生态环境学报 2010, 19(7): 1696-1699 http://www.jeesci.com
Ecology and Environmental Sciences E-mail: editor@jeesci.com

修复植物热解过程中重金属元素迁移行为研究

夏娟娟，钟慧琼，赵增立，李海滨

中国科学院广州能源研究所//中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室，广东 广州 510640

摘要：在管式炉反应器中研究了重金属土壤修复植物长香谷稻秆中 Cd、Pb、Mn、Cu 和 Zn 在不同温度、停留时间和反应气氛下的迁移行为，结果表明：在低于元素挥发的温度热解时，固体残渣中重金属元素的富集倍数随温度的升高而增加；在元素挥发的温度热解时，该元素在固体残渣中的富集倍数随着停留时间的延长而减少；800 ℃以上 CO_2 气氛比 N_2 气氛更有利于 Mn、Cu 和 Zn 在热解残渣中富集。选择合适的热解条件能够达到将原料减容减重并富集其中特定重金属元素的目的。

关键词：修复植物；热解；重金属；迁移

中图分类号：X132 **文献标识码**：A **文章编号**：1674-5906（2010）07-1696-04

植物修复技术（Phytoremediation）是一种环境友好的土壤重金属污染修复技术[1]，通过种植和收获对重金属具有较强耐性和富集能力的植物达到降低土壤中重金属含量的目的，具有安全、经济、高效等优点，逐渐发展成为污染治理的重要途径之一[2,3]。

然而，对提取重金属后的植物如何处置，现在还没有很好的技术方法，这成为植物修复技术推广和应用过程中一个亟待解决的问题，如果处置不当容易造成环境的二次污染[4-6]。有研究认为热解处理能够使修复植物中的重金属大部分集中于焦渣中，便于回收利用，产物裂解气和生物油可作燃料为整个体系供热，具有较好的应用前景[7-10]。Koppolu 等采用热解技术进行人工合成的超富集植物中重金属分离研究，结果表明 98.5%的金属被富集于热解焦中。其中的金属质量浓度为原料的 3.2~6 倍[11-13]。Lievens 等利用管式炉反应器对富集了 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的柳树枝叶进行了热解处理，在 N_2 气氛、350 ℃、加热速率为 35 $K \cdot min^{-1}$，固体热载体采用二氧化硅的条件下，重金属大部分残留在固体产物中[14]。但相关报道对重金属元素在修复植物热解过程中的迁移行为与富集规律研究还不够深入。

本研究选取修复植物长香谷稻秆为原料，在小型固定床反应器上对其进行热解处理，考察温度、停留时间和反应气氛对修复植物中 Pb、Cd、Mn、Cu 和 Zn 五种重金属元素迁移行为的影响，寻找合适的工艺参数，促进重金属的定向富集，有利于实现金属资源的回收利用，为修复植物的无害化处置技术方案提供理论依据。

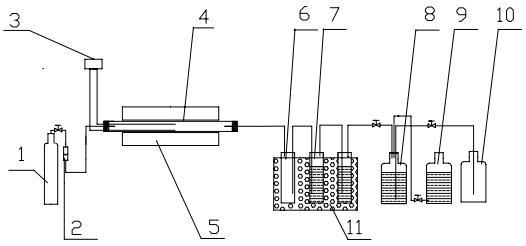
1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验材料采用广东省大宝山矿区重金属污染土壤上生长的长香谷稻秆，粉碎筛分至80目以下。其工业分析和元素分析结果、重金属和氯元素含量见表1。

1.2 实验装置

热解实验在一个小型固定床反应器中进行，实验装置见图 1。装置主要包括电热炉、石英管反应



注：1-气瓶 2-流量计 3-温度控制器 4-反应器（石英管）5-管式炉 6-焦油冷凝装置 7-吸收液 8-10 排水集气系统 11-冰盐水浴

图 1 热解反应装置

Fig.1 Schematic diagram of pyrolysis reactor

表 1 稻杆样品的组成特性

Table 1 Characteristics of sample

样品	工业分析，w_d/%			元素分析，w_d/%					w(重金属元素)/(mg·kg^{-1})					w(Cl)/(mg·kg^{-1})
	V	FC	A	N	C	S	H	O*	Cd	Pb	Mn	Cu	Zn	
稻杆	75.66	20.05	4.29	1.82	41.04	0.19	4.88	47.78	14.9	19.8	722.2	33.2	170.1	2357.3

基金项目：广东省自然科学基金项目（8151007006000007）；中国科学院广州能源研究所所长基金项目（0707d21001）

作者简介：夏娟娟（1981 年生），女，助理研究员，硕士，主要从事废弃物处理与资源化利用研究。E-mail：xiajj@ms.giec.ac.cn

收稿日期：2010-05-30

器、进气系统、焦油冷凝系统、气体收集及取样系统。石英管反应器（Φ40 mm）放置于电热炉中加热，电热炉使用数字温控仪设定和控制加热温度，反应过程物料升温曲线通过插入反应器中的热电偶测定。实验前将装有 2 g 样品的瓷舟置于石英管一端，以 120 $L \cdot h^{-1}$ 的流速通入载气吹扫 40 min 后加热反应器至设定的热解终温，调低载气流速至 100 $mL \cdot min^{-1}$，推送瓷舟到石英管中部区域，物料到达热解终温后继续停留一定时间，反应结束后将石英管从炉内取出，自然冷却。反应产气通过焦油冷凝装置后采用排水法收集进行成分分析。热解终温分别选取 400、500、600、700、800 和 900 ℃，停留时间分别选取 5、10 和 15 min，采用的气氛为 N_2 或 CO_2。

1.3 分析方法

稻杆原料及热解残渣 105 ℃烘至恒质量后采用 $HClO_4$-HNO_3 混合酸液消煮，其中 Cd、Pb、Mn、Cu 和 Zn 含量采用 J-A IRIS 1000 DUO HR 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定。

为了便于对比不同热解条件下重金属元素在残渣中的富集程度，引入富集倍数的概念，定义为：

富集倍数=热解残渣中的重金属浓度/原料中的重金属浓度

2 结果与分析

2.1 热解温度对固体残渣中重金属富集倍数的影响

在 N_2 气氛、停留时间 15 min 的条件下，考察热解温度对稻杆样品中重金属富集倍数的影响，结果见图 2。

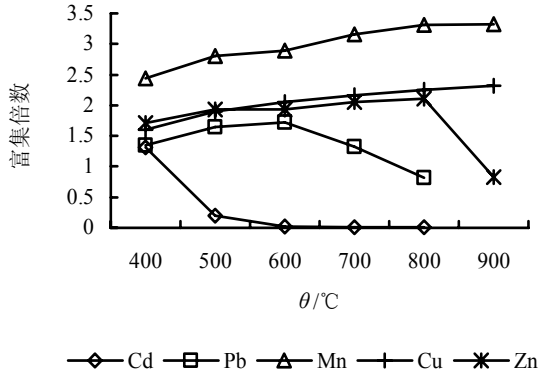


图 2 稻杆热解残渣中重金属元素富集倍数随温度变化的规律

Fig.2 Heavy metal enrichment factor of sample at different pyrolysis temperature

Cd 和 Pb 分别在 500 ℃、900 ℃左右基本挥发完全；Zn 在 800 ℃以下挥发 40%左右，800 ℃以上挥发性增加，900 ℃时挥发 80%左右；400~900 ℃时 Cu 和 Mn 的挥发率分别在 40%、10%左右，变化趋势平缓，此温度范围对其挥发率影响不大。这些元素的不同挥发性与它们在样品中不同的热稳定性有关，同时也取决于它们在样品中不同的赋存形态，样品中 Cl 含量较高(见表 2)，金属氯化物具有较低的沸点和较高的饱和蒸气压，与其他化合物形式相比更易于挥发[15]，重金属 Cd、Pb、Zn 可能以氯化物的形式挥发释放。在元素释放的温度区间之前，随着温度的升高，样品失重率增加，该元素在热解残渣中富集倍数增加。Cd 在 400 ℃时富集倍数最大，为 1.31；Pb 在 600 ℃富集倍数最大，为 1.72；Zn 在 800 ℃富集倍数最大，为 2.11；Mn 和 Cu 在 400~900 ℃范围内残留率相差不大，此条件下最大富集倍数分别为 900 ℃时的 3.32 和 2.32。

2.2 停留时间对热解残渣中重金属富集倍数的影响

图 3 反映了 N_2 气氛、400~900 ℃的条件下，停留时间对样品中重金属元素富集倍数的影响。由图中可知，Cd 元素在 400 ℃、停留时间 5~15 min 以及样品到达 500 ℃立即取出的情况下，富集倍数均在 1.2 以上。稻杆样品在这种条件下进行热解，Cd 挥发率在 60%以下，失重率在 60%以上，能够达到减容减重并富集原料中 Cd 的目的。原料在 500℃、停留时间 5 min 以上失重率在 69.5%以上，Pb 在 700 ℃以下挥发率在 50%以下，在此条件范围内进行热解，Pb 的富集倍数达到 1.65~1.93。在 400~900 ℃的热解条件下，Mn 的挥发率均在 10%左右，Cu 的挥发率为 40%~45%，因此温度越高，原料失重越多，富集倍数越大。N_2 气氛下 Mn 的最大富集倍数为 900 ℃时的 3.3 左右，Cu 的最大富集倍数为 900 ℃时的 2.2 左右。Zn 的富集倍数最大能达到 2.10 左右，最适宜的热解条件为 800 ℃、停留时间 5 min。

2.3 反应气氛对热解残渣中重金属富集率的影响

温度高于 800 ℃的条件下，CO_2 气氛下的残渣产率明显低于 N_2 气氛下的，而在低于 800 ℃时两者差别不大。在 900 ℃时，稻杆在 N_2 气氛下热解残渣产率为 25.5%，而在 CO_2 气氛下热解残渣产率为 13.0%，这可能是由于高温条件下残焦能够和 CO_2 发生反应，也有文献提出 CO_2 气氛比 N_2 气氛更能促进挥发份的释放[16]。在 400~900 ℃的热解温度下，重金属元素 Cd、Pb、Cu 和 Zn 的挥发率在两种气氛下相差不大，Mn 在 CO_2 气氛下挥发率略高于 N_2 气氛下。

在 N_2 和 CO_2 两种气氛下，不同温度热解残渣中重金属元素的富集倍数如图 4 所示。由于在 900 ℃时，稻杆在 CO_2 气氛下热解残渣产率仅为 N_2 气氛下的 50%左右，因此 900 ℃时 CO_2 气氛下 Mn 的富集率达到 6.37，Cu 的富集率达到 4.68。CO_2 气氛比 N_2 气氛更有利于难挥发金属元素在热解残渣中富集。

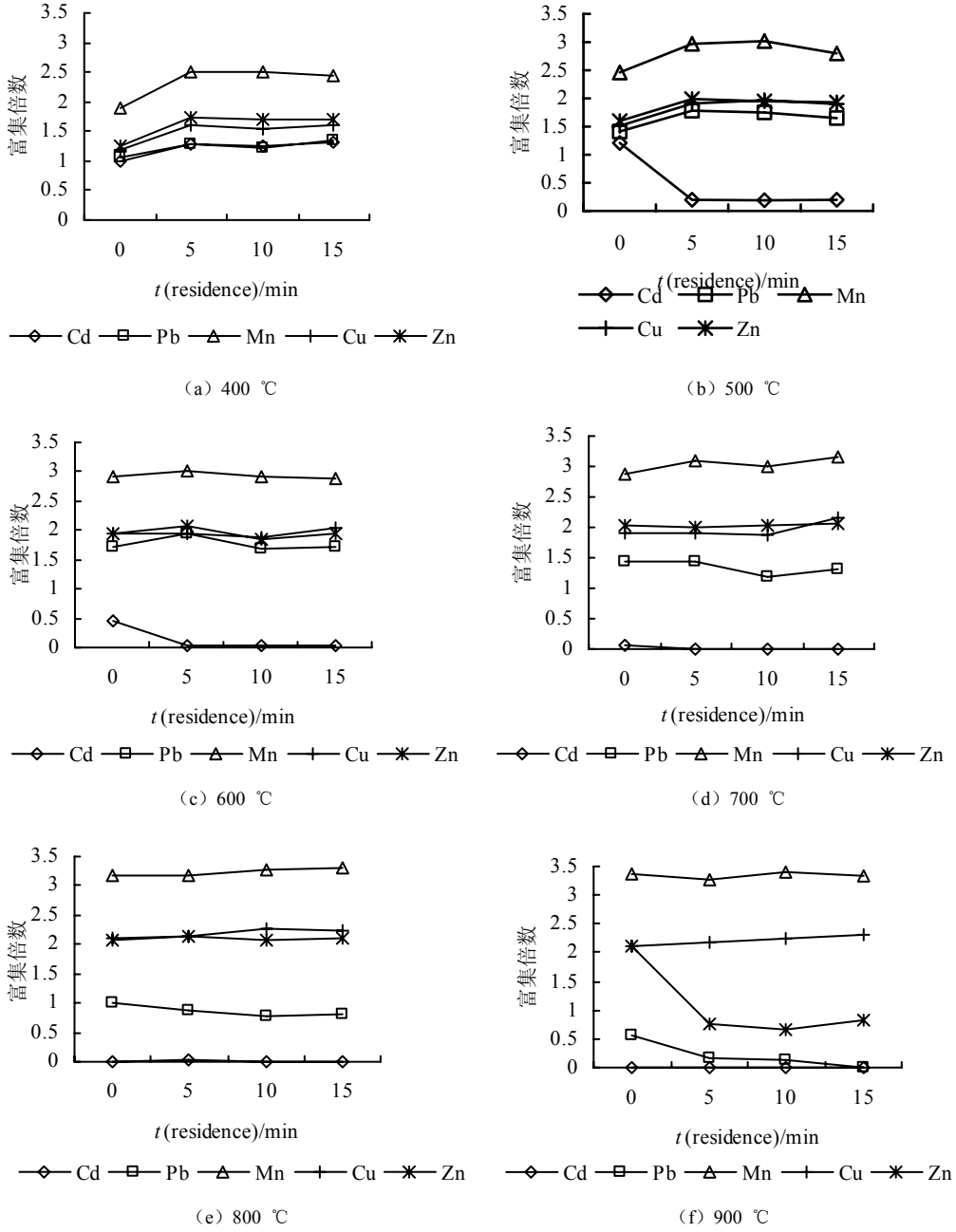


图 3 稻杆热解过程中重金属元素富集倍数随停留时间变化的规律

Fig.3 Heavy metal enrichment factor of sample with residence time

3 结论

温度是影响样品热解残渣中重金属元素富集倍数的主要因素，在低于元素挥发的温度热解时，随着温度的升高，该元素在热解残渣中的富集倍数增加。在元素的挥发温度热解时，该元素在热解残渣中的富集倍数在 5 min 之内随着停留时间的延长而减少。热解温度在 800 ℃以上时，CO_2 气氛比 N_2 气氛更有利于 Mn、Cu 和 Zn 在热解残渣中富集。通过选择合适的热解条件能够达到将修复植物减容减重并富集其中特定重金属元素的目的，有利于实现修复植物的无害化处理和资源化利用。

致谢：感谢广东省生态环境与土壤研究所陈能场研究员提供实验材料！

参考文献：

[1] 李玉双, 孙丽娜, 王升厚, 等. EDTA 对 4 种花卉富集 Cd、Pb 的效应[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(7): 16-17, 34.
LI Yushuang, SUN Lina, WANG Shenghou, et al. Role of EDTA in cadmium and lead accumulation by flowers[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 30(7): 16-17, 34.

[2] BOOMINATHAN R, SAHACHAUDHURY N M, SAHAJWALLA V, et al. Production of nickel bio-ore from hyperaccumulator plant biomass: applications in phytomining[J]. Biotechnology and Bioengi-

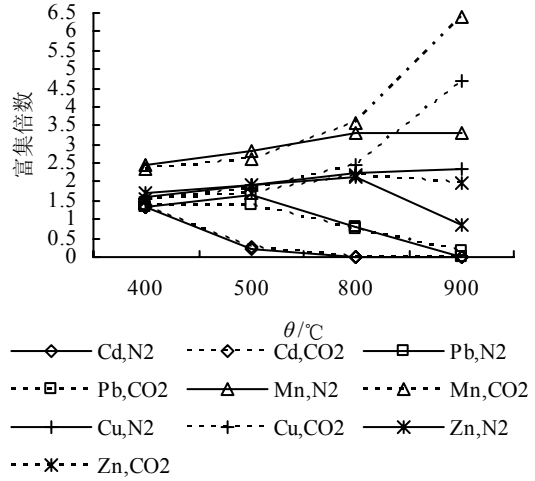


图 4 两种气氛下不同温度的热解残渣中重金属元素富集倍数

Fig.4 Heavy metal enrichment factor of sample in different atmosphere

neering, 2004, 86(3): 243-250.

[3] VANGRONSVELD J, CUNNINGHAM S D. Metal-contaminated soils[M]. New York: Springer, 1998: 1-16.

[4] GHOSH M, SINGH S P. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts[J]. Applied Ecology and Environmental Research, 2005, 3(1): 1-18.

[5] KELLER C, LUDWIG C, DAVOLI F, et al. Thermal treatment of metal-enriched biomass produced from heavy metal phytoextraction[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(9): 3359-3367.

[6] 邢前国, 潘伟斌. 富含 Cd、Pb 植物焚烧处理方法的探讨[J]. 生态环境, 2004, 13(4): 585-586, 600.
XING Qianguo, PAN Weibin. On incineration of plants with high concentration of cadmium and lead[J]. Ecology and Environment, 2004, 13(4): 585-586, 600.

[7] BRIDGEWATER A V, MEIER D, RADLEIN D. An overview of fast pyrolysis of biomass[J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: l479-l493.

[8] LIEVENS C, YPERMAN J, VANGRONSVELD J, et al. Study of the potential valorisation of heavy metal contaminated biomass via phytoremediation by fast pyrolysis: Part I. Influence of temperature, biomass species and solid heat carrier on the behaviour of heavy metals[J]. Fuel, 2008, 87(10-11): 1894-1905.

[9] 李宁, 吴龙华, 孙小峰, 等. 修复植物产后处置技术现状与展望[J]. 土壤. 2005, 37(6): 587-592.
LI Ning, WU Longhua, SUN Xiaofeng, et al. Techniques for disposal or Reuse of phytoremediating plants-present and future[J]. Soil, 2005, 37(6): 587-592.

[10] STALS M, THIJSSEN E, VANGRONSVELD J, et al. Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 87: 1-7.

[11] KOPPOLU L, CLEMENTS L D. Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part I: Preparation of synthetic hyperaccumulator biomass[J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 24(1): 69-79.

[12] KOPPOLUA L, AGBLOVER F A, CLEMENTS L D. Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part II: Lab-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass[J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25(6): 651-663.

[13] KOPPOLU L, PRASAD R, CLEMENTS L D. Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part Ⅲ: pilot-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass[J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 26(5): 463-472.

[14] LIEVENS C, CARLEER R, CORNELISSEN T, et al. Fast pyrolysis of heavy metal contaminated willow: Influence of the plant part[J]. Fuel, 2009, 88(8): 1417-1425.

[15] 付中华, 张延玲, 王玉刚, 等. 熔融条件下飞灰中 Zn 与 Pb 的挥发行为及其影响因素[J]. 过程工程学报. 2009, 9(增刊 1): 473-481.
FU Zhonghua, ZHANG Yanling, WANG Yugang, et al. Vaporization behaviors of Zn and Pb in fly ash and the effects of influential factors in smelting process[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(z1): 473-481.

[16] 张铺. 污泥热解过程中重金属元素转化行为研究[D]. 广州: 中国科学院广州能源研究所, 2006: 35.
ZHANG Pu. Distribution and transport of heavy metal elements during sludge pyrolysis[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, 2006: 35.

Study on transfer behavior of heavy metals during pyrolysis of phytoremediating plant

XIA Juanjuan, ZHONG Huiqiong, ZHAO Zengli, LI Haibin

Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: Transfer behavior of Cd, Pb, Mn, Cu and Zn during phytoremediating plant pyrolysis was studied in this paper. Pyrolysis experiments were carried out in a tube furnace reactor. The effects of temperature, residence time and atmosphere on the enrichment behavior of heavy metals in solid residues were investigated. The results showed that the enrichment factor of the element increased with increasing temperature when pyrolysis temperature was lower than the heavy metal releasing temperature, However, the enrichment factor of the element decreased with increasing residence time when pyrolysis temperature reached the heavy metal releasing temperature. Besides, above 800 ℃, the enrichment factor of Mn, Cu and Zn was higher in CO_2 atmosphere than that in N_2 atomsphere. The results implies that pyrolysis is an important option for volume reduction of phytoremediating plants. Meanwhile, the heavy metals can be enriched in the residues (pyrolysis chars), and that might be further treated or utilized.

Key words: phytoremediating plants; pyrolysis; heavy metals; transfer