



Research on Chemical Properties of Pyrolysis Products of Gentamicin Residue

Jia Meng-meng, Li Yi-fei^{*}, Feng Li-hui, Wang Zhi-qiang, Ma Si-Lu, Yang Jian, Hu Jia-shuo

School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China

Email address:

ustbxiaojiameng@163.com (Jia Meng-meng), lyf-33053085@163.com (Li Yi-fei)

^{*}Corresponding author

To cite this article:

Jia Meng-meng, Li Yi-fei, Feng Li-hui, Wang Zhi-qiang, Ma Si-Lu, Yang Jian, Hu Jia-shuo. Research on Chemical Properties of Pyrolysis Products of Gentamicin Residue. *Science Discovery*. Vol. 5, No. 6, 2017, pp. 457-462. doi: 10.11648/j.sd.20170506.21

Received: October 1, 2017; Accepted: October 8, 2017; Published: November 21, 2017

Abstract: This paper selected gentamicin ferment residue in the tube furnace reactor for rapid pyrolysis experiments, the ferment residue and pyrolysis products (coke, tar) were analyzed by XPS, FTIR and GC-MS. FTIR analysis showed that the ferment residue and pyrolysis products mainly contain saturated alkanes and proteins, sugars and lipids. XPS results show that the pyrolytic coke is mainly C-C chemical bond, its content increased significantly from 55.07% to 72.27%, while the C-N bond from 18.21% to 5.8%. The chemical constituents of the pyrolysis oil were separated and identified by GC-MS. The identified materials could be divided into: aromatic hydrocarbons, phenol and its derivatives, esters, ketones, acids, amines, nitriles and some heterocyclic compounds; The effect of the pyrolysis temperature on the main components of pyrolysis oil was studied. It was found that the effect of temperature on the composition of the components was not significant, but the relative content of the components was significant. At the same time, the nitrogen-containing compounds in the pyrolysis oil are pyrrole, nitriles and indole, and the content is 9.93% -29.17%.

Keywords: Gentamicin Ferment Residue, Pyrolysis, XPS, FTIR, GC-MS

庆大霉素菌渣热解产物化学特性研究

贾蒙蒙, 李益飞^{*}, 冯丽慧, 王志强, 马思路, 杨健, 胡家硕

能源与环境工程学院, 北京科技大学, 北京, 中国

邮箱

ustbxiaojiameng@163.com (贾蒙蒙), lyf4888@qq.com (李益飞)

摘要: 选取庆大霉素菌渣在管式炉反应器中进行快速热解实验, 利用XPS、FTIR和GC-MS对菌渣以及热解产物(焦炭, 焦油)进行分析。FTIR分析显示, 可知菌渣及热解产物中主要含有饱和烷烃及蛋白质、糖类和脂类化合物。XPS结果表明, 热解焦炭中主要为C-C化学键, 其含量由55.07%大幅升至72.27%, 而C-N键由18.21%降至5.8%; 用GC-MS法分离和鉴定热解油的化学成分, 检索得到的物质可分为: 芳烃类化合物、苯酚及其衍生物、酯、酮、酸、胺、腈以及一些杂环化合物; 对比热解温度对热解油主要组分的影响, 发现温度对组分的组成影响不大, 而对各组分物质的相对含量影响较大; 同时也得到热解油中含氮化合物主要为吡咯、腈类、吡啶等, 其含量为9.93%-29.17%。

关键词: 庆大霉素菌渣, 热解, XPS, FTIR, GC-MS

1. 引言

中国是抗生素类药物生产大国,2013年产生的抗生素菌渣类废弃物已达到1400万吨[1]。抗生素菌渣是抗生素发酵工艺产生的有机废物,由菌丝体、剩余培养基成分、中间代谢产物及少量的残留抗生素等[2]组成包含大量蛋白质、脂肪、多糖等物质[3, 4]。由于抗生素菌渣的含水率高、产生量大且有异味,制约了其按照填埋或焚烧的方式进行处理[5]。因此迫切需要针对菌渣特点,开发合理、可行、安全的处理技术,为实现无害化、减量化、资源化提供技术保证。

目前国内外学者对菌渣处理技术进行了许多研究,如厌氧发酵[6],处理后用作蛋白饲料或添加剂[7]、提取纯化核糖核酸[8]等,但存在成本高、处理效率低、二次污染等问题。此外,周保华等[9]用实验方法对青霉素、土霉素菌渣成分进行分析,表明青霉素、土霉素菌渣中有机物含量较高,而重金属、无机成分和多环芳烃含量较少。贡丽鹏等[10]以制药厂土霉素、青霉素菌渣为对象的研究结果表明,菌渣中C、O元素含量较高,以上性质符合热解气化技术对原材料的要求。

因此有必要开展对抗生素菌渣热解处理技术的研究,热解技术不仅可以使菌渣减容、减量,而且可以实现菌渣的资源化利用,但直到目前,热解处理技术仍存在许多问题,如热解机理有待完善,热解产物的化学特性有待深入探索。本文针对以上问题,以抗生素菌渣为研究对象,研究不同热解条件下热解产物的性质以及官能团分布随热解温度的变化规律,为深入了解抗生素菌渣的热解机理、热解产物的资源化利用提供参考,为合理开发和利用抗生素菌渣资源提供理论依据。

2.2. 分析指标与方法

实验分析指标与分析方法见表3。

表3 检测指标与分析方法。

检测指标	分析方法与仪器
菌渣元素分析 (C、H、O、N、S)	GB/T28732-2012《固体生物质燃料全硫测定方法》 GB/T28734-2012《固体生物质燃料中碳氢测定方法》 GB/T30728-2014《固体生物质燃料中氮的测定方法》
菌渣工业分析 (M、A、V、FC)	GB/T28731-2012《固体生物质燃料工业分析方法》
菌渣有机质分析 (蛋白质、脂肪)	凯氏定氮法测定、索氏提取法测定
热解焦炭化学键C1s	热解炭-X射线光电子能谱, 岛津Kratos AXIS ULTRADLD
热解焦炭和焦油有机官能团	傅里叶变换红外光谱仪, 美国Thermo Fisher Nicolet iS50
热解焦油化学组成成分	采用气-质色谱联用分析仪(GC-MS) Agilent Technologies 7693

注: 元素分析中利用差减法得到O的含量, 计算公式: $Oad=100-Mad-Aad-Cad-Had-Nad-Sad$; 工业分析中, M: 水分; A: 灰分; V: 挥发分; FC: 固定碳

3. 结果与讨论

3.1. 焦炭产物的碳官能团分析

3.1.1. 傅里叶红外光谱分析

在菌渣热解炭的红外光谱分析中, 红外吸收带的位置及其相对强度是热解炭官能团组成、键合情况及其振动性质的反映。庆大霉素菌渣热解炭红外光谱图如图1所示。

2. 材料与方法

2.1. 样品处理及实验过程

本试验所用的庆大霉素菌渣来自于石家庄某抗生素制药集团, 首先将菌渣放入105℃烘箱内干燥24h, 将干燥后的菌渣研磨筛分, 使其粒径小于1mm, 再将样品进行充分混合, 以保证原料的均匀性; 菌渣元素和工业分析以及主要有机质含量分析结果见表1、2。试验采用管式炉热解反应器热解菌渣, 热解气氛为高纯度N₂(99.999%)。先将氮气瓶打开, 流量设定为500ml/min, 排尽系统内的空气。然后将盛放干燥原料(每次约16g)的管式炉热解器放置在反应器左侧非加热区, 当右侧热解区达到设定温度后(设定为400、500、600、700℃, 升温速率10℃/min), 将容器推入热解区域。每次实验恒温热解180min, 通过冷凝装置收集液体产物, 进行称量, 待反应完全(此时由FTIR检测到的气体组分的曲线趋于水平)后, 将反应器在氮气保护下降至室温, 与反应前对比获得固体产物的质量。所有的实验重复3次以确保结果的再现性, 平均实验误差为±5%。

表1 庆大霉素菌渣元素分析。

样品	元素分析 (wt %)				
	C	H	O	N	S
菌渣	35.40	5.16	26.82	5.94	0.46

表2 庆大霉素菌渣工业分析及有机质含量分析。

样品	工业分析 (wt %)				有机质含量 (%)	
	M	A	V	FC	protein	fat
菌渣	4.80	21.42	63.74	10.04	48.6	6.28

为了表达清晰简洁, 在下文中不同热解温度下的炭产物表达为“C+温度”, 如C400为400℃的炭产物。

从图中可以看出, 不同热解温度下, 原样与4种不同炭化温度的热解炭的特征吸收峰几乎一样, 仅有微弱差别, 这说明他们表面的化学基团有较高的一致性。

原样及热解炭在3600cm⁻¹附近出现糖类或苯酚类C-OH的OH伸缩振动吸收峰; 同时, 原样和C400在3440cm⁻¹左右出现N-H伸缩振动吸收峰, 来自于蛋白质的

分解；在原样中 2098cm^{-1} 处，为 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动峰，随温度加热升高，化学键断裂分解； 2935cm^{-1} 处，为环烷或脂肪族中的甲基 CH_3 反对称伸缩振动，随着碳化温度升高，吸收峰逐渐减弱至基本消失；在快速 2280cm^{-1} 左右，为脂肪族氰化物（如氰乙酸）的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动； 1665cm^{-1} - 1695cm^{-1} 之间，为芳香醛、芳香酮及酰胺羰基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动，且随着温度升高，峰呈先减弱后增强的趋势，含氧的羰、羧基团易于断裂，较长的脂肪族支链或侧链逐渐裂解，除非演化程度特别高，芳核上连结的支链的连结数目一般不会因支链的裂解而有大的减少。随着脂肪族支链的不断裂解，分子结构中芳构化程度不断增加[11]；位于 1520cm^{-1} 处的吸收峰，为酰胺键的 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动；原样 1045cm^{-1} 以及 1037cm^{-1} （C400）、 1045cm^{-1} （C500）、 1030cm^{-1} （C600）、 1041cm^{-1} （C700）处的吸收峰为（ C-O-C ）脂环醚键的反对称伸缩振动；原样 765cm^{-1} 、 752cm^{-1} （C400）、 740cm^{-1} （C600）、 730cm^{-1} （C700）为苯环中 $=\text{C-H}$ 面外弯曲振动吸收峰。

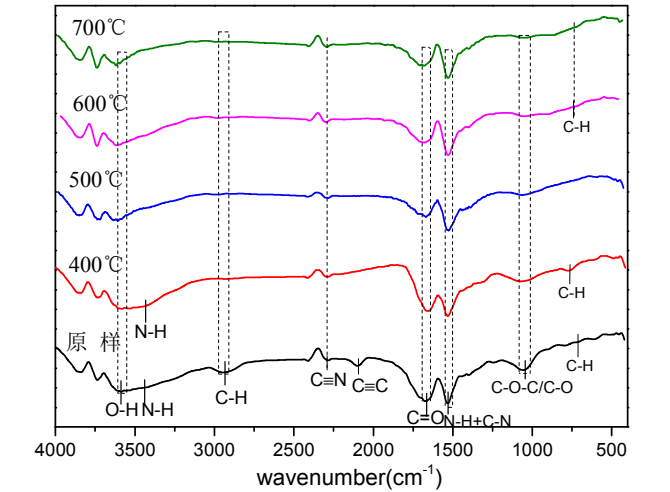


图1 庆大霉素菌渣和各热解温度下形成的热解炭的FTIR谱图。

表4 庆大霉素菌渣热解炭中各官能团的FTIR吸收峰归属。

峰位 (cm^{-1})	吸收峰的振动形式及对应结构
3600	糖类或苯酚类 C-OH 的 OH 伸缩振动
3440	胺、酰胺中的 N-H 伸缩振动吸收
2935	环烷或脂肪族中的甲基 CH_3 反对称伸缩振动
2280	脂肪族氰化物（如氰乙酸）的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动
2100	脂肪族中的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动
1665-1695	芳香醛、芳香酮及酰胺羰基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动
1520	酰胺键的 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动
1030-1045	C-O-C 脂环醚键的反对称伸缩振动
730-765	苯环中 $=\text{C-H}$ 面外弯曲振动

由以上分析，对比菌渣原样与热解炭的官能团，可知菌渣及热解炭中主要含有饱和烷烃及蛋白质、糖类和脂类化合物，这些成分中有大量含羧基、羟基和羰基的物质。元素分析结果显示菌渣中还含有少量 N 和 S ，这两种元素主要作为取代基而存在。另外，在菌渣及热解炭中均出现气态 H_2O 振-转光谱（ 3679cm^{-1} 、 3716cm^{-1} 和 3750cm^{-1} 左右），这可能是由于背景干扰或炭吸附了空气中的气态 H_2O 所致[12]。

3.1.2. XPS-C1s分析

对庆大霉素菌渣及其热解焦炭的表面处于化学结合状态 C1s 进行分峰处理，根据 C-C 、 C-N 、 C-O 、 C=O 、 O-C=O 峰的面积值变化，可以推断其表面各个官能团的含量的变化规律；其各官能团的比例变化和表面化学结构特性如图2、3所示，其 C1s 谱图可以拟合5个峰，按照键能从小到大的顺序排列，对应的官能团依次为碳碳键（ C-C ）、碳氮键（ C-N ）、羟基或醚基（ C-OH/C-O ）、羰基（ C=O 或 O-C-O ）、羧基或酯类（ O-C=O ），分别记为 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 ，相对应的结合能分别为 284.8eV 、 $(285.3\pm 0.2)\text{eV}$ 、 $(286.3\pm 0.2)\text{eV}$ 、 $(287.5\pm 0.2)\text{eV}$ 和 $(289\pm 0.2)\text{eV}$ [3, 13, 14]。

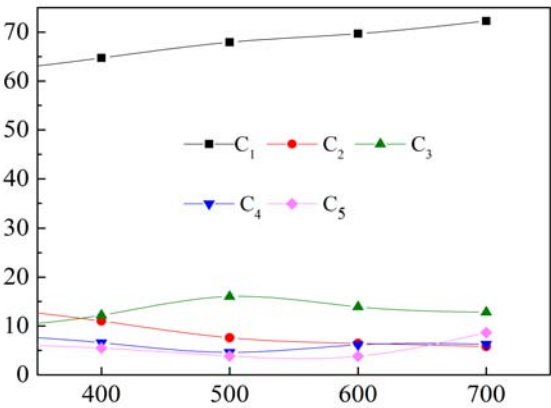


图2 庆大霉素菌渣的表面碳结构。

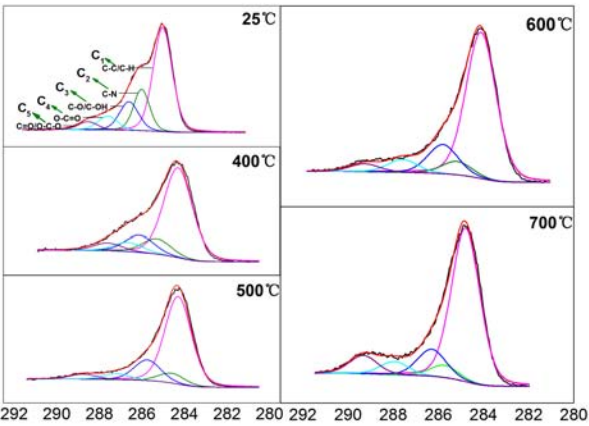


图3 庆大霉素菌渣的XPS(C1s)图谱及分峰结果。

由图2、3可以看出，当温度从 25°C 升高至 700°C 变化时，官能团比例发生明显变化， C_1 比例呈线性上升趋势，由 55.07% 大幅升至 72.27% ，为碳元素主要存在形式，表明庆大霉素菌渣热解过程中发生芳构化反应，促进了芳香组分的生成，进而导致 C-C 键比例增加[15]；庆大霉素菌渣中的含氮组分，如胺类、蛋白质氨基等在热解过程中发生分解，并释放出 NH_3 、 HCN 、 NO_x 等气体[16]。因此 C_2 比例呈降低趋势，由 18.21% 降至 5.8% ，菌渣的主要成分是蛋白质、脂类和糖类，这些成分中有大量含羧基、羟基和羰基的物质，由图中看出这些含氧官能团的比例之和变化不明显。 C_3 比例呈现先降低后升高再降低的趋势，这可能是由于菌渣中的脂肪族 C-O 官能团热解温度较低时（ 400°C ）

发生分解,而在高温下(500°C)又有一定的芳香族C-O官能团生成,研究指出C-O键和C=O键较弱,随着温度的升高逐渐减少[17]。C₄比例先降低后升高(同红外分析结果一致),在500°C比例降为4.61%,在温度25°C-500°C过程中,由于糖类热解导致下降,随温度继续升高,菌渣发生芳构化反应,促进了芳香组分(芳香醛、芳香酮及芳香族酰胺)的生成,进而导致比例升高。C₅比例在25°C-600°C变化不明显,当温度为700°C时比例增加到8.66%,可能是芳香酸或芳香酯的生成。

3.2. 焦油产物的官能团和组分分析

3.2.1. 热解油官能团分析—FTIR

由图4可以看出,不同热解温度下,4种不同热解温度的热解油的特征吸收峰出现位置几乎一样,仅峰的强弱有所差别。这均表明菌渣热解,性质发生了变化以及热解温度对菌渣热解产物的含量有明显的影响结果。菌渣热解油在峰位3240cm⁻¹出现宽而强的吸收峰,为O-H和N-H伸缩振动产生的吸收峰;在2933cm⁻¹和2852cm⁻¹处的吸收峰分别为饱和烷烃(烷基无序排列)中亚甲基CH₂的对称、反对称伸缩振动峰;在峰位2212cm⁻¹处,为不饱和氰的C≡N伸缩振动峰;在峰位2044cm⁻¹处为炔类C≡C伸缩振动峰;在峰位1716cm⁻¹处,为羟基吸收峰,为酚、醇、羧酸中的O-H伸缩振动;在峰位1550cm⁻¹处,为N-H胺键面内弯曲振动;在峰位1460cm⁻¹处峰较弱,为甲基和亚甲基C-H面内弯曲振动;在峰位1385cm⁻¹处的吸收峰,为CH₃甲基的对称变角振动;在峰位1190cm⁻¹为C-O-C脂肪醚键伸缩振动峰;在峰位1296cm⁻¹处出现的吸收峰,为C-N胺键的伸缩振动;在峰位744cm⁻¹附近为其他元素取代H的C-伸缩振动峰[18]。

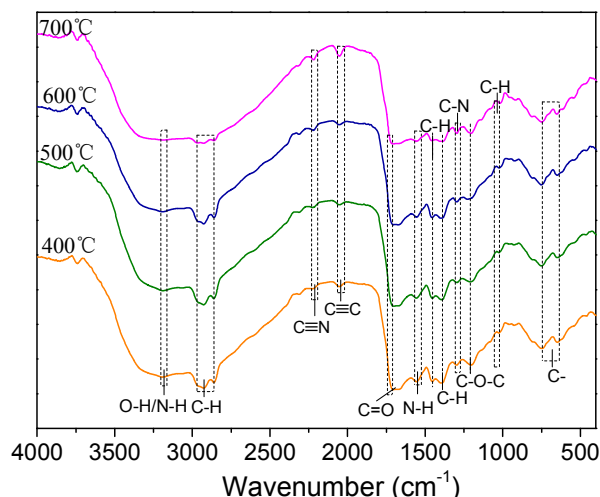


图4 庆大霉素菌渣各热解温度下形成的热解油的FTIR谱图。

3.2.2. 热解油组成成分分析—GC-MS

从图5可以看出,四种热解焦油的GC-MS总离子流图的主要峰分离效果较好且有明显区别,主要体现在出峰强度上,且出峰强度随温度升高呈变强趋势;不同热解温度下,菌渣热解油均在7min、15min、23min、37min、60min、63min左右出现优势峰;通过将总离子流图中的各峰与标准图库比对,可检测到且匹配度比较高的物质主要含有8类物质,共37余种成分,按其类别分类主要包括:芳烃类化合物、苯酚及其衍生物、酯、酮、酸、胺、腈以及一些杂环化合物,如图6所示。

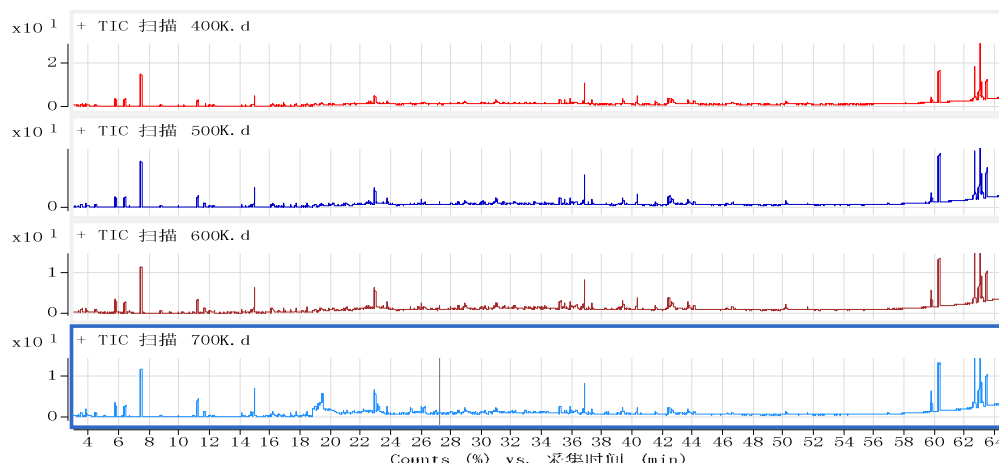


图5 庆大霉素菌渣四种热解温度下焦油产物的GC-MS总离子流图。

菌渣热解焦油中的化学成分十分复杂,芳烃类物质占热解油主要组成,主要为一环芳烃; Maggi等[19]认为这些芳香族化合物不是生物质快速热裂解的直接产物,可能是在存放过程中发生二次反应而产生的,二次反应的类型主要有酸和醇的反应、醛和水的反应、醛和醇的反应、醛和酚在酸性条件下的反应;含O、N等杂原子物质也在热解油成分中占有很大比例,其中含氧物质含量最高,其组

成包括酮类化合物,酚类化合物,还有部分有机酸类,这些极性化合物的存在使得热解油具有亲水性,其含水量较高不易去除导致热解油的可燃性降低,因此需要对热解油进行相应的改性处理来降低氧的含量,如催化加氢等[20];而其杂环化合物又主要包括呋喃、吡啶、吡咯和哌嗪化合物,均属于含氮化合物,而又从热解油成分中得到含氮化合物主要为吡咯、吡啶、酰胺、胺类、腈类、吡啶、哌嗪、

酮肟, 且含氮化合物含量为(9.93-29.17%), 且菌渣热解油中化合物含量按含C原子个数统计, 可得到含C₁-C₁₂和C₁₃-C₁₈化合物含量较多, 分别为8.1-18.96和9.54-24.49, 与上述GC-MS总离子流图中, 出峰强度随温度减弱相对应, 出峰强度决定了焦油组成成分的含量。从而可以得出, 热解温度对热解油的组成影响不大, 而对成分含量有一定影响。

由于抗生素菌渣的主要成分是蛋白质, 糖类和脂肪化合物, 在热解过程中, 原料发生脱水, 裂解等反应, 苯酚类化合物可能来自于烃类的热解[21]; 呋喃可能源于糖类中纤维素和半纤维素的分解[22]。焦油中存在的含氮杂环化合物, 如吡啶、呋喃等, 是由于原料中的蛋白质热裂解生成了焦油中的胺类化合物, 随着温度的升高焦油中的胺态-N裂解生成含氮杂环化合物[23]。所以菌渣热解液体产物热解油的各种化合物主要是由于菌渣中三组分热裂解的化合物产物进一步反应而得。

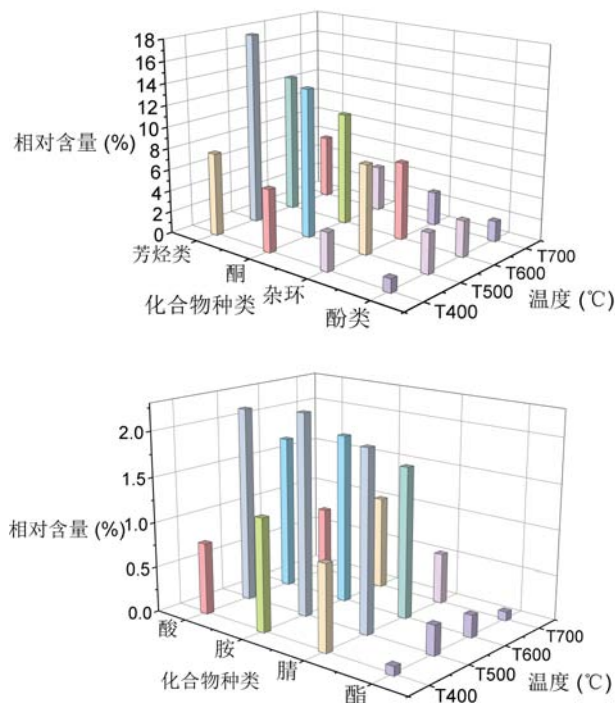


图6 庆大霉素热解油的主要化学成分分类。

4. 结论

(1) FTIR分析: 可知菌渣及热解产物中主要含有饱和烷烃及蛋白质、糖类和脂类化合物, 这些成分中有大量含羧基、羟基和羰基的物质。不同热解温度下出现的特征吸收峰位置一样, 仅在峰的强弱上有差别, 这均表明菌渣热解, 性质发生了变化以及热解温度对菌渣热解产物的含量有明显的结果。

(2) XPS分析结果表明, 菌渣热解焦炭中, 表面C主要以(C-C、C-N、C-O、C=O、O-C=O)碳的形式存在, C-C键是其主要存在形式, 其含量由55.07%大幅升至72.27%。

(3) GC-MS对热解油组成进行分析, 得出: 菌渣热解油主要含有8种物质, 按其类别分类主要包括: 芳烃类化合物、苯酚及其衍生物、酯、酮、酸、胺、腈以及一些杂环化合物; 且含氮化合物主要为吡咯、吡啶、酰胺、胺类、腈类、吡啶、呋喃、酮肟, 含量为9.93%-29.17%, 这对以后关于研究温度对生物质热解时氮的迁移转化规律提供了很好的理论参考。另外热解油中含C₁₃-C₁₈和C₁-C₁₂化合物含量较多, 分别为8.1%-18.96%和9.54%-24.49%, 所以可通过进一步的加工制取优质燃料油及化工产品, 对生物质热解油的基本特性以及有效能源的充分利用具有积极的参考意义。

参考文献

- [1] 王攀, 于宏兵, 薛旭方, 等. 废弃植物中药渣的热解特性及动力学研究[J]. 环境工程学报. 2010(09):2115-2119.
- [2] Li C, Zhang G, Zhang Z, et al. Hydrothermal pretreatment for biogas production from anaerobic digestion of antibiotic mycelial residue [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279:530-537.
- [3] Ma D, Zhang G, Zhao P, et al. Hydrothermal treatment of antibiotic mycelial dreg: More understanding from fuel characteristics [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 273:147-155.
- [4] 韩洪军, 牟晋铭, 马文成, 等. 微波辐射对青霉素菌渣破壁效果的影响[J]. 化工学报. 2013(10): 3812-3817.
- [5] 杨帅, 张兆玲, 孟剑峰, 等. 循环流化床中菌渣热解气化特性的研究[J]. 高校化学工程学报. 2015(04):997-1002.
- [6] Baer D R, Engelhard M H. XPS analysis of nanostructured materials and biological surfaces [J]. Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena, 2010, 178:415-432.
- [7] 可春昌. 土霉素菌体蛋白饲料的开发利用[J]. 饲料工业. 1997,18(8):23-24.
- [8] 张红娟. 抗生素菌渣堆肥化处理研究[D]. 郑州大学, 2010.
- [9] 周保华, 高勤, 王洪华, 等. 青霉素、土霉素菌渣研究利用现状及特性分析[J]. 河北工业科技. 2011(05):291-294.
- [10] 贡丽鹏, 郭斌, 任爱玲, 等. 抗生素菌渣理化特性[J]. 河北科技大学学报. 2012(02):190-196.
- [11] 李庆钊, 林柏泉, 赵长遂, 等. 基于傅里叶红外光谱的高温煤焦表面化学结构特性分析[J]. 中国电机工程学报. 2011(32):46-52.
- [12] 唐利兰. 城市生活垃圾热解产物性质及元素分布规律研究[D]. 重庆大学, 2015.
- [13] Liao B Q, Lin H J, Langevin S P, et al. Effects of temperature and dissolved oxygen on sludge properties and their role in bioflocculation and settling [J]. Water Research, 2011, 45:509-520.

- [14] Pilawa B, Wi Ckowski A B, Pietrzak R, et al. Oxidation of demineralized coal and coal free of pyrite examined by EPR spectroscopy [J]. *Fuel*, 2002, 81:1925-1931.
- [15] 洪晨, 王志强, 邢奕, 等. 热解温度对土霉素菌渣焦炭化学性质的影响[J]. *中国环境科学*. 2017,37(3):1058-1065。
- [16] Zhu X, Yang S, Wang L, et al. Tracking the conversion of nitrogen during pyrolysis of antibiotic mycelial fermentation residues using XPS and TG-FTIR-MS technology [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 20-27.
- [17] 胡强, 陈应泉, 杨海平, 等. 温度对烟杆热解炭、气、油联产特性的影响[J]. *中国电机工程学报*. 2013(26):54-59。
- [18] 吴汉靓, 刘荣厚, 邓春健. 木屑快速热裂解生物油特性及其红外光谱分析[J]. *农业工程学报*. 2009(06):219-223。
- [19] Maggi R, Delmon B. Comparison between ‘slow’ and ‘flash’ pyrolysis oils from biomass [J]. *Fuel*, 1994, 73: 671-677.
- [20] 杨巧利, 刘一真, 张瑞芹. GC-MS分析生物质热解油的研究[J]. *郑州大学学报(理学版)*. 2007(03):140-144。
- [21] Chen Y, Yang H, Wang X, et al. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 107: 411-418.
- [22] Yu H, Zhang Z, Li Z, et al. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification [J]. *Fuel*, 2014, 118: 250-256.
- [23] 张军. 微波热解污水污泥过程中氮转化途径及调控策略[D]. 哈尔滨工业大学, 2013。