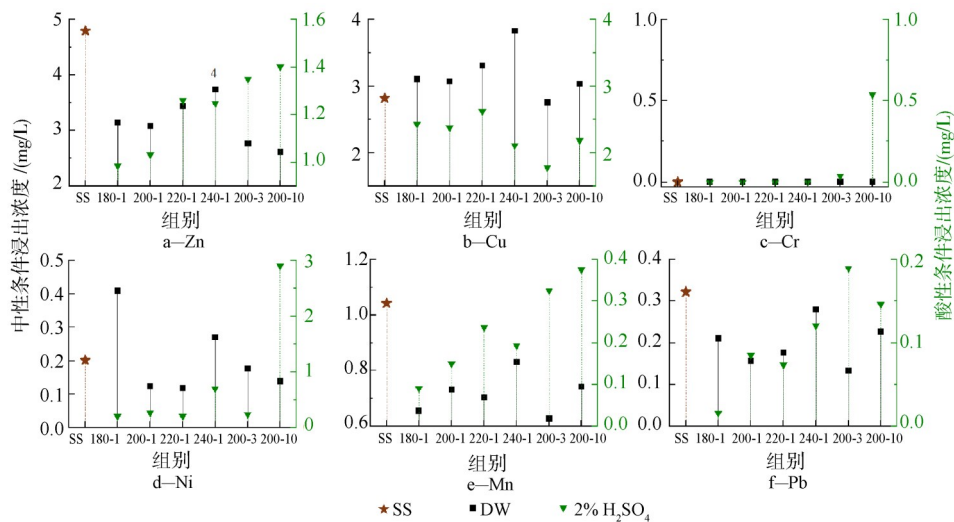


图7 污泥及其水热炭中重金属的PBET浸出毒性

Figure 7 Leachability of HMs in sewage sludge and its derived hydrochar via PBET

原污泥经过不同条件下HTC处理后,其Zn、Mn、Pb的PBET浸出浓度均降低,Cu仅在酸性反应条件下浸出浓度降低,Ni仅在中性反应条件下浸出浓度降低,原污泥和水热炭,除水热炭200-3-H,200-10-H外,Cr均无PBET浸出毒性。反应介质对水热炭PBET浸出浓度的影响表现为:中性条件下水热炭中Zn、Cu、Mn、Pb的PBET浸出浓度高于酸性条件,而Cr和Ni的PBET浸出浓度则低于酸性条件。反应温度对水热炭PBET浸出浓度的影响表现为:中性条件下180~200℃时Zn、Cu、Mn的PBET浸出毒性最低,200~220℃时Ni和Pb的PBET浸出毒性最低,Cr无PBET浸出毒性。酸性条件下降低反应温度有利于降低重金属的PBET浸出毒性:Zn、Cr、Ni、Mn、Pb的浸出浓度在180℃时最低,Cu在200℃时最低。反应时间对水热炭PBET浸出浓度的影响表现为:中性条件下在一定范围内延长停留时间,有利于降低重金属(Zn、Cu、Mn、Pb)的PBET浸出毒性,重金属浸出浓度最低组对应的反应时间分别为Zn(10 h)、Cu(3 h)、Mn(3 h)、Pb(3 h)。酸性条件下则相反,200℃下HTC处理1 h时,Zn、Cr、Mn、Pb的浸出毒性最低,3 h时Cu和Ni的浸出毒性最低。

3 结论

1)城市污泥的HTC过程伴随着重金属的迁移转化,其中Zn、Cu、Cr、Ni、Mn等重金属主要保留在水热

炭中,在中性反应条件下重金属呈现出明显的富集效应,并且随着反应温度升高和停留时间延长,水热炭中重金属浓度逐渐升高。

2)HTC处理使得原污泥中的重金属从不稳定态F1、F2、F3向相对稳定态F4、F5转化。大部分重金属稳定化程度与反应强度呈正相关,其中反应温度对重金属形态转化影响更为显著。

3)污泥在中性反应条件下进行HTC处理后,除了Mn仍处于中等风险水平外,其余重金属的生态毒性均降至低风险水平。以2% H₂SO₄作为反应介质时,HTC的最佳条件为220℃进行1 h,此时水热炭中所有重金属的生态毒性均降至低风险水平。

4)污泥经过HTC处理后,其SPLP浸出毒性、TCLP浸出毒性和PBET浸出毒性均降低,符合相关标准。水热炭具备应用于燃烧、吸附、催化、电容和土壤改良等领域的潜力,可有效助推城市污泥的无害化与资源化。

参考文献

- [1] 程寒飞,高卫民,张镭. 污泥水热碳化技术的应用[J]. 中国环保产业, 2023(1): 15-20.
CHENG H F, GAO W M, ZHANG L. Application of sludge water-thermal carbonization technology [J]. China Environmental Protection Industry, 2023(1): 15-20.
- [2] 殷琳鑫,余鋈,王智聪,等. 城市污泥水热碳化的研究与应用进展[J]. 当代化工研究, 2022(16): 4-8.
YIN L X, YU Y, WANG Z T, et al. Research and

- application progress of urban sludge water-thermal carbonization [J]. *Contemporary Chemical Industry Research*, 2022(16): 4-8.
- [3] 王涛, 凌肖龙, 董媛媛, 等. 典型絮凝剂对污泥基水热炭生成及吸附特性影响[J]. *环境工程*, 2024, 42(12): 166-173.
- WANG T, LING X L, DONG Y Y, et al. Influence of typical flocculants on the generation and adsorption characteristics of sludge-based water-thermal charcoal [J]. *Environmental Engineering*, 2024, 42(12): 166-173.
- [4] MAHATA S, PERIYAVARAM S R, AKKUPALLI N K, et al. A review on Co-Hydrothermal carbonization of sludge: Effect of process parameters, reaction pathway, and pollutant transport [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2023, 110: 101340.
- [5] LIU C, YUE Z, MA D, et al. Effect of hydrothermal carbonization on pyrolysis behavior, nutrients and metal species distribution in municipal sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 399: 130524.
- [6] ROSLAN S Z, ZAINUDIN S F, MOHD Aris A, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge into solid biofuel: influences of process conditions on the energetic properties of hydrochar [J]. *Energies*, 2023, 16(5): 2483.
- [7] HA D T, TRAN K, TRINH T T. New insights into the hydrothermal carbonization process of sewage sludge: A reactive molecular dynamics study [J]. *Fuel*, 2024, 361: 130692.
- [8] HUANG H, YUAN X. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 991-998.
- [9] XU X, JIANG E. Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 182-187.
- [10] ZHAI Y, LIU X, ZHU Y, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: the effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 183-188.
- [11] 中华人民共和国建设部. 城市污水处理厂污泥检验方法: CJ/T 221—2023 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard methods for the examination of municipal sludge: CJ/T 221—2023 [S]. Beijing: China Planning Press. 2023.
- [12] 生态环境部. 水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法: HJ 776—2015 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- Ministry of Ecology and Environment. Water quality - determination of 32 elements by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry: HJ 776—2015 [S]. Beijing: China Environmental Science Press. 2015.
- [13] TESSIER A, CAMPBELL P, BISSON M, et al. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [14] 国家环境保护总局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法: HJ/T 299—2007 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- State Environmental Protection Administration. Solid waste - extraction procedure for leaching toxicity - sulfuric acid and nitric acid method: HJ/T 299—2007 [S]. Beijing: China Environmental Science Press. 2007.
- [15] 国家环境保护总局. 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法: HJ/T 300—2007 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- State Environmental Protection Administration. Solid waste - extraction procedure for leaching toxicity - acetate buffer solution method: HJ/T 300—2007 [S]. Beijing: China Environmental Science Press. 2007.
- [16] RUBY M V, DAVIS A, SCHOOF R, et al. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(2): 422-430.
- [17] RUBY M V, SCHOOF R, BRATTIN W, et al. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(21): 3697-3705.
- [18] YANG J, BARNETT M O, JARDINE P M, et al. Adsorption, sequestration, and bioaccessibility of As(V) in soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(21): 4562-4569.
- [19] HUANG R, ZHANG B, SAAD E M, et al. Speciation evolution of zinc and copper during pyrolysis and hydrothermal carbonization treatments of sewage sludges [J]. *Water Research*, 2018, 132: 260-269.
- [20] NEYENS E, BAEYENS J, WEEMAES M, et al. Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1/2/3): 275-293.
- [21] 中华人民共和国国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB 5085.3—2007 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Identification standard for hazardous wastes - identification for leaching toxicity: GB 5085.3—2007 [S]. Beijing: China Environmental Science Press. 2007.
- [22] 中华人民共和国国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 生活垃圾填埋场污染控制标准: GB 16889—2008 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Standard for pollution control on the landfill site of municipal solid waste: GB 16889—2008 [S]. Beijing: China Environmental Science Press. 2008.
- [23] KELLEY M E, BRAUNING S E, SCHOOF R A, et al. Assessing oral bioavailability of metals in soil [M]. Columbus: Battelle Press, 2002.
- [24] WANG Y, FANG Z, KANG Y, et al. Immobilization and phytotoxicity of chromium in contaminated soil remediated by CMC-stabilized nZVI [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275: 230-237.