

引用格式:

赵文博, 颜智勇, 戴欣, 李二平, 余志元, 吴含章, 李子雄. 酸碱法及酸碱联合低温热处理法对污泥磷释放的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2024, 50(6): 115–122.

ZHAO W B, YAN Z Y, DAI X, LI E P, YU Z Y, WU H Z, LI Z X. Effects of acid-base method and acid-base combined low-temperature heat treatment method on sludge phosphorus release[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2024, 50(6): 115–122.

投稿网址: <http://xb.hunau.edu.cn>



酸碱法及酸碱联合低温热处理法对污泥磷释放的影响

赵文博^{1,2,3}, 颜智勇^{1*}, 戴欣^{2,3}, 李二平^{2,3,4}, 余志元^{2,3}, 吴含章^{2,3}, 李子雄^{2,3}

(1.湖南农业大学环境与生态学院, 湖南 长沙 410128; 2.湖南省环境保护科学研究院, 湖南 长沙 410004; 3.水污染控制技术湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410004; 4.长沙环境保护职业技术学院环境工程学院, 湖南 长沙 410004)

摘要: 采用酸碱(pH为1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0)法和酸碱联合低温(5、25、45、65、85 °C)热处理法处理市政污泥24 h, 通过对比处理前后污泥液相中正磷酸盐($PO_4^{3-}-P$)的质量浓度变化和固相中总磷(TP_s)、无机磷(IP_s)、有机磷(OP_s)的质量分数变化, 研究处理过程中污泥磷的迁移规律; 通过对比处理前后污泥液相中溶解性化学需氧量(SCOD)、可溶性蛋白质和可溶性碳水化合物质量浓度的变化, 研究酸碱处理及酸碱联合低温热处理对污泥破解的影响, 并探究污泥释磷的机理。结果表明: 当pH为1.0、11.0, 酸碱处理污泥24 h时, 释磷率和破解程度均分别达到酸处理和碱处理中的最高; 液相中 $PO_4^{3-}-P$ 的质量浓度由处理前的5.87 mg/L分别提升至217.58、136.87 mg/L; SCOD由处理前的267 mg/L分别提升至4 369、6 548 mg/L; 可溶性碳水化合物质量浓度由处理前的119 mg/L分别提升至1 649、2 861 mg/L; 可溶性蛋白质质量浓度由处理前的138 mg/L分别提升至1 813、3 064 mg/L; 污泥 TP_s 的释放率分别为58.03%和30.05%; 非磷灰石无机磷(NAIP)的释放率分别为78.36%和54.79%; pH为1.0的磷灰石无机磷(AP)释放率为95.71%, OP_s 的质量分数上升了13.11%, 而pH为11.0的AP质量分数上升了44.21%, OP_s 的释放率为15.42%, 可见, 在酸处理条件下, 污泥磷的释放主要来源于NAIP与AP的释放, 而在碱处理条件下, 污泥磷的释放主要来源于NAIP的释放。当pH为1.0、11.0, 联合热处理温度为85 °C, 处理24 h时, 污泥液相中 $PO_4^{3-}-P$ 的质量浓度分别为323.52、220.10 mg/L; SCOD分别为6 400、9 470 mg/L; 可溶性碳水化合物质量浓度分别为2 696、5 015 mg/L; 可溶性蛋白质质量浓度分别为3 562、4 258 mg/L; 污泥总磷的释放率分别为62.67%和51.32%, 污泥的释磷量与污泥破解程度均达到最高; NAIP的释放率分别为86.22%和87.94%; pH 1.0联合85 °C的AP释放率为96.14%, OP_s 的质量分数上升了13.62%, 而pH 11.0联合85 °C的AP质量分数上升了77.25%, OP_s 的释放率为40.87%。当pH为1.0、11.0, 联合热处理温度为45 °C, 处理24 h时, 污泥液相中 $PO_4^{3-}-P$ 的质量浓度分别为272.16、184.35 mg/L; SCOD分别为5 960、9 030 mg/L; 可溶性碳水化合物质量浓度分别为2 331、4 699 mg/L; 可溶性蛋白质质量浓度分别为3 523、4 246 mg/L; 污泥总磷的释放率分别为61.12%和41.07%; NAIP的释放率分别为83.21%和69.97%; pH 1.0联合45 °C的AP释放率为96.14%, OP_s 的质量分数上升了12.60%, 而pH 11.0联合45 °C的AP质量分数上升了45.92%, OP_s 的释放率为24.16%。综合考虑能耗、药剂成本以及二次污染问题等因素, 认为采用pH 1.0联合45 °C作为污泥处理参数较合理。

关键词: 市政污泥; 磷释放; 酸碱法; 热处理

中图分类号: TP391.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-1032(2024)06-0115-08

Effects of acid-base method and acid-base combined low-temperature heat treatment method on sludge phosphorus release

ZHAO Wenbo^{1,2,3}, YAN Zhiyong^{1*}, DAI Xin^{2,3}, LI Erping^{2,3,4}, YU Zhiyuan^{2,3}, WU Hanzhang^{2,3}, LI Zixiong^{2,3}

(1.College of Environment and Ecology, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China; 2.Hunan

收稿日期: 2023-11-16

修回日期: 2024-11-15

基金项目: 湖南省环保科研项目(HBKT-2021033)

作者简介: 赵文博(1998—), 男, 湖南湘潭人, 硕士研究生, 主要从事污泥资源化利用研究, 674156050@qq.com; *通信作者, 颜智勇, 博士, 教授, 主要从事水环境与水处理技术研究, zhyyan111@163.com

Research Academy of Environmental Sciences, Changsha, Hunan 410004, China; 3.Hunan Provincial Key Laboratory of Water Pollution Control Technology, Changsha, Hunan 410004, China; 4.School of Environmental Engineering, Changsha Environmental Protection Vocational College, Changsha, Hunan 410004, China)

Abstract: Municipal sludge was treated by acid-base(pH 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0) method and acid-base combined low-temperature(5, 25, 45, 65, 85 °C) heat treatment method for 24 h. By comparing the changes of the mass concentrations of orthophosphate($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) in the sludge liquid phase and the mass fractions of total phosphorus(TP_s), inorganic phosphorus(IP_s) and organic phosphorus(OP_s) in the solid phase before and after treatment, the migration law of phosphorus in the sludge during treatment was studied. By comparing the changes of dissolved chemical oxygen demand(SCOD), soluble protein and soluble carbohydrate mass concentrations in sludge liquid phase before and after treatment, the effects of acid-base treatment and acid-base combined low-temperature heat treatment on sludge cracking were studied, and the mechanism of sludge phosphorus release was explored. The results showed that when the pH were 1.0 and 11.0, the phosphorus release rate and cracking degree of sludge treated by acid and alkali for 24 h were the highest in acid treatment and alkali treatment, respectively. The mass concentrations of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in the liquid phase were increased from 5.87 mg/L before treatment to 217.58, 136.87 mg/L, respectively; the SCOD were increased from 267 mg/L before treatment to 4 369, 6 548 mg/L, respectively; the mass concentrations of soluble carbohydrate increased from 119 mg/L before treatment to 1 649, 2 861 mg/L, respectively; the mass concentrations of soluble protein increased from 138 mg/L before treatment to 1 813, 3 064 mg/L, respectively; the release rates of sludge TP_s were 58.03% and 30.05%, respectively; and the release rates of non-apatite inorganic phosphorus(NAIP) were 78.36% and 54.79%, respectively. The release rate of apatite inorganic phosphorus(AP) with pH 1.0 was 95.71% and the mass fraction of OP_s increased by 13.11%; while the mass fraction of AP with pH 11.0 increased by 44.21% and the release rate of OP_s was 15.42%. It could be concluded that under the condition of acid treatment, the release of sludge phosphorus mainly came from the release of NAIP and AP, while under the condition of alkali treatment, the release of sludge phosphorus mainly came from the release of NAIP. When the pH were 1.0 and 11.0, and the combined heat treatment temperature was 85 °C for 24 h, in the sludge liquid phase, the mass concentrations of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ were 323.52, 220.10 mg/L, respectively; SCOD were 6 400, 9 470 mg/L, respectively; the mass concentrations of soluble carbohydrate were 2 696, 5 015 mg/L, respectively; and the mass concentrations of soluble protein were 3 562, 4 258 mg/L, respectively; the release rates of TP_s in sludge were 62.67% and 51.32%, respectively and the phosphorus release and sludge cracking degree reached the highest; and the release rates of NAIP were 86.22% and 87.94%, respectively. The release rate of AP at pH 1.0 combined with 85 °C was 96.14%, and the mass fraction of OP_s increased by 13.62%; while the mass fraction of AP at pH 11.0 combined with 85 °C increased by 77.25%, and the release rate of OP_s was 40.87%. When the pH were 1.0 and 11.0, and the combined heat treatment temperature was 45 °C for 24 h, in the sludge liquid phase, the mass concentrations of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ were 272.16, 184.35 mg/L, respectively; SCOD were 5 960, 9 030 mg/L, respectively; the mass concentrations of soluble carbohydrate were 2 331, 4 699 mg/L, respectively; the mass concentrations of soluble protein were 3 523, 4 246 mg/L, respectively; the release rates of TP_s in sludge were 61.12% and 41.07%, respectively; and the release rate of NAIP were 83.21% and 69.97%, respectively. The release rate of AP at pH 1.0 combined with 45 °C was 96.14%, the mass fraction of OP_s increased by 12.60%; while the mass fraction of AP at pH 11.0 and 45 °C increased by 45.92%, and the release rate of OP_s was 24.16%. Considering the factors including energy consumption, chemical cost and secondary pollution, we concluded that the pH 1.0 combined with 45 °C was optimal for sludge treatment.

Keywords: municipal sludge; phosphorus release; acid-base method; heat treatment

酸碱法处理污泥释放污泥磷具有速率快、处理效果好等优点,但存在投入成本高以及可能造成二次污染的缺点。热处理法处理污泥释磷具有处理时间短、见效快的优点,但也存在调节温度能耗高的缺点。这两种方法在污泥预处理上得到广泛应用^[1]。有关酸碱处理污泥释磷的研究大都侧重于污泥液相中总磷(TP)、正磷酸盐($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)含量的变化,但有关污泥固相中总磷(TP_s)及各形态磷释放率的研究较少。有研究^[2]表明,酸和碱处理后污泥总磷的

释放率分别为 36.2%和 12.4%,这说明酸碱法处理污泥的释磷率较低,如何进一步提高污泥释磷率是当前酸碱法处理污泥亟需考虑的问题。

许多研究^[3]证实,相较于只采用一种方法进行预处理,采用两种或多种方法联合预处理效果更好。酸碱法和热处理法都有破解污泥的作用,如果将两种方法结合起来,也许能促进彼此的污泥破壁、胞溶效果,提升污泥的释磷率^[4]。

本研究中,采用酸碱法和酸碱联合低温热处理

法处理市政污泥, 通过对比处理前后污泥液相中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的质量浓度变化和固相中 TP_s 、无机磷(IP_s)、有机磷(OP_s)的质量分数变化, 研究处理过程中污泥磷的迁移规律; 通过对比处理前后污泥液相中溶解性化学需氧量(SCOD)、可溶性蛋白质和可溶性碳水化合物浓度变化, 探讨酸碱处理及联合低温热处理对污泥破解的影响, 并探究污泥释磷的机理, 期为市政污泥的资源化(磷回收)提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试污泥

供试污泥取自长沙市某污水处理厂二沉池。将污泥搅拌均匀后用孔径为 1 mm 的筛网过滤去除体积较大的难溶解杂质, 沉降 8 h 后用注射管吸走上清液, 剩余的污泥置于 4 °C 冰箱中保存备用。备用污泥的 pH 为 6.86 ± 0.09 , 混合液悬浮固体(MLSS)、混合液挥发性悬浮固体(MLVSS)、总化学需氧量(TCOD)、SCOD、可溶性蛋白质、可溶性碳水化合物、TP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)质量浓度分别为 ($22\ 850 \pm 560$)、($17\ 430 \pm 470$)、($12\ 020 \pm 340$)、(267 ± 22)、(138 ± 20)、(119 ± 12)、(10.41 ± 1.30)、(5.87 ± 1.28)、(8.04 ± 0.90) mg/L, 污泥固相中 TP_s 、 IP_s 、非磷灰石无机磷(NAIP)、磷灰石无机磷(AP)、 OP_s 质量分数分别为 (15.51 ± 0.23)、(11.62 ± 0.24)、(9.29 ± 0.18)、(2.33 ± 0.12)、(3.89 ± 0.23) mg/g。计算出供试污泥中潜在的生物有效磷^[5-6]NAIP 与 OP_s 含量之和占 TP_s 含量的 84.98%, 由此可知备用污泥具有回收磷的潜质。

1.2 试验方法

1.2.1 酸碱法处理污泥

研究^[7]表明, 当 $\text{pH} \leq 3$ 或 $\text{pH} \geq 9$ 时细胞膜和细胞壁会开始逐步溶解, 因而本研究中, 将酸碱处理法破解污泥试验的 pH 范围控制在 1.0 ~ 11.0。使用 6 个 1 000 mL 的广口瓶作为反应器, 向每个反应器中加入 500 mL 备用的浓缩污泥, 然后用 3 mol/L H_2SO_4 和 3 mol/L NaOH 将 6 个反应器中的 pH 分别调为 1.0 ± 0.1 、 3.0 ± 0.1 、 5.0 ± 0.1 、 7.0 ± 0.1 、 9.0 ± 0.1 、 11.0 ± 0.1 ; 将所有反应器置于 25 °C 的水浴恒温振荡器中, 150 r/min 振荡 24 h, 振荡期间, 每隔 1 h 调节每个反应器中的 pH, 使其基本不变, 且在振荡 2、4、6、8、12、16、24 h 分别取样 20 mL, 测定污泥

液相中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、SCOD、可溶性蛋白质、可溶性碳水化合物浓度, 24 h 时再取样 20 mL, 测定污泥固相中不同形态磷的含量。试验重复 3 次。

1.2.2 酸碱联合低温热处理污泥

由于高温(>100 °C)热处理的能耗过高, 大部分有关热处理的研究都会采用低温(0 ~ 100 °C)热解法来处理污泥, 本研究中, 将处理温度控制在 5 ~ 85 °C。依次量取 500 mL 备用浓缩污泥分别置于 10 个反应器中, 均分为 2 组, 通过加入 3 mol/L H_2SO_4 和 3 mol/L NaOH 将其中一组的 pH 控制为酸碱法处理时得出的最适酸性 pH, 另一组的 pH 控制为最适碱性 pH; 将每组的 5 个反应器分别置于 5、25、45、65、85 °C 的水浴恒温振荡器中, 150 r/min 振荡 24 h, 其他操作同 1.2.1。

1.3 指标测定方法

污泥是固液混合物, 测定污泥中液相指标和固相指标前要分别进行不同的预处理再进行测定。参照文献[3]中的方法, 用于测定液相指标的污泥样品先以 4 000 r/min 离心 15 min, 取上清液经孔径为 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后再进行指标测定; 用于测定固相指标的污泥样品先用去离子水洗净, 经抽滤后放入烘箱中以 105 °C 烘干至少 12 h, 烘干、充分研磨并过孔径为 0.15 mm 的筛后再进行指标测定。

采用电极法测定 pH, 重量法测定 MLSS、MLVSS 含量, 重铬酸钾氧化法测定 TCOD、SCOD, 过硫酸钾消解及钼锑抗分光光度法测定 TP 含量, 钼锑抗分光光度法测定 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量, 纳氏试剂光度法^[8]测定 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量, 福林-酚试剂法测定可溶性蛋白质含量, 蒽酮试剂法^[9]测定可溶性碳水化合物含量, 化学连续提取法(SMT 法)^[10]分级提取测定污泥固相中各形态磷含量。SMT 法所提取的污泥磷分为 TP_s 、NAIP、AP、 IP_s 、 OP_s 等 5 种, 其中, TP_s 含量为 IP_s 与 OP_s 含量之和, IP_s 含量为 NAIP 与 AP 含量之和。由污泥预处理前后的 TP_s 含量计算出污泥磷的释放率。

2 结果与分析

2.1 酸碱处理对污泥磷释放的影响

由表 1 可知, 在 25 °C 的恒温振荡箱中酸碱处理 24 h 后, pH 分别为 1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0

的6个试验组液相中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的质量浓度从5.87 mg/L、136.87 mg/L,分别提升了36.07倍、4.62倍、5.91倍、分别上升至217.58、32.98、40.56、18.03、46.34、2.07倍、6.89倍、22.32倍。

表1 酸碱处理不同时间点的污泥液相中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的质量浓度

pH	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)						
	2 h	4 h	6 h	8 h	12 h	16 h	24 h
1.0	117.41±10.40	166.05±13.34	189.46±13.32	197.07±14.77	207.09±14.70	211.12±15.36	217.58±12.70
3.0	41.05±5.48	41.95±6.50	40.57±6.34	38.96±5.20	35.16±6.54	33.46±5.80	32.98±4.20
5.0	28.22±5.60	30.15±5.80	32.46±6.78	34.28±5.78	36.48±6.26	38.23±5.11	40.56±6.50
7.0	7.81±2.69	9.18±3.77	11.47±3.96	13.20±3.57	15.06±4.02	17.11±4.43	18.03±2.86
9.0	36.96±5.14	38.81±6.22	40.90±7.69	42.64±6.27	43.17±7.99	45.86±6.45	46.34±5.74
11.0	76.92±7.98	103.58±6.49	113.99±7.89	121.01±8.46	127.21±10.70	131.23±9.24	136.87±10.18

从表2可知,经酸碱处理后pH为1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0的6个试验组 TP_s 的释放率分别为58.03%、15.28%、8.58%、1.10%、2.39%、30.05%,说明污泥磷在酸性或碱性处理后释磷量都

大于中性环境的,且随着处理环境的酸碱度越来越高,污泥释磷的效果越来越好,其中pH 1.0与pH 11.0试验组分别在酸与碱处理组中污泥释磷效果最好,释磷效果要远远好于其他试验组的。

表2 酸碱处理后污泥固相中不同形态磷的质量分数

pH	质量分数				
	TP_s	IP_s	NAIP	AP	OP_s
1.0	6.51±0.20	2.11±0.14	2.01±0.12	0.10±0.05	4.40±0.24
3.0	13.14±0.21	8.89±0.28	8.74±0.33	0.15±0.03	4.25±0.22
5.0	14.18±0.23	10.50±0.23	8.92±0.16	1.58±0.13	3.68±0.25
7.0	15.34±0.17	11.44±0.27	8.37±0.28	3.07±0.17	3.90±0.27
9.0	15.14±0.16	11.64±0.13	7.75±0.10	3.89±0.22	3.50±0.18
11.0	10.85±0.19	7.56±0.26	4.20±0.18	3.36±0.14	3.29±0.24

从表2还可以看出,污泥经酸碱处理后,污泥各形态磷的含量体现出不同的释磷规律。在酸性处理下, TP_s 的释放主要来源于NAIP与AP的 IP_s 的释放,随着pH下降, TP_s 的释放率越来越高,NAIP与AP的释放率也随之上升。当pH达到1.0时,NAIP质量分数由处理前的9.29 mg/g下降至2.01 mg/g,释放率为78.36%;AP质量分数由处理前的2.33 mg/g下降至0.10 mg/g,释放率为95.71%; OP_s 的质量分数由3.89 mg/g上升至4.40 mg/g,上升了13.11%。在碱性处理下, TP_s 的释放主要来源于NAIP的释放,而AP的质量分数不减反升。当pH达到11.0时,NAIP质量分数下降至4.20 mg/g,释放率为54.79%;AP质量分数则上升至3.36 mg/g,上升了44.21%; OP_s 的质量分数下降至3.29 mg/g,释放率为15.42%。

总的来说,无论是液相中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的质量浓度还是 TP_s 的释放率,pH 1.0与pH 11.0试验组的污泥释磷效果都要远远好于pH为3.0~9.0试验组的,

可见,pH 1.0和pH 11.0分别为酸处理与碱处理污泥释磷的最适pH条件,且pH 1.0试验组污泥的释磷效果优于pH 11.0试验组的。

2.2 酸碱处理对污泥破解的影响

由表3可知,污泥经酸碱处理后,pH分别为1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0的6个试验组污泥液相SCOD由处理前的267 mg/L分别上升至4369、524、416、366、804、6548 mg/L,分别是处理前的16.36倍、1.96倍、1.56倍、1.37倍、3.01倍、24.52倍;可溶性碳水化合物质量浓度由处理前的119 mg/L分别上升至1649、216、197、171、355、2861 mg/L,分别是处理前的13.86倍、1.82倍、1.66倍、1.44倍、2.98倍、24.04倍;可溶性蛋白质质量浓度由处理前的138 mg/L分别上升至1813、314、268、247、407、3064 mg/L,是处理前的13.14倍、2.28倍、1.94倍、1.79倍、2.95倍、22.20倍。相比于pH为3.0~9.0的试验组,pH 1.0、11.0试验

表3 酸碱处理后污泥液相中的SCOD与可溶性碳水化合物和可溶性蛋白质的质量浓度

Table 3 The SCOD and mass concentrations of soluble carbohydrate and soluble protein in sludge liquid phase after acid-base treatment mg/L

pH	SCOD	mg/L	
		可溶性碳水化合物 质量浓度	可溶性蛋白质 质量浓度
1.0	4 369±106	1 649±99	1 813±74
3.0	524±29	216±18	314±27
5.0	416±37	197±17	268±24
7.0	366±31	171±21	247±28
9.0	804±46	355±25	407±23
11.0	6 548±237	2 861±107	3 064±129

组的污泥经酸碱处理后液相中的SCOD、可溶性碳水化合物和可溶性蛋白质质量浓度大量提升,说明pH 1.0、11.0试验组的污泥破解程度高出其他试验组的。综合看来,各试验组中污泥破解释放胞内有机物的规律与污泥磷的释放效果相似。虽然pH 11.0试验组液相中SCOD、可溶性碳水化合物和可溶性

蛋白质质量浓度高于pH 1.0试验组的,但由于碱性条件下液相中的磷酸盐会与Ca²⁺发生反应生成AP,因而,pH 1.0试验组的释磷效果优于pH 11.0试验组的。

2.3 酸碱联合低温热处理对污泥磷释放的影响

由表 4 和表 5 可知,在温度分别为 5、25、45、65、85 °C 的 5 个试验组中,经 24 h 联合热处理后,当 pH 为 1.0 时,污泥液相中 PO₄³⁻-P 质量浓度从处理前的 5.87 mg/L 分别上升至 166.68、217.58、272.16、303.43、323.52 mg/L,提升了 27.40 倍、36.07 倍、45.36 倍、50.69 倍、54.11 倍,TP_s的释放率分别为 53.13%、58.03%、61.12%、61.83%、62.67%;当 pH 为 11.0 时,污泥液相中 PO₄³⁻-P 的质量浓度分别上升至 99.89、136.87、184.35、206.87、220.10 mg/L,分别提升了 16.02 倍、22.32 倍、30.41 倍、34.24 倍、36.50 倍,TP_s的释放率分别为 12.57%、30.05%、41.07%、46.87%、51.32%。可见,无论是液相 PO₄³⁻-P 的质量浓度还是 TP_s的释放率,均随

表4 酸碱联合低温热处理不同时间点的污泥液相中PO₄³⁻-P的质量浓度

Table 4 Mass concentrations of PO₄³⁻-P in sludge liquid phase treated by acid-base combined low-temperature heat treatment at different time points

pH	温度/ °C	PO ₄ ³⁻ -P 质量浓度/(mg·L ⁻¹)						
		2 h	4 h	6 h	8 h	12 h	16 h	24 h
1.0	5	83.36±9.30	114.27±9.44	135.46±9.72	150.07±10.10	160.09±12.67	164.12±11.48	166.68±13.12
	25	117.41±10.40	166.05±13.34	189.46±13.32	197.07±14.77	207.09±14.70	211.12±15.36	217.58±12.70
	45	165.41±12.60	217.05±12.70	233.46±11.43	248.07±13.30	256.09±14.50	262.12±15.50	272.16±13.47
	65	192.81±12.51	240.18±13.33	262.47±13.64	271.20±11.80	285.06±15.32	293.11±11.64	303.43±11.90
	85	217.96±13.94	262.81±15.64	287.90±13.42	296.64±16.27	307.17±15.16	314.86±14.32	323.52±16.69
11.0	5	53.60±6.79	66.39±7.23	76.53±7.54	84.94±7.70	90.12±8.23	94.18±7.48	99.89±6.75
	25	76.92±7.98	103.58±6.49	113.99±7.89	121.01±8.46	127.21±10.70	131.23±9.24	136.87±10.18
	45	117.92±9.34	144.58±8.97	154.99±10.34	161.01±10.21	171.21±9.64	178.23±10.68	184.35±11.33
	65	135.92±10.66	157.58±9.31	172.69±11.76	181.01±6.42	193.21±12.97	201.23±12.68	206.87±11.63
	85	149.24±11.98	171.64±9.53	188.99±10.97	197.24±8.43	207.21±9.58	214.28±6.44	220.10±10.58

表5 酸碱联合低温热处理后污泥固相中不同形态磷的质量分数

Table 5 Mass fractions of different forms of phosphorus in sludge solid phase after acid-base combined low-temperature heat treatment mg/g

pH	温度/°C	TP _s 质量分数	IP _s 质量分数	NAIP 质量分数	AP 质量分数	OP _s 质量分数
1.0	5	7.27±0.19	2.93±0.21	2.79±0.19	0.14±0.01	4.34±0.14
	25	6.51±0.20	2.11±0.14	2.01±0.12	0.10±0.05	4.40±0.24
	45	6.03±0.13	1.65±0.20	1.56±0.17	0.09±0.02	4.38±0.18
	65	5.92±0.16	1.50±0.11	1.40±0.20	0.10±0.01	4.42±0.28
	85	5.79±0.19	1.37±0.20	1.28±0.18	0.09±0.03	4.42±0.11
11.0	5	13.56±0.24	9.55±0.18	6.26±0.13	3.29±0.14	4.01±0.20
	25	10.85±0.19	7.56±0.26	4.20±0.18	3.36±0.14	3.29±0.24
	45	9.14±0.27	6.19±0.14	2.79±0.10	3.40±0.20	2.95±0.21
	65	8.24±0.18	5.77±0.28	1.70±0.17	4.07±0.15	2.47±0.20
	85	7.55±0.21	5.25±0.08	1.12±0.08	4.13±0.20	2.30±0.22

着联合热处理温度的升高而提高,污泥的释磷效果也越来越好。当酸碱联合热处理温度达到 85 °C 时, TP_s 的释放率和液相 PO₄³⁻-P 的含量均达到最高,其中联合处理温度为 85 °C、pH 为 1.0 时,污泥释磷率达到最高;然而当联合处理温度为 45 °C,继续提高处理温度对酸碱联合低温热处理污泥释磷的促进作用开始减弱,其中当联合处理温度为 45 °C、pH 为 1.0 时,污泥释磷率为 61.12%,只比最高值低 1.55 个百分点。提高处理温度意味着消耗的能量更高,对反应器材质的要求也更高,这不利于此工艺的实际应用。综合考虑释磷效果、能耗和反应器材质等因素后,pH 1.0、温度 45 °C 是联合处理污泥较为合理的参数。

由表 5 还可知,在温度分别为 5、25、45、65、85 °C 的 5 个试验组中,经 24 h 联合热处理后,pH 为 1.0 时,NAIP 的释放率分别为 69.97%、78.36%、83.21%、84.93%、86.22%,AP 的释放率分别为 93.99%、95.71%、96.14%、95.71%、96.14%,而 OP_s 质量分数略微上升,较处理前的分别增加了 11.57%、13.11%、12.60%、13.62%、13.62%;pH 为 11.0 时,NAIP 的释放率分别为 32.61%、54.79%、69.97%、81.70%、87.94%,而 AP 质量分数呈现上升趋势,较处理前的分别增加了 41.20%、44.21%、45.92%、74.68%、77.25%,除处理温度为 5 °C 时,OP_s 质量分数较处理前的增加了 3.08% 外,温度分别为 25、45、65、85 °C 的 4 个试验组的 OP_s 的释放率分别为 15.42%、24.16%、36.50%、40.87%。

2.4 酸碱联合低温热处理对污泥破解的影响

由表 6 可知,在联合温度为 5、25、45、65、85 °C 的 5 个试验组液相中,经 24 h 的联合处理后,当 pH 为 1.0 时,SCOD 由处理前的 267 mg/L 分别上升至 2 090、4 369、5 960、6 270、6 400 mg/L,分别提升了 6.82 倍、15.36 倍、21.32 倍、22.48 倍、22.97 倍,可溶性碳水化合物质量浓度由处理前的 119 mg/L 分别上升至 949、1 649、2 331、2 400、2 696 mg/L,提升了 6.97 倍、12.86 倍、18.59 倍、19.17 倍、21.66 倍,可溶性蛋白质质量浓度由处理前的 138 mg/L 分别上升至 1 040、1 813、3 523、3 543、3 462 mg/L,分别提升了 6.54 倍、12.14 倍、24.53 倍、24.67 倍、24.09 倍;当 pH 为 11.0 时,SCOD 分别上升至 3 100、6 548、9 030、9 280、9 470 mg/L,

提升了 10.61 倍、23.52 倍、32.82 倍、33.76 倍、34.47 倍,可溶性碳水化合物质量浓度分别上升至 1 061、2 861、4 699、4 899、5 015 mg/L,分别提升了 7.92 倍、23.04 倍、38.49 倍、40.17 倍、41.14 倍,可溶性蛋白质质量浓度分别上升至 1 974、3 064、4 246、4 249、4 258 mg/L,提升了 13.30 倍、21.20 倍、29.77 倍、29.79 倍、29.86 倍。联合处理后污泥液相中 SCOD、可溶性碳水化合物和可溶性蛋白质质量浓度都随着环境温度的升高而增加,当温度升至 85 °C 时达到最大值;但是当环境温度提升至 45 °C 后,以上 3 项指标的上升幅度开始减小。

表6 酸碱联合低温热处理后污泥液相中的SCOD与可溶性碳水化合物和可溶性蛋白质的质量浓度

Table 6 The SCOD and mass concentrations of soluble carbohydrate and soluble protein in sludge liquid phase after acid-base combined low-temperature pyrolysis treatment mg/L

pH	温度/°C	SCOD	可溶性碳水化合物质量浓度	可溶性蛋白质质量浓度
1.0	5	2 090±54	949±36	1 040±26
	25	4 369±106	1 649±99	1 813±74
	45	5 960±158	2 331±106	3 523±87
	65	6 270±247	2 400±113	3 543±133
	85	6 400±233	2 696±128	3 562±137
11.0	5	3 100±87	1 061±54	1 974±39
	25	6 548±237	2 861±107	3 064±129
	45	9 030±204	4 699±129	4 246±76
	65	9 280±303	4 899±117	4 249±127
	85	9 470±286	5 015±147	4 258±93

3 结论与讨论

酸碱处理试验中分别采用酸和碱处理污泥均取得了不错的释磷效果,这是由于在酸性环境或碱性环境下酸碱处理会使污泥产生不同程度的破解,从而使污泥磷释放到上清液中^[11],在酸处理试验组与碱处理试验组中,pH 1.0 与 pH 11.0 试验组的污泥释磷率远高于其他试验组的,这是由于当处理环境的 pH 为 3~9 时,酸碱处理只会使污泥解絮,并不能使污泥细胞破解,然而当酸性或碱性加强至一定程度(pH ≤ 3 或 pH ≥ 9)时,会导致污泥解絮和细胞裂解,大部分污泥磷被释放至液相中^[12],pH 1.0 与 pH 11.0 试验组液相中 SCOD 和可溶性碳水化合物、可溶性蛋白质质量浓度远高于其他试验组的,这一结果能够揭示污泥细胞裂解释放胞内物质的机理。

联合处理试验结果表明,相较于酸碱法,酸碱联合低温热处理法进一步促进了污泥破解,从而释放出更多的污泥磷及胞内物质,这是由于热处理进一步促进了酸碱法的污泥破解效果。酸联合热处理法处理污泥时,在一定温度下,污泥中的胞外聚合物(EPS)发生溶解和转化,絮体结构中的氢键被破坏,污泥中微生物的细胞壁和细胞膜发生破裂^[13],促使污泥絮体在酸性条件下进一步破碎和水解,最终导致细胞溶解。而热碱条件下微生物细胞发生膨胀,削弱细胞壁并破坏 EPS,使得 OH⁻更易水解 EPS 及细胞膜,打破细胞内外压力平衡,导致细胞破裂和胞内物质的释放^[14]。在联合处理试验组中,当处理温度提升至 85 °C 时,液相中 SCOD、可溶性碳水化合物、可溶性蛋白质质量浓度进一步上升至最高值,这说明了酸碱联合低温热处理在酸碱处理的基础上进一步促进了污泥的破解,导致更多胞内物质释出^[15]。联合处理温度越高,污泥破解程度越高,污泥释磷的效果就越好,其中,当 pH 为 1.0、温度为 85 °C 时,污泥磷的释放率及液相中 PO₄³⁻-P 的质量浓度可达到最高的 62.67% 与 323.52 mg/L,然而当处理温度大于 45 °C 后,污泥磷的释放率与液相中 SCOD、可溶性碳水化合物和可溶性蛋白质质量浓度的上升幅度急剧减小,这说明当联合温度达到 45 °C 后,pH 1.0、11.0 联合低温热处理已破解大部分的污泥絮体和细胞,后续再提高温度对污泥破解的促进作用开始减弱,胞内物质释放量大大降低。

酸碱处理试验结果表明,酸处理法与碱处理法有着不同的释磷规律,在酸处理条件下,污泥磷的释放主要来源于 NAIP 与 AP 的释放,这是由于在酸性条件下,污泥破解会导致污泥絮体和污泥细胞内的各种形态的磷的释出,其中 Fe、Al、Ca、Mg 等金属吸附态的磷酸根(NAIP、AP)会解吸,从而转化为液相中的 PO₄³⁻-P^[16],其中,由于 NAIP 的性质不稳定及含量更高,NAIP 的释放量要高于 AP 的;在碱处理条件下,污泥磷的释放主要来源于 NAIP 的释放,而 AP 的含量会有所上升,这是由于碱性条件有利于 NAIP 的释放与 AP 的生成^[17],NAIP 主要是由铁离子或铝离子与磷酸根结合形成,而 OH⁻会与污泥中被吸附的磷酸根形成吸附点位(Fe³⁺、Al³⁺)竞争,使得污泥中的 NAIP 大量解吸释放到液相中,而污泥破解过程中释放的 Ca²⁺与磷

酸盐发生反应生成 AP,导致 AP 含量增加^[7]。

联合处理试验结果表明,酸、碱联合低温热处理法分别与酸、碱处理法有着相似的释磷规律,联合处理进一步提高了释磷率,在 pH 1.0 联合低温热处理试验组中,随着处理温度的增加,处理后 NAIP 的释放量也同步上升,当温度为 85 °C 时,NAIP 的释放量达到最高(86.22%)。这是由于热处理会破坏蛋白质结构,从而进一步促进污泥破解,导致更多的 NAIP 与 AP 被释放至液相中,在高温、酸性环境下金属结合态磷很快被转化为 PO₄³⁻-P^[15],在 pH 1.0 的强酸处理环境下,几乎全部的 AP 都解除了吸附,pH 1.0 联合低温热处理的 5 个试验组中污泥 AP 的释放率都在 90% 以上。在 pH 11.0 联合低温热处理试验组中,当温度提升至 85 °C,NAIP 和 OP_s 释放率分别达到 87.94%、40.87%,同时 AP 质量分数上升了 77.25%,这是由于碱性条件下,随着热处理进一步促进污泥破解,更多的 NAIP 被释放,OH⁻与 Fe³⁺、Al³⁺结合,将 PO₄³⁻-P 释放至液相中,NAIP 的释放率随之上升,而液相中的 Ca²⁺与 PO₄³⁻-P 生成 AP,导致 AP 的含量增加^[7]。

酸碱联合低温热处理法不仅可以进一步提升污泥释磷率,回收大量污泥磷,还能使大部分污泥破解,有利于后续进行污泥脱水等其他的相关处理处置工艺,符合中国针对污泥处理、处置提出的减量化、稳定化、无害化、资源化的背景,有望投入实际生产。如果将此方法应用于实际污泥处理处置工艺中,综合考虑能耗、药剂成本以及二次污染问题等因素,采用 pH 1.0 联合 45 °C 作为污泥处理参数较为合理。

参考文献:

- [1] HE Z W, LIU W Z, WANG L, et al. Clarification of phosphorus fractions and phosphorus release enhancement mechanism related to pH during waste activated sludge treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 222: 217-225.
- [2] XU Y F, HU H, LIU J Y, et al. pH dependent phosphorus release from waste activated sludge: contributions of phosphorus speciation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 260-265.
- [3] 王凌霄. 化学法强化剩余污泥释磷效能及磷回收试验研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
- [4] 潘倩. 剩余污泥蛋白质提取方法优选及对污泥破损机理的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.

- [5] BASHIR A, WANG L Y, DENG S Y, et al. Phosphorus release during alkaline treatment of waste activated sludge from wastewater treatment plants with Al salt enhanced phosphorus removal: speciation and mechanism clarification[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688: 87–93.
- [6] 杨世梅, 何腾兵, 杨丽, 等. 秸秆与生物炭覆盖对土壤养分及温室气体排放的影响[J]. *湖南农业大学学报(自然科学版)*, 2022, 48(1): 75–81.
- [7] 何海东, 刘亚利. 剩余污泥中磷的释放和回收技术的研究进展[J]. *化工技术与开发*, 2021, 50(6): 59–63.
- [8] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境出版社, 2002.
- [9] WANG D B, ZENG G M, CHEN Y G, et al. Effect of polyhydroxyalkanoates on dark fermentative hydrogen production from waste activated sludge[J]. *Water Research*, 2015, 73: 311–322.
- [10] 孟详东. 基于低温热转化的污泥中磷的迁移转化及回用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [11] 温岚, 朱作华, 陈伟男, 等. 酸水解联合生物转化对剑麻皂素提取效率的影响[J]. *湖南农业大学学报(自然科学版)*, 2024, 50(4): 111–118.
- [12] 唐玉朝, 陈徐庆, 伍昌年, 等. pH值对旋流球磨破解污泥释放有机质影响的研究[J]. *环境科学与技术*, 2023, 46(1): 101–108.
- [13] 朱赵冉. 低速搅拌球磨法及酸碱耦合破解剩余污泥研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2021.
- [14] 唐心漪, 陈翔宇, 肖本益, 等. 剩余污泥热碱处理及其对污泥厌氧消化的强化研究进展[J]. *环境工程*, 2022, 40(5): 218–226.
- [15] KOR-BICAKCI G, ESKICIOGLU C. Recent developments on thermal municipal sludge pretreatment technologies for enhanced anaerobic digestion[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 110: 423–443.
- [16] 孙远军. 水体沉积物磷元素释放的影响因素及控制技术[J]. *给水排水*, 2013, 49(增刊): 138–142.
- [17] 苑宏英, 祁丽, 吴丽杰, 等. 酸碱联合调节剩余污泥过程中磷的释放及形态转化[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(3): 69–72.

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳正

(上接第114页)

- [9] 浙江省农业农村厅. 2020年度浙江省水稻侧深施肥装置质量调查结果分析[J]. *农机质量与监督*, 2021(2): 24–25.
- [10] 梅潇, 王伟, 刘海洋, 等. 大倾角螺旋输送机中物料颗粒的运动特性研究[J]. *机械设计与制造*, 2018(9期增刊): 14–17.
- [11] 徐余伟. 螺旋输送机设计参数的选择和确定[J]. *面粉通讯*, 2008, 22(5): 21–24.
- [12] 药林桃, 曹晓林, 宋思明, 等. 水稻插秧同步精量施肥机的设计[J]. *农机化研究*, 2020, 42(10): 75–80.
- [13] 郑欣欣. 倾斜式螺旋输送机输送性能及螺旋体有限元仿真研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2020.
- [14] 向冬枝, 徐余伟. 螺旋输送机设计参数的选择和确定[J]. *水泥技术*, 2010(1): 29–33.
- [15] NY/T 1003—2006 施肥机械质量评价技术规范[S].
- [16] 周韦. 基于散粒体动力学的水田侧深施肥装置的分析方法和试验[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2015.
- [17] 田立权, 王金武, 唐汉, 等. 螺旋槽式水稻穴直播排种器设计与性能试验[J]. *农业机械学报*, 2016, 47(5): 46–52.
- [18] 庞超明, 黄弘. 试验方案优化设计与数据分析[M]. 南京: 东南大学出版社, 2018.

责任编辑: 邹慧玲

英文编辑: 柳正