

# 水热法和热解法处理 Zn、Pb 污染石榴的研究

张佳<sup>1</sup>, 王刚<sup>1</sup>, 朱哲<sup>1,2\*</sup>, 梅渝<sup>1</sup>, 夏志伏<sup>1</sup>, 张浩杰<sup>1</sup>

(1. 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津 300384;  
2. 天津市危险废弃物安全处置及资源化技术重点实验室, 天津 300384)

**摘要:**以重金属 Zn、Pb 污染植物石榴茎为对象,研究了水热和热解 2 种技术处理石榴茎时重金属在固相中的迁移转化规律及形态分布。结果表明,在减量化方面,水热法优于热解法,水热法减重率最高达 90.06% (300℃);在固体产物重金属富集方面,水热法 300℃ 下处理石榴茎后所得固体产物中 Zn、Pb 的质量分数高达 232.40 mg/kg 和 283.10 mg/kg,远远高于热解产物中对应的重金属质量分数;X 射线衍射 (XRD) 分析表明,2 种热处理方式下,固体中 Zn 主要以氢氧化物形式存在,而 Pb 主要以稳定的碳酸盐形式存在于水热固体和低温热解固体中。

**关键词:**石榴茎;重金属;水热法;热解法

中图分类号:X705;TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)01-0133-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.01.027

## Comparative study on treatment of Zn and Pb contaminated pomegranate stem by hydrothermal and pyrolysis methods

ZHANG Jia<sup>1</sup>, WANG Gang<sup>1</sup>, ZHU Zhe<sup>1,2\*</sup>, MEI Yu<sup>1</sup>, XIA Zhi-fu<sup>1</sup>, ZHANG Hao-jie<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Hazardous Waste Safety Disposal and Recycling Technology, Tianjin 300384, China)

**Abstract:** Taking Zn and Pb contaminated pomegranate stem as the object, the migration, transformation and morphological distribution of heavy metals in solid products are studied when hydrothermal and pyrolysis methods are used to treat with heavy metals contaminated pomegranate stem. Results show that the maximum weight loss of 90.06% can reach by hydrothermal method at 300℃, which is superior to pyrolysis method in terms of waste minimization. Meantime, the concentrations of Zn and Pb in the solid products obtained from the treatment of pomegranate stem by hydrothermal method at 300℃ are as high as 232.40 mg·kg<sup>-1</sup> and 283.10 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively, which are far higher than that in the solid products obtained by pyrolysis method. Furthermore, X-ray diffraction analysis shows that Zn presents mainly in the form of hydroxides in the solid, regardless of the methods used, while Pb exists mainly in the form of stable carbonate in the solid obtained by hydrothermal method or low temperature pyrolysis method.

**Key words:** pomegranate stem; heavy metals; hydrothermal method; pyrolysis method

近年来,随着大规模矿山开采及工业的发展,我国 Zn、Pb 等重金属污染不断加剧,土壤重金属污染修复势在必行<sup>[1]</sup>。植物修复技术具有原位治理、治理成本低和满足环境美学等优点,逐渐成为治理土壤重金属污染的主要方式<sup>[2]</sup>。随着此项技术进入示范和大规模应用,大量含有重金属的收获物处理问题亟待解决,将植物修复与重金属污染物质生产生物能源有机结合,实现植物修复技术的可持续发展<sup>[3]</sup>。

目前,水热法和热解法这 2 种热转化方法是处理重金属污染植物的可行技术<sup>[4-6]</sup>。Chen 等<sup>[7]</sup>对超富集植物东南景天进行了水热液化实验,研究表明,在 320℃ 时大部分重金属元素(如 87.8% Cd、87.5% Cu、90.2% Pd 和 87.2% Zn)残留在固相中。

Lievens 等<sup>[8]</sup>对被 Cd、Cu、Pb 和 Zn 污染的柳条进行热解实验,研究发现在 400℃ 下热解得到的生物油中所含重金属质量分数最低,大部分重金属都残留在热解炭中。但相关报道对重金属低累积植物的热处理特征及重金属富集规律和迁移特性的研究还不够深入。

石榴是一种生命力较顽强的植物,可用于修复被 Zn、Pb 复合污染土壤,收获物石榴茎中累积了一定量的重金属<sup>[9]</sup>。笔者以含 Zn、Pb 污染的石榴茎为对象,研究了水热和热解 2 种方法处理后,温度对石榴茎生物量变化、固体产物元素分布及重金属 Zn、Pb 分布及其回收率的影响,并利用 FT-IR、XRD、SEM 等分析手段对固体产物进行表征,优选出对该重金属污染植物最合适的资源化方法。

收稿日期:2020-09-07;修回日期:2020-11-14

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(41907329);科技部国家重点研发计划(2018YFE0106400);大学生创新创业训练计划项目(201810060095)

作者简介:张佳(1999-),女,本科生,研究方向为土壤修复植物资源化,2843187418@qq.com;朱哲(1984-),女,博士,讲师,研究方向为生物热化学转化和固体废物资源化,通讯联系人,zhuzhe@tjut.edu.cn。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

供试材料来自天津理工大学盆栽实验,将修复

表 1 石榴茎样品的元素分析(质量分数)和重金属含量

原料	元素分析/%					H/C	O/C	热值/ (MJ·kg <sup>-1</sup> )	重金属质量分数/(mg·kg <sup>-1</sup> )	
	C	H	N	S	O <sup>①</sup>				Zn	Pb
污染石榴茎	42.43	7.97	0.69	0.44	48.47	2.25	0.86	17.11	72.56	82.41

注:①采用差减法计算。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 水热法

将 2 g 石榴茎、0.2 g 碳酸钾、20 mL 超纯水置于高压反应釜(MSC500,安徽科幂机械科技有限公司生产)中,密闭,充入 N<sub>2</sub> 吹扫反应釜内的空气后加热至预定反应温度,实验设定温度分别为 220、240、260、280、300℃,达到预定温度后恒温反应 60 min,停止加热。待冷却后打开反应釜,将产物转移至烧杯中,并利用真空抽滤机进行抽滤,得到水相和固体残渣。再用丙酮冲洗过滤后的固体和反应釜内的残余物至无色,再次抽滤得到固体产物,放至烘箱于 105℃ 烘干。

#### 1.2.2 热解法

将 1.5 g 石榴茎放入瓷皿并送至管式炉(SX-G03163 型,天津中环生产)中心部位,抽真空后调整 N<sub>2</sub> 流速至 50 mL/min,设定实验温度分别为 400、500、600、700、800℃,达到实验温度后恒温反应 60 min,停止加热,待冷却至 100℃ 取出产物并称量。

#### 1.2.3 分析方法

利用德国 Elementer Vario-EL III 元素分析仪测定石榴茎、固体产物中的 C、H、N、S 元素质量分数;采用 Dulong 方程计算固体产物的热值<sup>[6]</sup>:

$$HHV(\text{MJ/kg}) = 0.338w(\text{C}) + 1.428[w(\text{H}) - w(\text{O})/8] + 0.095w(\text{S}) \quad (1)$$

式中: $w(\text{C})$ 、 $w(\text{H})$ 、 $w(\text{O})$ 、 $w(\text{S})$  分别为产物中碳、氢、氧及硫元素的质量分数。

利用美国 Varian 电感耦合等离子光谱仪(ICP-OES)测定固体产物重金属含量;利用日本理学有限公司生产的 Rigaku MiniFlex 600 X 射线衍射(XRD)研究原料和固体产物中重金属化学形态,扫描范围为 10~80°,扫描速度为 10°/min;利用德国 Bruker Tensor 37 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)观察原料和固体产物的官能团结构变化;利用日本日立 SU3500/EX-250 扫描电子显微镜观察原料和固体

Zn、Pb 污染土壤后的石榴茎用蒸馏水洗干净,放入烘箱于 60℃ 烘 6 h 至恒重。破碎、研磨、过 100 目筛,装袋保存备用。石榴茎样品的元素分析和重金属 Zn、Pb 质量分数如表 1 所示。丙酮为分析纯。

产物的微观结构。

实验所得固体产物产率和重金属回收率的计算式分别为:

$$Y = (M_0/M) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $Y$  为固体产率,%; $M_0$  为固体产物质量,g; $M$  为干燥后的原料质量,g。

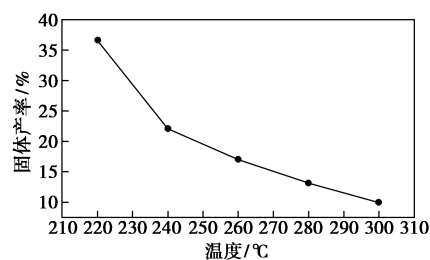
$$\omega = [(M_0 \times C_0)/(M \times C)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\omega$  为固体产物中重金属回收率,%; $M_0$  为固体产物质量,g; $C_0$  为固体产物重金属质量分数,mg/kg; $C$  为原料中重金属质量分数,mg/kg; $M$  为干燥后的原料质量,g。

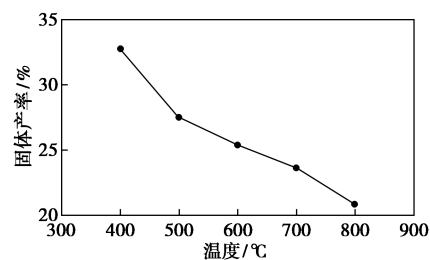
## 2 结果与讨论

### 2.1 水热法和热解法的减量化比较

采用水热和热解技术处理石榴茎时,温度对固体产物产率的影响如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,采用水热法处理后,在 220℃ 下所得固体产物产率较高,为 36.62%,这是因为 220℃ 时石榴茎中



(a) 水热法



(b) 热解法

图 1 温度对固体产率的影响

的半纤维素和大部分木质素在水中溶解,中间物质进一步反应转化为固体产物<sup>[10]</sup>,而纤维素分解则需要更高的温度才能进行;继续升高温度至 300℃时,固体产率明显降低,这是由于纤维素、半纤维素、木质素发生水解、缩合、聚合等反应形成生物油和水溶性物质,原料减重率达 90.06%。而由图 1(b)中可以看出,采用热解法处理时,当温度达 800℃时,固体产物产率仍高达 20.83%。因此,就石榴茎减量化而言,水热法优于热解法。

表 2 不同处理方式下固体产物主要元素质量分数和热值

固体产物	温度/℃	w(C)/%	w(H)/%	w(N)/%	w(S)/%	w(O) <sup>①</sup> /%	H/C	O/C	热值/(MJ·kg <sup>-1</sup> )
H-220	220	44.39	8.44	0.65	0.06	46.46	2.28	0.78	18.77
H-240	240	47.85	7.24	0.90	0.04	43.97	1.82	0.69	18.67
H-260	260	51.62	6.06	1.09	0.04	41.19	1.41	0.60	18.75
H-280	280	53.82	5.24	1.35	0.03	39.56	1.17	0.55	18.62
H-300	300	57.67	4.96	1.47	0.03	35.87	1.03	0.47	20.18
P-400	400	58.02	4.34	1.14	0.23	36.27	0.90	0.47	19.43
P-500	500	63.90	3.61	1.13	0.15	31.21	0.68	0.37	21.28
P-700	700	64.90	2.64	0.80	0.10	31.56	0.49	0.36	20.17
P-800	800	67.15	2.43	0.70	0.07	29.65	0.43	0.33	20.97

注:①采用差减法计算。

与之类似,热解所得固体产物中 C 元素的质量分数从 58.02% (400℃) 增加至 67.15% (800℃)。N 元素的质量分数从 1.14% (400℃) 下降至 0.7% (800℃),这是由于当温度超过 600℃后,N 元素转化为氮氧化物等气体迁移到气相中<sup>[11]</sup>。

在元素分析的基础上,分别计算了固体产物的 H/C 和 O/C,其表征炭化程度和表面亲水性的常用指标<sup>[12]</sup>。热解固体产物 H/C 较低,在 0.43~0.90 之间,并且随着温度的升高,H/C 持续降低。因此热解过程炭化程度较高,相对而言,水热过程则经历了轻微的炭化;固体产物中 O/C 随着温度升高均呈下降趋势,表明固体产物的表面亲水性随温度升高而降低。

### 2.2.2 重金属迁移分布

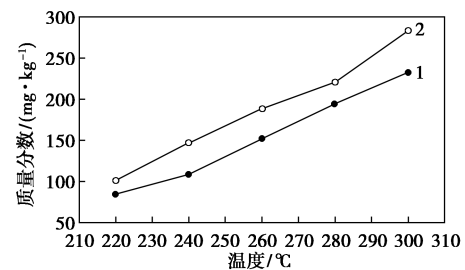
温度对固体产物重金属质量分数的影响如图 2 所示。从图 2 中可以得出,处理方法和温度对 Zn、Pb 迁移影响显著。从图 2(a)中可以看出,在水热反应过程中,随着温度的升高,固体产物中 Zn、Pb 的质量分数逐渐升高,在 300℃时其质量分数分别为 232.40、283.10 mg/kg。这是由于原料中的还原性物质将液相中的重金属离子还原、沉淀到固相,导

## 2.2 固体产物性质分析

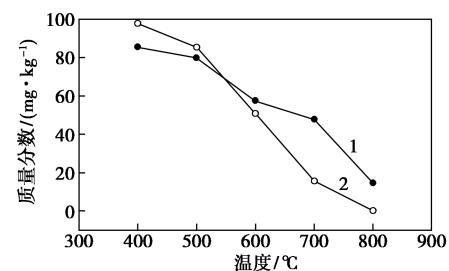
### 2.2.1 元素分析及热值

不同温度下,2 种热处理方式得到的固体产物中主要元素的质量分数和热值如表 2 所示。由表 2 可知,当水热处理温度从 220℃升高至 300℃时,固体中 C 质量分数由 44.39%增加到 57.67%,而 H 元素质量分数从 8.44%降低到 4.96%。说明温度升高,液化中间物质不断缩聚形成焦炭,碳化程度增强;固体产物的热值也有了小幅度提升。

致固体产物重金属质量分数增加<sup>[6]</sup>。相反,从图 2(b)中可以看出,随着热解温度的升高,热解固体产物中重金属的质量分数逐渐降低,而且 Pb 的下降



(a) 水热法



(b) 热解法

1—Zn; 2—Pb

图 2 温度对固体产物重金属质量分数的影响

趋势较 Zn 更明显。当热解温度高于 600℃ 时, 固体中 Pb 质量分数均低于 Zn 的质量分数。这是由于 Pb 的挥发性相对较强, 随着热解温度升高, 更易向气相迁移<sup>[13]</sup>。

不同温度下, 采用 2 种方法处理石榴茎时固相中重金属迁移分布情况如图 3 所示。由图 3 可知, 随着温度的升高, 水热法所得固体产物中 2 种重金属的回收率变化趋势基本一致且呈下降趋势。热解法固体中重金属回收率更低, 这是由于热解温度升高, 大量的 Zn、Pb 挥发到了气相; 此外, 随着温度升高, Zn、Pb 的扩散作用随之增强, 同样促进了重金属向气相迁移<sup>[13-14]</sup>, 导致固体重金属回收率明显降低。因此, 在固相产物重金属的回收率方面, 水热法能够更好地实现在固相中富集重金属并进行后续回收利用。

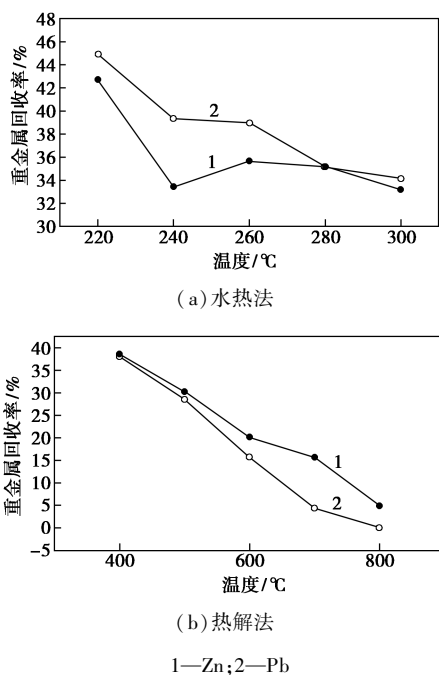
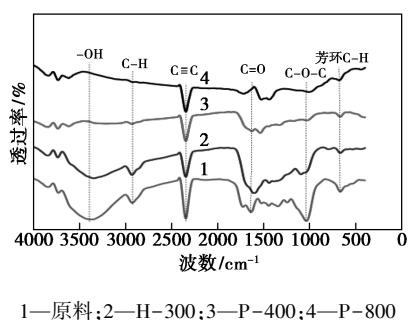


图 3 温度对固相产物重金属回收率的影响

### 2.2.3 官能团分析

石榴茎原料在水热和热解处理后生成固体的官能团变化情况如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 根据文献[15-16], 经过热解以后, 石榴茎中纤维素的特征峰 (3 429  $\text{cm}^{-1}$  处宽—OH 伸缩振动峰、2 870  $\text{cm}^{-1}$  C—H 吸收峰、1 040  $\text{cm}^{-1}$  C—O—C 吸收峰) 和半纤维素的特征峰 (1 720  $\text{cm}^{-1}$ ) 消失, 因此推断其被分解; 但木质素的特征峰 (1 604  $\text{cm}^{-1}$  芳环骨架振动、700  $\text{cm}^{-1}$  处芳香族 CH 的面外弯曲) 仍然存在, 证明热解固体具有芳香环结构, 且芳香化程度高于水热固体, 该结果与元素分析结果相一致。在

2 260  $\text{cm}^{-1}$  处出现 (C≡C) 非共轭伸缩振动峰, 且热处理后固体产物中此特征峰强度减弱。

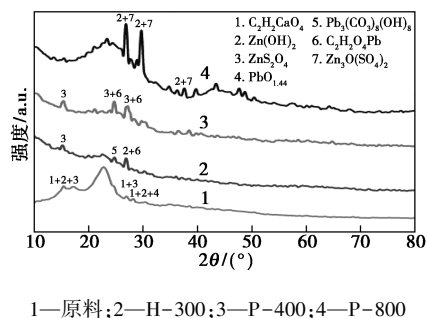


1—原料; 2—H-300; 3—P-400; 4—P-800

图 4 石榴茎和固体产物 FT-IR 图

### 2.2.4 XRD 分析

石榴茎原料、水热和热解固体产物 XRD 分析结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 原料在  $2\theta$  为  $17\sim 25^\circ$  处出现较宽的衍射峰, 这是由于原料中含有大量的纤维素和半纤维素<sup>[17]</sup>, 经过水热和热解反应后此特征峰消失; 原料中还存在草酸钙晶体, 植物体内的草酸根可与重金属离子发生络合反应<sup>[18]</sup>, 使之转化为无毒性的化学形态, 但经过热处理后, 此特征峰消失。在石榴茎原料中, Zn 主要以  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{ZnS}_2\text{O}_4$  等形式存在, Pb 主要以氧化物形式存在。经过 300℃ 水热处理后, 固体产物中 Zn 主要以  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  形式存在, 而 Pb 与气相中大量的  $\text{CO}_2$  气体结合而以碳酸盐化合物  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  形式存在。在热解固体产物中, Zn 仍以  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  形式存在, 而 Pb 的存在形式随温度变化具有差异性, 当温度为 400℃ 时, Pb 主要以碳酸盐化合物和有机络合态存在; 而在 800℃ 热解产物中, 并未检测到 Pb 的晶型化合物, 这是因为热解温度过高, Pb 挥发到了气相中<sup>[13]</sup>, 该结果与重金属回收率结果相一致。



1—原料; 2—H-300; 3—P-400; 4—P-800

图 5 石榴茎和固体产物 XRD 图谱

### 2.2.5 微观结构分析

原料石榴茎、300℃ 水热固体、400℃ 热解固体和 800℃ 热解固体的电镜分析结果如图 6 所示。

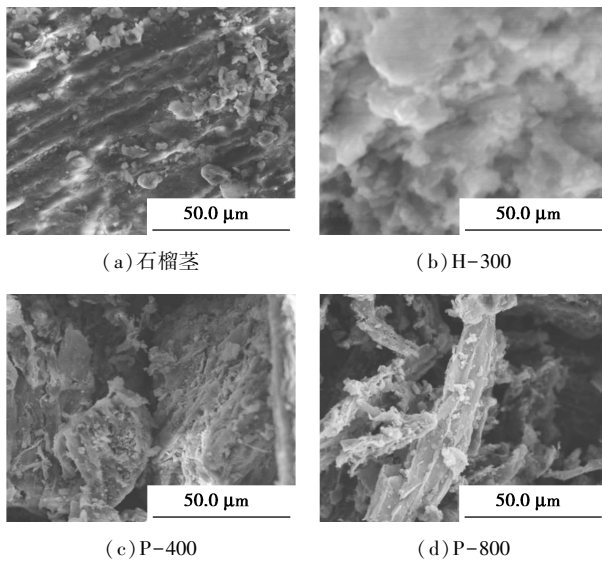


图 6 石榴茎和固体产物电镜扫描图

由图 6(a)中可以看出,原料自身结构致密,而经过水热处理(300℃)后,结构塌陷变成疏松的、类海绵的絮状结构,如图 6(b)所示。说明在水热条件下,大分子之间的分子键断裂,纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质和脂质等大分子物质被破坏分解成小分子物质,而难分解的物质残留形成了少量碳渣。石榴茎经过热解反应后,结构也发生了明显变化,由图 6(c)可以看出,400℃下热解固体致密的块状结构上出现了断裂和孔隙,当热解温度升高到 800℃时,组织破坏导致断裂和孔隙的程度增大,如图 6(d)所示,且此温度下 Pb 和 Zn 发生了一定程度的气化<sup>[17]</sup>,又进一步增加了固体产物的孔隙和炭化的程度。

### 3 结论

(1)在石榴茎减量化方面,水热法比热解法更有优势,水热法减重率最高达 90.06%(300℃)。

(2)随着温度升高,水热产物中重金属质量分数呈上升趋势,而热解产物中重金属质量分数呈下降趋势,水热法能够更好地在固相中富集重金属并进行回收利用。

(3)XRD 分析表明,2 种热处理方式下,固体中 Zn 主要以氢氧化物形式存在,而 Pb 主要以稳定的碳酸盐形式存在于水热固体和低温热解固体中,高温下热解未检测 Pb 的晶型化合物。

### 参考文献

[1] Yang H, Huang X, Thompson J R, *et al.* Soil pollution: Urban brownfields[J]. *Science*, 2014, 344(6185): 691-692.

[2] U.S.Environmental protection agency. introduction to phytoremediation[R]. Ohio: EPA, 2000-2.

[3] Tripathi V, Edrisi S A, Abhilash P C. Towards the coupling of phytoremediation with bioenergy production[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57(5): 1386-1389.

[4] Wafa D, Abdul R, He J, *et al.* Biofuel production using thermochemical conversion of heavy metal-contaminated biomass (HMCB) harvested from phytoextraction process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 759-785.

[5] Kovacs H, Szemmelveisz K. Disposal options for polluted plants grown on heavy metal contaminated brownfield lands-A review[J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 8-20.

[6] 王夏蕾. 重金属高富集植物水热转化过程研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.

[7] Chen H, Wang X L, Liu X, *et al.* Hydrothermal conversion of the hyperaccumulator sedum alfredii hance for efficiently recovering heavy metals and bio-oil[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 103321.

[8] Lievens C, Carleer R, Cornelissen T, *et al.* Fast pyrolysis of heavy metal contaminated willow: Influence of the plant part[J]. *Fuel*, 2009, 88: 1417-1425.

[9] 王硕, 李德生, 朱秀锦, 等. 石榴对镉、铅、锌复合污染土壤的修复效果[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(2): 250-254.

[10] Mok W S L, Antal M J. Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, 31(4): 1157-1161.

[11] 荀进胜, 常建民, 任学勇. 生物质热解过程中氮元素迁移规律研究进展[J]. *科技导报*, 2012, 30(14): 70-74.

[12] Mai D, Wen R, Cao W, *et al.* Effect of heavy metal (Zn) on redox property of hydrochar produced from lignin, cellulose, and D-Xylose[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4): 3499-3508.

[13] 吴贤豪. 超积累植物热解与超临界水气化过程中重金属迁移特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.

[14] Jie Yu, Lushi Sun, Jun Xiang, *et al.* Vaporization of heavy metals during thermal treatment of model solid waste in a fluidized bed incinerator[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(11): 1122-1126.

[15] 林珈羽, 童仕唐. 生物炭的制备及其性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(12): 54-58.

[16] 王金泽. 病死畜禽水热转化实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.

[17] Yang J, Li J, Yang J, *et al.* Hydrothermal processing of arsenic containing bioremediation biomass: *Pteris vittata* [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(3): 1358-1364.

[18] Wang S, Gao B, Li Y, *et al.* Biochar provides a safe and value-added solution for hyperaccumulating plant disposal: A case study of *Phytolacca acinosa* Roxb. (Phytolaccaceae) [J]. *Chemosphere*, 2017, 178(11): 59-64. ■