

酸碱预处理对常压微波辐射剩余活性污泥磷释放的影响

程振敏, 魏源送*, 刘俊新

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 考察了污泥酸、碱预处理在常压微波处理过程中对碳、氮、磷释放的影响。结果表明, NaOH 预处理将污泥磷释放率从 28.8% 提高到 59.1%, 但同时引起了碳、氮的大量释放。同碱预处理相比, 硫酸预处理能够将常压微波辐射作用下污泥磷的释放率提高 3 倍, 达到 84.5%, 并可达到选择性释放碳、氮、磷的效果(氮和 COD 释放少, 而磷释放显著), 有利于后续的磷回收。优化试验表明, pH 为 2.1~2.2 是常压微波辐射作用下污泥磷释放的最佳硫酸预处理条件。

关键词: 微波辐射; 污泥; 磷释放; 酸、碱预处理

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1110-05

Effect of Acid and Alkali on Phosphorus Release from Sewage Sludge in the Microwave Treatment Process

CHENG Zhen-min, WEI Yuan-song, LIU Jun-xin

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Impacts of acid and alkali addition on phosphorus release from sewage sludge were investigated in a microwave reactor at atmospheric pressure. Results showed that in the microwave irradiation process, though NaOH pretreatment increased the release efficiency of phosphorus from 28.8% to 59.1%, large amounts of carbon and nitrogen were correspondingly released into the supernatant. Compared to the alkali pretreatment, pretreatment of H₂SO₄ not only resulted in the higher release efficiency of phosphorus by 3 times (up to 84.5%), but also sharply reduced the amount of carbon and nitrogen released into the supernatant. These results suggest that H₂SO₄ pretreatment of sewage sludge can selectively release carbon, nitrogen and phosphorus, which is more suitable for phosphorus recovery from sewage sludge. Meanwhile, the pH range of 2.1-2.2 was optimal for phosphorus release from sewage sludge in the microwave treatment process.

Key words: microwave irradiation; sludge; release of phosphorus; pretreatment of acid/alkali

磷是所有生命体赖以生存的必需元素之一, 在细胞结构及细胞功能方面起着重要作用^[1], 而磷又是一种不可再生资源, 据估计, 按现有消耗速度, 全球已探明磷矿石资源将在 100 a 左右耗竭^[2]; 同时, 过量的磷排放是造成水体富营养化的重要原因, 通常水体中的总磷浓度达到 0.02 mg/L 时, 水环境的生态平衡就会遭到破坏。我国的太湖、滇池等湖泊都存在富营养化问题。为了有效遏制水体富营养化, 世界各国对磷排放的限制标准日益严格, 如我国磷酸盐一级排放标准从 1988 年的《污水综合排放标准》(GB 8978-1988) 规定的 1.0 mg/L 变为目前执行的《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 规定的 0.5 mg/L。为了达到排放标准, 越来越多的城市污水处理厂引入了除磷工艺。与化学除磷相比, 强化生物除磷工艺 (enhanced biological phosphorus removal, EBPR) 由于其经济性的优势在世界范围内得到了广泛的应用^[3]。经过 EBPR 净化, 城市污水中的磷转移到了污泥中, EBPR 工艺产生的污泥含磷量约为 4%^[4], 甚

至高达 9% 以上^[5]。然而由于污泥中富含有机污染物、重金属和病原菌等, 随着世界各国逐渐严格的法律法规的出台以及民众环境安全意识的提高, 直接将污泥作为肥料施用于田地的做法越来越受到限制。例如, 瑞典农民联合组织及食品工业禁止污泥施用于农田^[6]。因此, 以适当的方式进行污泥磷回收, 缓解磷资源匮乏的压力和保证农业的可持续发展具有重大意义。

污泥磷回收的首要关键过程是磷释放, 也就是将磷从污泥(固相)释放到液相。为了获得良好的磷释放效果, 各国学者引入了多种物理、化学手段, 如加热^[1, 7]、臭氧氧化^[8]、投加酸碱^[9]、密闭加压微波辐射、微波辐射/过氧化氢联合作用^[10-12]等。本研究的目的是考察和比较酸、碱预处理对常压微波辐射作

收稿日期: 2008-05-14; 修订日期: 2008-08-12

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z347)

作者简介: 程振敏(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制和污泥处理与处置, E-mail: rainstorm1111@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yswei@rcees.ac.cn

用下污泥磷释放的影响, 筛选适宜的预处理方式, 并对该预处理方式进行优化, 从而为开发经济高效的污泥磷回收技术提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置

自主研发的微波反应器(JWFY-1T, 定做于巨龙微波能设备公司) 频率为 2.45 GHz, 磁控管最大输出功率 1 kW, 可无级调节, 腔体容积 25 L, 具有可升降搅拌装置及测温探头, 磁控管开启时间可由定时装置控制。

1.2 污泥酸碱滴定

目的是绘制污泥酸、碱滴定曲线, 建立酸、碱投加量与污泥 pH 值的相互关系, 为后续的优化试验研究提供依据。试验所用 EBPR 污泥为北京某城市污水处理厂二沉池回流污泥。室温下, 将污泥浓缩后, 取 200 mL 倒入 500 mL 烧杯中, 置于磁力搅拌器上, 在搅拌强度一定的情况下, 向其中投加硫酸(2.5

mol/L) 或氢氧化钠(5 mol/L), 记录 pH 值随投加量的变化。

1.3 试验方法

试验所用 EBPR 污泥特性见表 1。每个污泥混合液样品体积为 200 mL, 根据前期试验结果, 微波功率设为 900 W, 处理时间设为 130 s, 搅拌桨转速为 60 r/min。第 I 组试验中, 所用硫酸为 5 mol/L(本研究已考察过盐酸的影响, 其作用与硫酸类似, 但考虑到操作人员的安全性, 故选用硫酸), 氢氧化钠溶液为 4 mol/L, 其目的是比较酸、碱投加对微波辐射作用下污泥碳、氮、磷释放特性的影响, 以便选择适宜的酸或碱预处理方式; 第 II 组试验的目的是依据第 I 组试验结果, 优化酸/碱预处理方式, 所用硫酸为 2.5 mol/L, 2 组试验各个样品的酸、碱投加方式及投加量见表 2。所有样品经微波处理过后冷却至室温, 于 4 000 r/min 条件下离心 5 min, 取上清液测定 TP、TN、COD, 上清液过 0.45 μ m 滤膜后取滤液测定正磷酸盐及氨氮。

表 1 EBPR 污泥特性(上清液)

Table 1 Characteristics of EBPR sludge (Supernatant)

MLSS /mg·L ⁻¹	氨氮 /mg·L ⁻¹	正磷酸盐 /mg·L ⁻¹	TP /mg·L ⁻¹	TN /mg·L ⁻¹	TP ¹⁾ /%	TN ¹⁾ /%	COD /mg·L ⁻¹
9 082~ 11 671	28.2~ 29.1	57.0~ 59.8	58.9~ 62.1	30.2~ 32.0	2.6~ 3.6	7.3	80~ 115

1) 以污泥干重计

表 2 2 组试验各样品酸碱投加方式及投加量¹⁾

Table 2 Acid/alkali addition in the two experiments

试验编号	样品编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I 组(控制投加量/mmole·g ⁻¹) ²⁾	10.71	4.28	1.07	0.43	未加酸碱	0.86	2.57	5.14	8.57
II 组(控制 pH)	1.78	2.10	2.24	2.57	4.18	—	—	—	—

1) 样品 1~ 4 号: 投加 H₂SO₄; 样品 6~ 9 号: 投加 NaOH; 2) 以污泥干重计

1.4 分析方法

MLSS、污泥上清液中的正磷酸盐、TP、氨氮、TN, 均按标准方法^[13]测定, TP(污泥)采用硫酸-高氯酸消解钼锑抗分光光度法^[14]测定, TN(污泥)采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法^[15]测定, COD(上清)采用 DR2800 HACH 分光光度计测定。

2 结果与讨论

2.1 污泥酸、碱滴定曲线

无论投加酸还是碱, 污泥 pH 值表现出相同的特征: 在一定的 pH 值之前, 酸、碱投加量的变化与污泥 pH 值显著相关, 例如, 在 pH 为 7.25~ 2.70 和 pH 为 7.25~ 10.90 范围, 污泥 pH 值分别与硫酸、氢

氧化钠的投加量呈良好的线性关系[图 1(a)]; 而污泥 pH 达到一定值后, 因污泥具有一定的缓冲能力, 酸、碱投加量对污泥 pH 值影响不大[图 1(b)]。

2.2 酸、碱对微波辐射作用下污泥氮、磷、COD 释放的影响

2.2.1 磷释放

经酸(或碱)-微波处理, 污泥中的磷被迅速释放到液相中。如图 2 所示, 对照样品(未投加酸、碱的样品)上清液中的正磷酸盐及总磷含量分别从处理前的 59.8 mg/L 和 62.1 mg/L 升高到 71.5 mg/L 和 183.4 mg/L, 总磷释放率为 28.8%。与对照样品相比, 投加酸或碱的样品的磷释放效果均得到了改善, 但总的看来, 投加酸的样品磷释放效果优于投加碱的样品。

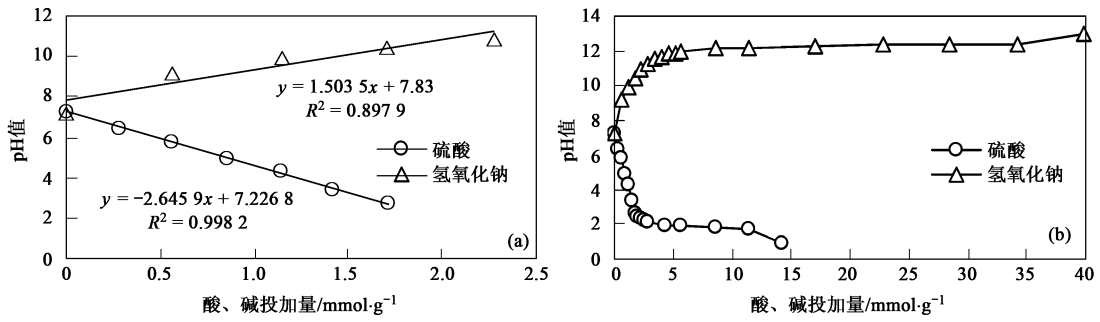


图 1 污泥酸、碱滴定曲线

Fig. 1 Acid/alkali titration curve of sewage sludge

对于酸化样品, 随着酸投加量的提高, 经微波处理过后其上清液中的正磷酸盐及总磷浓度均随之提高, 最大值分别达 210.0 mg/L 和 418.4 mg/L, 相应总磷释放率达到了 84.5%, 约为对照样品总磷释放率的 3 倍. 与采用密闭加压微波辐射处理污泥^[10]相比(最大磷释放率为 76%, 所用时间为 5 min), 不但获得了更高的磷释放率, 且所用时间更短. 对于投加碱的样品, 随加碱量的提高, 经微波处理过后其上清液中的正磷酸盐浓度变化不大, 总磷浓度随之略有提高, 最大值分别为 89.0 mg/L 和 311.2 mg/L, 最高总磷释放率为 59.1%, 与单独采用氢氧化钠对污泥进行处理^[9]相比, 在大大缩短处理时间的同时也提高了磷释放率, 优势明显.

污泥混合液是十分复杂的体系, 含有众多阴、阳离子, 其中的钙、镁等阳离子在偏碱性的 pH 值条件下, 会与磷酸根离子形成结晶而沉淀. 所以, 对于酸化的样品, 由于其 pH 值的降低, 含磷结晶很难形成; 而投加碱的样品, pH 值得以提升, 形成了有利于磷酸钙等含磷结晶的生成条件, 因此在污泥中的磷被释放到液相中的同时, 也发生着磷酸根离子与某些金属离子相结合的结晶反应, 从而相对降低了液相中的磷含量, 造成了投加碱的样品的磷释放效果劣于酸化样品磷释放效果的表象. 从这个层面看, 通过对样品进行酸化, 降低其 pH 值, 可达到抑制含磷沉淀反应发生的目的, 使被释放出来的磷全部存在于液相中, 这对后续的磷回收来说十分有利, 因为含磷沉淀很难从污泥中分离出来.

2.2.2 氮和 COD 释放

与磷的释放相比, 投加酸、碱样品的氮及 COD 的释放特性显著不同. 如图 3 所示, 酸化样品的氮释放率明显低于投加碱的样品, 甚至低于对照样品. 如加酸量为 1.07 mmol/g 的样品经微波处理过后其上清液中的总氮含量由处理前的 30.2 mg/L 上升到

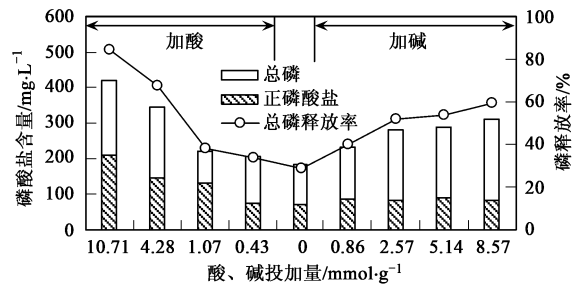


图 2 酸、碱对微波辐射作用下污泥磷释放的影响

Fig. 2 Effect of acid/alkali pretreatment on phosphorus release from sewage sludge in the microwave process

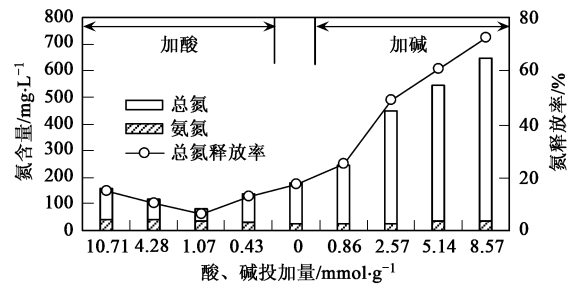


图 3 酸、碱对微波辐射作用下污泥氮释放的影响

Fig. 3 Effect of acid/alkali pretreatment on nitrogen release from sewage sludge in the microwave process

81.5 mg/L, 总氮释放率仅为 6.0%; 对照样品上清液中总氮含量及总氮释放率分别为 177.6 mg/L 和 17.3%; 加碱量为 8.57 mmol/g 的样品其上清液中总氮含量及总氮释放率则分别达 646.3 mg/L 和 72.1%. 与前期研究^[13]对比可以发现, 在微波辐射处理污泥前对污泥进行酸化, 可在提高磷释放率的同时抑制氮的大量释放. COD 的释放特性(图 4)与总氮十分相似, 即酸化样品上清液中 COD 含量随加酸量的升高先下降后上升, 加酸量为 1.07 mmol/g 的样品 COD 含量最低, 仅为 760 mg/L; 而投加碱的样

品上清液中 COD 含量则随加碱量的升高而显著上升, 其最大值达 8 944 mg/L.

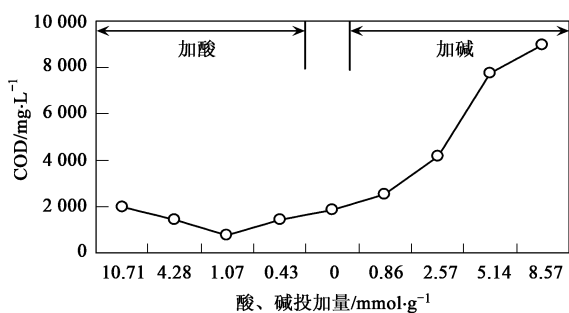


图 4 酸、碱对微波辐射作用下污泥 COD 释放的影响

Fig. 4 Effect of acid/alkali pretreatment on COD release from sewage sludge in the microwave process

2.3 酸投加量的优化

由 2.2 可知, 在污泥微波处理过程中, 向污泥中投加碱能够在一定程度上改善污泥磷释放效果, 但同时也会引起污泥中氮和 COD 的大量释放, 并且样品经微波处理后会变为深褐色粘稠混合液, 沉降及脱水性能很差. 而向污泥中投加酸不仅能够显著提高污泥磷释放效率, 而且能够抑制氮和 COD 的释放, 并且样品经微波处理后其沉降及脱水性能良好, 因此对于污泥磷回收而言, 采用酸-微波处理方式是合适的. 本研究继续考察了 pH 在 1.78~4.18 之间污泥微波处理过程中氮、磷、COD 的释放特性, 结合污泥酸滴定曲线, 优化酸投加量.

如图 5 所示, pH 为 1.78~4.18 的各个样品经微波处理后, 其上清液中正磷酸盐含量从处理前的 57.0 mg/L 上升到 110 mg/L 左右, 样品之间差别甚微. pH=4.18 和 pH=2.57 的 2 个样品总磷浓度从处理前的 58.9 mg/L 上升为 131 mg/L 左右, 总磷释放率约为 30%; 继续降低 pH 值至 2.24, 总磷浓度随之上升为 160.9 mg/L, 总磷释放率达到 43.7%; 之后磷释放效果随 pH 值的降低变化趋缓, pH 值降低至 1.78 时, 总磷释放率提高为 49.1%. 图 6 所示为各个样品的氮释放情况, 各个样品经微波处理后, 其上清液中氨氮含量处于 37.4~43.2 mg/L, 差别不大, 此与正磷酸盐情况类似. pH 为 4.18、2.10 和 1.78 的 3 个样品总氮含量较高, 均在 75 mg/L 以上, 而其余 2 个样品总氮含量较低.

综合考察不同 pH 值条件下污泥总磷、总氮及 COD 的释放特性(图 7), pH=4.18 时, 磷释放率较低, 仅有 30%, 而 COD 及总氮含量均处于较高水平; pH 值降低到 2.57 时, COD 及总氮含量均下降到最

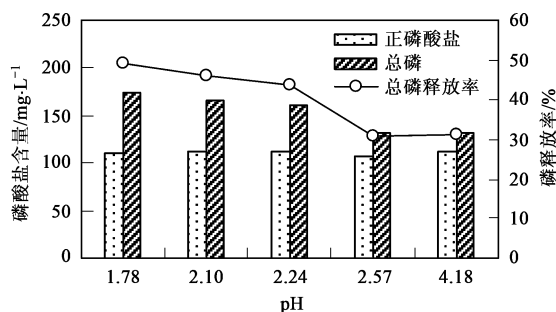


图 5 pH 对微波辐射作用下污泥磷释放的影响

Fig. 5 Effect of pH on phosphorus release from sewage sludge in the microwave process

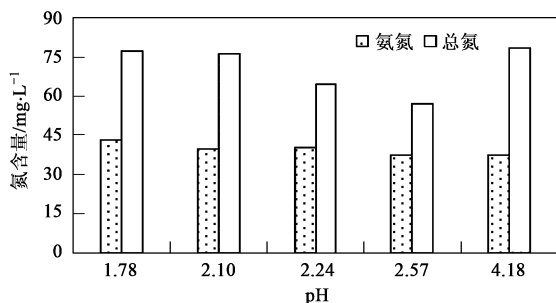


图 6 pH 对微波辐射作用下污泥氮释放的影响

Fig. 6 Effect of pH on nitrogen release from sewage sludge in the microwave process

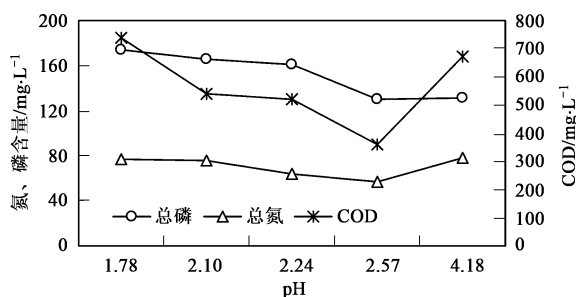


图 7 pH 对微波辐射作用下污泥氮、磷、COD 释放的影响

Fig. 7 Effect of pH on N, P and COD release from sewage sludge in the microwave process

低水平, 而磷释放率相比 pH=4.18 的样品并无明显升高; pH=2.24 和 pH=2.10 的 2 个样品 COD 及总氮含量比 pH=2.57 的样品有所上升, 但磷释放率也从 30% 升高到 45% 左右; pH 值降低到 1.78 时, COD 及总氮含量均再次上升到较高水平, 磷释放率小幅上升为 49%. 在酸-微波辐射组合处理污泥过程中, 不仅需要考虑污泥碳、氮、磷的释放效果, 而且必须考虑到酸预处理的经济性. 结合污泥酸滴定曲线(图 1), 在污泥 pH 为 2.1~2.2 时, 不仅酸投加量远小于

pH= 1.78 时的酸投加量,而且污泥经微波处理后总磷释放率较高而氮和 COD 的释放处于较低水平,所以, pH 为 2.1~ 2.2 适合作为以磷回收为目的的微波污泥处理过程中的酸化指标.

3 结论

(1) 污泥酸碱滴定曲线表明,在污泥 pH 值低于一定值时,酸、碱投加量的变化与污泥 pH 值显著相关;而污泥 pH 达到一定值后,酸、碱投加量对污泥 pH 值影响不大.

(2) 酸预处理污泥样品经微波辐射处理后,磷释放率显著提高,最大值达到 84.5%,约为对照样品磷释放率的 3 倍;在污泥微波辐射处理前对其进行酸化,可以起到选择性释放碳、氮、磷的目的,有利于后续的污泥磷回收.

(3) 碱预处理污泥样品经微波辐射处理后,上清液中的磷酸盐含量比对照样品有所上升,其最大值约为参考样品的 1.7 倍;同时,相比对照样品,污泥中的氮和 COD 也大量释放到液相中.此外,投加碱的样品经微波处理后会变为深褐色黏稠混合液,沉降及脱水性能很差,因此不适合后续的磷回收过程.

(4) 污泥混合液 pH 为 2.1~ 2.2 时,经微波处理后总磷释放率较高(可达 45% 左右)而氮和 COD 的释放处于较低水平,因此 pH 为 2.1~ 2.2 适合作为以磷回收为目的的微波处理过程中污泥的酸化指标.

参考文献:

[1] Kuroda A, Takiguchi N, Gotanda T, *et al.* A simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2002, **78**(3): 333-338.

[2] Steen I. Phosphorus availability in the 21st century: management of a non-renewable resource [J]. *Phosphorus Potassium*, 1998, **217**:

215-317.

[3] Okumiki S, Kawaharasaki M, Tanaka H, *et al.* Changes in phosphorus removing performance and bacterial community structure in an enhanced biological phosphorus removal reactor [J]. *Water Res*, 2004, **38**(9): 2433-2439.

[4] 张自杰. 排水工程(下册)[M]. (第四版). 北京: 中国建筑工业出版社, 1999 320.

[5] Pijuan M, Guisasaola A, Baeza J A, *et al.* Aerobic phosphorus release linked to acetate uptake: Influence of PAO intracellular storage compounds [J]. *Biochem Eng J*, 2005, **26**(2-3): 184-190.

[6] Stendahl K, Jøfversström S. Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation [J]. *Water Sci Technol*, 2003, **48**(1): 185-190.

[7] 薛涛, 黄霞, 郝王娟. 剩余污泥热处理过程中磷、氮和有机碳的释放特性[J]. *中国给水排水*, 2006, **22**(23): 22-25.

[8] Saktaywin W, Tsuno H, Nagare H, *et al.* Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery [J]. *Water Res*, 2005, **39**(5): 902-910.

[9] Liao P H, Mavinic D S, Koch F A. Release of phosphorus from biological nutrient removal sludges: A study of sludge pretreatment methods to optimize phosphorus release for subsequent recovery purposes [J]. *J Environ Eng Sci*, 2003, **2**(5): 369-381.

[10] Liao P H, Wong W T, Lo K V. Release of phosphorus from sewage sludge using microwave technology [J]. *J Environ Eng Sci*, 2005, **4**(1): 77-81.

[11] Liao P H, Wong W T, Lo K V. Advanced oxidation process using hydrogen peroxide/microwave system for solubilization of phosphate [J]. *J Environ Sci Health, Part A*, 2005, **40**: 1753-1761.

[12] Wong W T, Chan W I, Liao P H, *et al.* Exploring the role of hydrogen peroxide in the microwave advanced oxidation process: solubilization of ammonia and phosphates [J]. *J Environ Eng Sci*, 2006, **5**(6): 459-465.

[13] 国家环境保护总局. 水和废水检测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 106-280.

[14] 北京林业大学. 土壤理化分析实验指导书[M]. 北京: 北京林业大学出版社, 2002 43-48.

[15] 陈杰, 吴亦红. 碱性过硫酸钾消解测定城市污泥中总氮[J]. *环境监测管理与技术*, 2005, **17**(1): 35-36.