

不同微波能量输入条件下污泥中碳、氮、磷的释放特性

阎鸿, 程振敏, 王亚伟, 肖本益, 魏源送, 刘俊新

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 考察了城市污水处理厂污泥在 54kJ 和 108kJ 的微波能量输入条件下碳、氮、磷的释放情况, 处理后混合液终温约为 56℃、90℃。结果表明, 相同污泥浓度条件下, 增加微波输入能量后污泥上清液的总碳、有机碳、总氮及总磷浓度明显升高, 污泥中总碳、总氮、总磷的释放率提高近 1 倍, 最高分别可达 5.26%、22.06% 和 33.15%。但无机碳、氨氮、正磷酸盐浓度均有不同程度下降。统计分析表明, 污泥浓度对总有机碳、总碳、氨氮、总氮、正磷酸盐及总磷的释放具有显著影响, 而微波功率仅与污泥中无机碳的释放关联显著。污泥中碳、氮、磷释放的归一化分析结果表明, 总磷释放对微波输入能量的利用效率最高, 无机碳释放对能量利用率最低。在微波输入能量提高后, 污泥浓度相同的样品的无机碳、氨氮及正磷酸盐的归一化指标 $P(X)$ 平均降低了约 67%、73% 和 56%。

关键词: 微波; 能量输入; 污泥; 释放

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)12-3639-06

Releases of Carbon, Nitrogen and Phosphorus from Sewage Sludge at Different Microwave Energy Inputs

YAN Hong, CHENG Zhen-min, WANG Ya-wei, XIAO Ben-yi, WEI Yuan-song, LIU Jun-xin

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

Abstract: In this study, the releases of carbon, nitrogen and phosphorus from sludge treated by microwave irradiation were investigated by batch experiments at two microwave energy inputs (MEIs), 54 kJ and 108 kJ. The final temperatures of the treated samples at these two MEIs were about 56°C and 90°C, respectively. Results showed that the higher MEI was more helpful to release TC, TOC, TN and TP from sludge treated by microwave. The release rates of TC, TN and TP were doubled at the MEI of 108 kJ than that of 54 kJ, and their highest rates were 5.26%, 22.06% and 33.15%, respectively. The MLSS significantly affected releases of TOC, TC, TN, NH_4^+-N , TP and ortho- PO_4^{3-} . However, the microwave power (MWP) had no significant effect on these releases except IC. The normalization of these parameters, representing the energy efficiencies of treating sludge, clearly showed that the $P(\text{TP})$ was the highest and the $P(\text{IC})$ was the lowest. However, the average values of $P(\text{IC})$, $P(\text{NH}_4^+-\text{N})$ and $P(\text{ortho-PO}_4^{3-})$ decreased at the same MLSS concentration, respectively, about 67%, 73% and 56% when the MEI doubled from 54 kJ to 108 kJ.

Key words: microwave; energy inputs; sewage sludge; release

随着社会经济的快速发展、公众环保意识的提高及环境法规的日趋完善, 城市污水处理发展迅速。作为污水生物处理的副产物, 污泥的产生量也与之剧增, 城市污水处理厂污泥的处理与处置已成为一个亟待解决的问题。在污水生物处理过程中, 污水中的大部分磷完成了从液相至固相的转移过程, 因此污泥的含磷量较高。如果能经济有效地对城市污水处理厂污泥进行磷回收, 则不仅能缓解磷资源匮乏带来的压力, 同时也可以为污泥处理及其资源化利用开辟新的途径。

为了从污泥中回收磷, 首先要使其中的磷有效释放。为此, 研究者分别采取了物理、化学及其组合等多种方法, 如加热^[1]、投加酸碱^[2]、臭氧氧化^[3]、微波消解^[4,5]、微波与酸/碱组合^[6]等。例如, Gney 等^[7]通过加酸溶磷、去除金属离子, 从消化污泥中成功回收分离了磷酸铵镁, 达到了德国关于肥料使用的相

关标准, 可以农用。Adam 等^[8]将污泥先焚烧, 再进行热化学处理, 去除了其中的有机质和重金属离子, 并形成了生物可利用率较高的含磷矿物。在促进污泥中磷释放的众多方法中, 微波辐射辅助磷回收可大大缩短处理时间, 并具有释放效果明显、操作便捷、可控性强等优于常规加热的特点。本研究组前期已就常压微波辐射下氮、磷的释放特性进行了研究, 结果表明, 微波辐射可迅速释放污泥中的氮、磷, 当输入能量相同时, 污泥浓度越高, 释放效果越好, 高功率微波辐射可提高释放效率^[9]。在此基础上, 本研究的目的在于通过批量试验和统计分析, 进一步考察

收稿日期: 2009-04-18; 修订日期: 2009-03-09

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

作者简介: 阎鸿(1985~), 女, 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: yanhong07@mails.gucas.ac.cn; 程振敏(1982~), 男, 硕士, 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。(前 2 名作者为并列第一作者)

* 通讯联系人, E-mail: yswei@cees.ac.cn

不同微波能量输入下碳、氮、磷的释放特性及其影响因素,同时对微波辐射处理前后污泥中的碳、氮、磷进行质量衡算,以便为利用微波辐射高效低耗处理污泥提供技术支持.

1 材料与方法

1.1 试验装置

本研究采用自主研制的微波反应器(JWFY-1T,定制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 试验设计

试验所用污泥为北京市方庄城市污水处理厂二沉池回流污泥(污泥浓度为2 210 mg/L),并将原污泥分别调节为5 396 mg/L和7 505 mg/L 2个浓度,其特性见表1.取以上3种浓度的污泥混合液各200 mL分别置于500 mL烧杯中,在400、600及900 W功率下,进行不同时长的微波辐射处理,以获得相应的能量输入(见表2),考察在不同微波输入能量下微波辐射处理后污泥中碳、氮、磷的释放.

表1 调节后污泥性质¹⁾/mg·L⁻¹

MLSS	MLVSS	ortho-PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺ -N	TP	TN
2 210	1 839	3.13	0.61	3.20	3.21
5 396	4 520	3.80	0.47	3.91	2.07
7 505	6 284	5.10	0.88	6.06	3.10

1) ortho-PO₄³⁻、NH₄⁺-N、TP、TN均为污泥上清液浓度值

1.3 分析方法

污泥上清液中的氨氮采用纳氏试剂光度法^[10],总氮采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法^[10],正磷酸盐、总磷采用钼锑抗分光光度法^[10],而总磷(污泥)采用高氯酸-硫酸消解钼锑抗分光光度法^[11],污泥上清液滤液和污泥样品中的TOC、IC、TC使用TOC分析仪(TOG-V CPH, Shimadzu)测定.为比较碳、氮、磷的释放情况及特点,并基于方便工程实用和科学研究的考虑,按照式(1)、式(2)对试验结果进行归一化处理.通过SPSS[®] 17.0 for Windows软件对研究结果进行Pearson相关性分析.依照式(3)、式(4)对所选污泥样品的碳、氮、磷进行液固两相的总质量衡算.在归一化处理和总质量衡算中,对碳、氮、磷均采用相同公式,变更相应的分析指标即可.

$$P(X) = x / \left(\varphi \cdot M_{\text{VSS}} \right) \quad (1)$$

$$P'(X) = x / \left(\varphi \cdot M \right) \quad (2)$$

表2 试验条件设计

Table 2 Operational conditions of the batch experiments at two microwave energy inputs (MEIs)

样品序号	微波功率 /W	处理时长 /s	微波输入能量 /kJ	MLSS /mg·L ⁻¹
41				2 210
42	400	135	54	5 396
43				7 505
44				2 210
45	400	270	108	5 396
46				7 505
61				2 210
62	600	90	54	5 396
63				7 505
64				2 210
65	600	180	108	5 396
66				7 505
91				2 210
92	900	60	54	5 396
93				7 505
94				2 210
95	900	120	108	5 396
96				7 505

式中, $P(X)$ 为基于挥发性污泥质量的归一化指标; $P'(X)$ 为基于污泥样品中某元素(碳、氮、磷)总质量的归一化指标; X 为污泥中碳、氮、磷的分析指标,包括TC、TOC、IC、TN、NH₄⁺-N、TP及ortho-PO₄³⁻; x 为一定污泥样品中与分析指标 X 对应的元素质量(mg); φ 为微波输入能量(J); M_{VSS} 为一定污泥样品中挥发性污泥的质量(mg); M 为一定污泥样品中某元素(碳、氮、磷)的总质量(mg).

$$m_1 = 10^{-6} \times \text{MLSS} \times C_{\text{S1}} \times V_1 + 10^{-3} \times C_{\text{L1}} \times V_1 \quad (3)$$

$$m_2 = M \times C_{\text{S2}} + 10^{-3} \times C_{\text{L2}} \times V_2 \quad (4)$$

式中, m_1 : 微波处理污泥前样品中某元素的质量(mg); m_2 : 微波处理污泥后样品中某元素的质量(mg); MLSS: 微波处理污泥前污泥混合液悬浮固体浓度(mg/L); V_1 : 微波处理污泥前污泥混合液体积(mL); C_{S1} : 微波处理污泥前污泥固体中某元素的含量(mg/g); C_{L1} : 微波处理污泥前污泥混合液离心后上清液中某元素的含量(mg/L); M : 微波处理污泥后混合液离心后所得固体烘干后的质量(g); C_{S2} : 微波处理污泥后污泥固体中某元素的含量(mg/g); C_{L2} : 微波处理污泥后污泥混合液离心后上清液中某元素的含量(mg/L); V_2 : 微波处理污泥后污泥混合液离心后上清液体积(mL).

2 结果与讨论

2.1 碳释放

文献[4, 5, 12]中利用微波辐射进行污泥磷释放的研究没有考察污泥 TC、TOC 及 IC 的变化特性. 在本试验研究过程中, 在微波辐射作用下, 污泥中大量原本不可溶的含碳物质被释放至混合液中, 处理后污泥上清液中的 TOC、IC、TC 等均有不同程度上升, 如图 1 所示, 释放转化的碳以有机碳为主, 54 kJ、108 kJ 的能量输入下 TOC 的平均释放率分别为 2.6%、4.7%, TC 的平均释放率分别为 2.8%、4.7%, IC 的平均释放率均不足 0.2%. 在 108 kJ 的微波能量输入下, TC、TOC 的释放更充分, 并随污泥浓度的提高明显上升, $P(\text{TC})$ 、 $P(\text{TOC})$ 略高于 54 kJ 条件下水平, 且更稳定. IC 的释放量 ΔIC 随微波输入功率的增加而减小, 并在 108 kJ 下明显降低. Pearson 相关性分析结果(见表 3)也显示 TC 和 TOC 的释放与污

泥浓度、微波输入能量显著相关, 而 IC 与微波输入能量、微波功率呈现显著的负相关. 由归一化方程可知, 当试验中能量输入减少 $\varphi/2$, $P(X)$ 值应增加 1 倍. 而分析结果显示, 在相同试验条件下, 54 kJ 输入能量下样品的 $P(\text{IC})$ 约为 108 kJ 下的 3.05 倍. 这表明在较高的微波能量输入条件下 IC 释放受到抑制, 或发生了转移、转化. 污泥中的 IC 主要以分子状态的碳酸(溶解的 CO_2 和未离解的 H_2CO_3 分子)、重碳酸根 HCO_3^- 和碳酸根 CO_3^{2-} 的形式存在, 且彼此之间维持动态平衡. 因为污泥在微波辐射处理过程中始终处于开放的常压环境中, 且气体溶解度在压力不变的条件下随温度的升高而减小, 故推测污泥混合液中原有的碳酸盐平衡被升温打破, 气体溶解度快速减小, CO_2 大量逸出. 本研究中, 54 kJ、108 kJ 的微波输入能量形成的处理终温约为 56°C 和 90°C . 显然, 后者温度较高, 故 CO_2 逸出量更大, IC 损失更多.

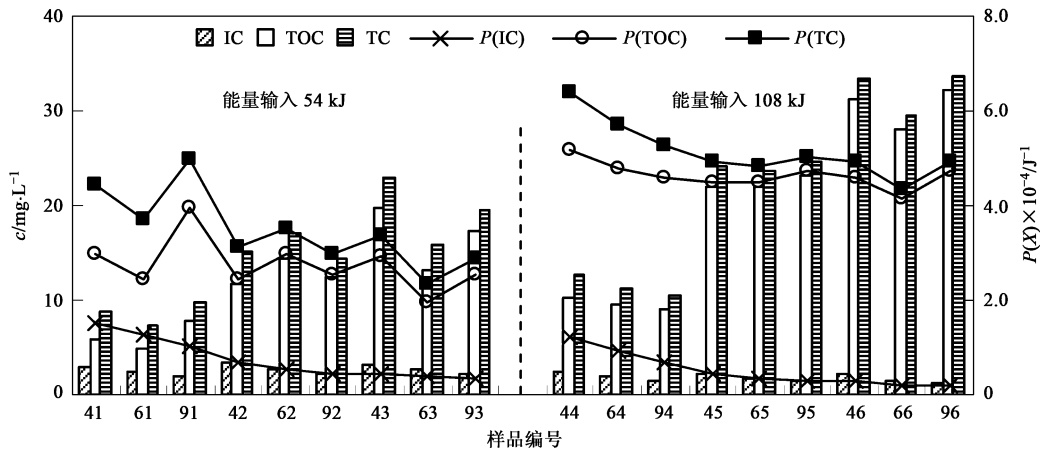


图 1 不同微波输入能量下污泥中 TOC、IC、TC 的变化

Fig. 1 Changes of TOC, IC, TC and their normalizations at two microwave energy inputs (MEIs)

表 3 污泥浓度、微波输入能量、微波功率及 TC 等的 Pearson 相关分析¹⁾

Table 3 Pearson correlation analysis of MLSS, MEI, MW powers, TC and others

项目	TC	TOC	IC	TN	NH_4^+-N	TP	ortho-PO_4^{3-}
污泥浓度(MLSS)	0.804**	0.782**	-0.028	0.786**	0.647**	0.832**	0.975**
微波输入能量(MEI)	0.500*	0.537*	-0.718**	0.548*	-0.610**	0.477*	-0.074
微波功率(MW powers)	-0.028	0.020	-0.642**	-0.011	-0.037	0.072	0.100

1) ** 表示显著相关($p < 0.01$, 2-tailed); * 表示显著相关($p < 0.05$, 2-tailed)

2.2 氮释放

提高微波输入能量有利于 TN 的释放. 在 108 kJ 下, TN 平均释放率为 20.06%, 高于 54 kJ 下的 10.71%, 对应的 NH_4^+-N 平均释放率分别为 1.1%、0.55%. ΔTN 随污泥浓度的提高而明显上升, 但与微

波功率的变化无显著关系(见表 3), $P(\text{TN})$ 较稳定, 平均值为 $1.71 \times 10^{-4} \text{ J}^{-1}$, 略低于 54 kJ 下的水平, 而 $\Delta\text{NH}_4^+-\text{N}$ 平均减少了约 54%, $P(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 的平均值也降低了约 73%(见图 2).

前期研究工作表明, 在一定的微波功率作用下,

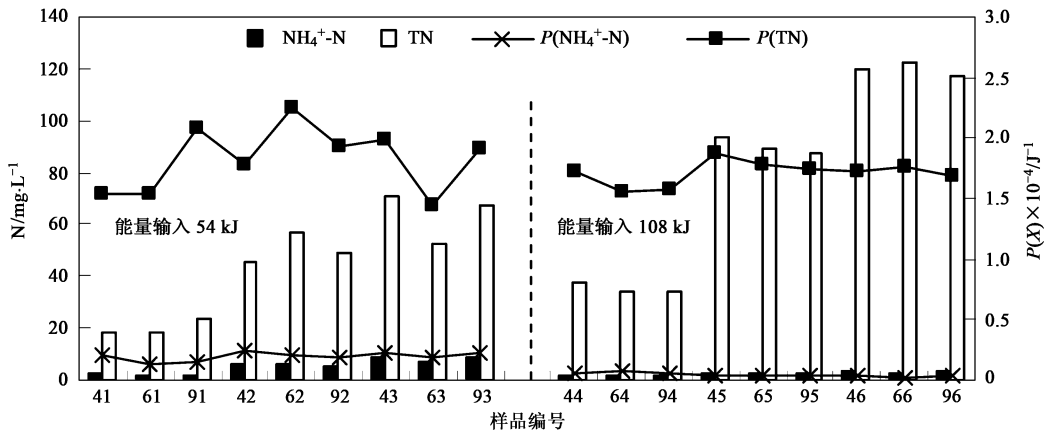


图2 不同微波输入能量下污泥中NH₄⁺-N、TN的变化

Fig.2 Changes of NH₄⁺-N, TN and their normalization parameters at two MEIs

随着处理时间的增长, 污泥混合液的温度以良好的线性趋势上升^[9]. 虽然常温下 NH₃ 在水中的溶解度极大, 但由气体在水中的溶解度表^[13]可知, 当温度自 20℃ 上升至 50℃ 时, 其溶解度(质量分数)迅速降低约 56%, 上升至 90℃ 时降幅可达 94%. 试验中高污泥浓度样品(MLSS 为 5 396 mg/L、7 505 mg/L) ΔNH₄⁺-N 的减少比例在 52.9%~73.1% 之间, 而低污泥浓度样品(MLSS 为 2 210 mg/L) ΔNH₄⁺-N 很低, 误差影响相对较大, 导致计算所得 ΔNH₄⁺-N 的减少比例仅为 26%. Wong 等^[12] 用微波辐射处理同一浓度污泥至不同最终温度, 样品的 ΔNH₄⁺-N 也表现出随温度的升高而减少的趋势, 与本研究提高微波能量输入后的情况相似; 但在其投加过氧化氢后, 各温度下 NH₄⁺-N 浓度均明显增加, 甚至在投加量较大时逆转随温度的升高而增加. 这可能是因为升温后更多的 NH₄⁺-N 被释放, 同时过氧化氢具有酸性, 可在

NH₃(aq) + H₂O ⇌ NH₃·H₂O ⇌ NH₄⁺ + OH⁻ 反应中阻滞平衡向左移动, 从而使表观 ΔNH₄⁺-N 呈增加的趋势. 这表明, 与 HCO₃⁻/CO₃²⁻ 类似, 部分 NH₄⁺-N 因升温而以 NH₃ 形式逸散, 从而引起 ΔNH₄⁺-N 降低. 由上述可见, 氮释放与碳释放的过程颇为相似.

2.3 磷释放

总磷由无机磷和有机磷组成, 而无机磷由不同形式的磷酸盐组成. 微波处理后, 污泥中的磷大量释放至液相中, 54 kJ、108 kJ 能量输入下的总磷平均释放率分别为 14.7%、26.3%, ortho-PO₄³⁻ 的平均释放率分别为 11.9%、10.3%. Δortho-PO₄³⁻、ΔTP 均随污泥浓度的提高而增加, 如图 3 所示, 这与前期研究结果一致^[9]. 当能量输入为 108 kJ 时, 各样品的 Δortho-PO₄³⁻ 略有下降, 但 ΔTP 均明显高于 54 kJ 相应条件下各样品的水平, Δortho-PO₄³⁻ / ΔTP 值也因此由 54 kJ 下的 0.81 降至 0.39. Wong 等^[12] 将污泥样品分

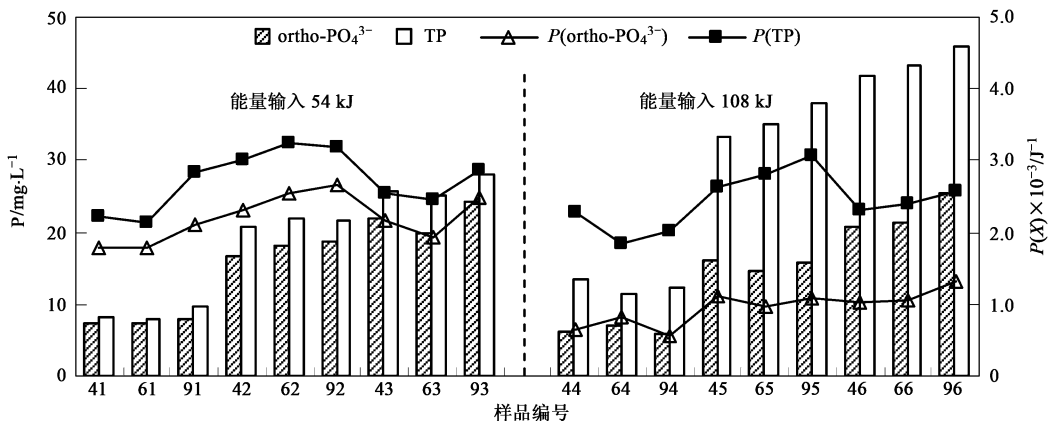


图3 不同微波输入能量下污泥中 ortho-PO₄³⁻、TP 的变化

Fig.3 Changes of ortho-PO₄³⁻, TP and their normalization parameters at two MEIs

别在 60℃、80℃和 100℃下连续处理 5 min, 发现上清液中正磷酸盐的含量依上述顺序递减, 这是因为在 80℃和 100℃下磷的释放以聚合磷酸盐为主. 而本研究中 54 kJ、108 kJ 微波能量输入下的最终温度约为 56℃和 90℃, 与 Wong 等^[12]的试验温度相近, 结果一致. 这表明, 在污泥浓度相同时, 54 kJ 的微波能量输入可获得较高的 $\Delta\text{ortho-PO}_4^{3-} / \Delta\text{TP}$, 较高的微波输入能量不利于 ortho-PO_4^{3-} 的释放, 却有助于释放污泥中的聚合磷酸盐或有机磷. 这对于磷的回收利用具有一定参考价值. 对于 $P(\text{TP})$ 而言, ΔTP 明显上升和输入能量增加的影响在计算中基本抵消, 使其与 54 kJ 下各样品的 $P(\text{TP})$ 基本保持在同一水平. 然而, 微波输入能量加倍, $\Delta\text{ortho-PO}_4^{3-}$ 略微减少却导致 $P(\text{ortho-PO}_4^{3-})$ 的平均值下降了约 56%.

为了在同一标准下比较微波处理污泥中碳、氮、磷的释放特性, 采用式(2)对三者的相应指标进行归一化处理. 全部指标的排序为: $P'(\text{TP}) > P'(\text{TN}) > P'(\text{ortho-PO}_4^{3-}) > P'(\text{TC}) > P'(\text{TOC}) > P'(\text{NH}_4^+-\text{N}) > P'(\text{IC})$, 如图 4 所示. 在碳、氮、磷 3 种元素中, 磷释放对微波能量的利用效率最高, $P'(\text{TP})$ 在 2 种微波输入能量条件下均高于其他指标, 但微波输入能量的增加却使 $P'(\text{ortho-PO}_4^{3-})$ 大幅降低(见表 3), 这对提高磷回收效率具有一定参考价值. $P'(\text{TN})$ 在 2 种微波输入能量下变化不大, 但 $P'(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 受输入能量变化影响显著. $P'(\text{TC})$ 、 $P'(\text{TOC})$ 在不同能量输入下也变化较小, 而 $P'(\text{IC})$ 在输入能量升高后, 明显减小, 为所有指标中最低, 且随污泥浓度、微波功率的增大而减小.

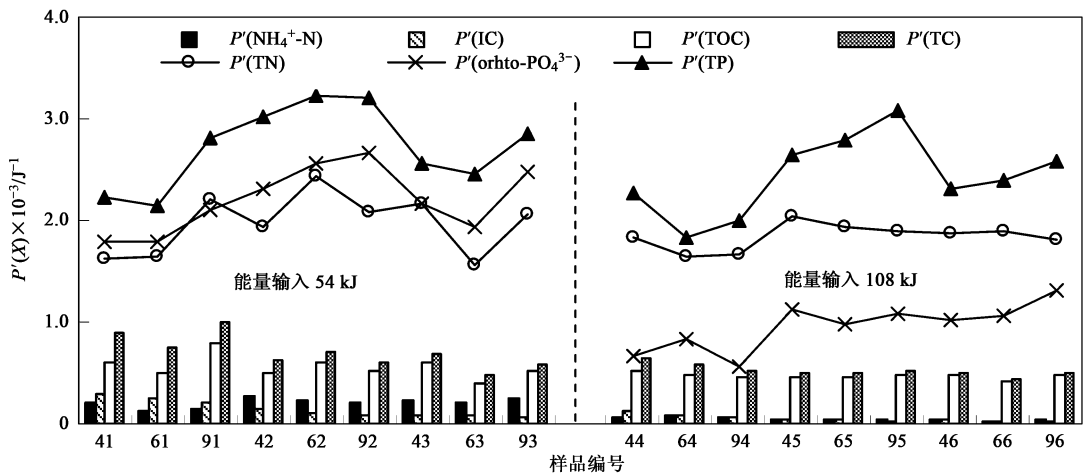


图 4 不同微波输入能量下污泥中碳、氮、磷释放情况的归一化比较

Fig. 4 Comparison of the normalization parameters at two MEIs

2.4 质量衡算

为检验试验误差, 选取 66 号样品对污泥中碳、氮、磷在微波处理前后的质量变化进行考察. 依照式(3)、式(4)对碳、氮、磷进行质量衡算, 并依下式计算质量衡算误差 a , $a = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$, 质量衡算结果见表 4.

表 4 基于 TC、TN、TP 的质量衡算

Table 4 Mass balances based on TC, TN or TP

项目	C/mg	N/mg	P/mg
处理前(m_1)	442.879	116.312	29.907
处理后(m_2)	471.555	102.240	29.293
质量误差(a)/%	-6.5	12.1	2.05

因为碳、氮在微波辐射处理污泥过程中有三相形式存在, 除了在液固两相之间转移外, 还存在气相部分的 CO_2 和 NH_3 逸散损失, 这导致基于液固两相

的碳、氮质量衡算误差较大. 而磷在微波辐射处理污泥过程以液固两相形式存在, 所以微波处理污泥前后磷的质量衡算误差在 3% 以内, 试验误差较小.

3 结论

(1) 较高的微波输入能量有利于提高 TC、TOC、TN、TP 的释放率, 但这些指标的能量利用效率却随着微波输入能量的提高而稍有下降.

(2) 在污泥浓度相同时, 提高微波输入能量无助于污泥中 ortho-PO_4^{3-} 的释放, 且同时降低了污泥中 IC、 NH_4^+-N 的表观释放量, 三者对应的平均 $P(X)$ 在微波输入能量提高 1 倍时分别降低了约 56%、67% 和 73%.

(3) 统计分析表明, 微波输入能量与 TOC、TC、IC、TN、 NH_4^+-N 及 TP 的释放显著相关, 污泥浓度对

TOC、TC、TN、 NH_4^+-N 、TP 及 ortho-PO_4^{3-} 的释放具有显著影响,而微波功率除了与 IC 表现出显著的负相关之外,与上述其他指标均无关。

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]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2002, **78**(3): 333-338.
- [2] 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]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2003, **2**(5): 369-381.
- [3] Saktaywin W, Tsuno H, Nagare H, *et al.* Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery [J]. *Water Research*, 2005, **39**(5): 902-910.
- [4] Liao P H, Wong W T, Lo K V. Release of phosphorus from sewage sludge using microwave technology [J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2005, **4**(1): 77-81.
- [5] Liao P H, Wong W T, Lo K V. Advanced oxidation process using hydrogen peroxide/microwave system for solubilization of phosphate [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A, Toxic/Hazardous Substances Environmental Engineering*, 2005, **40**(9): 1753-1761.
- [6] 程振敏, 魏源送, 刘俊新. 酸碱预处理对常压微波辐射作用下城市污水处理厂污泥磷释放的作用[J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 1110-1114.
- [7] G ney K, Weidener A, Krampe J. Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation [J]. *Water Research*, 2008, **42**(18): 4692-4698.
- [8] Adam C, Peplinski B, Michaelis M, *et al.* Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery [J]. *Waste Management*, 2009, **29**(3): 1122-1128.
- [9] 程振敏. 微波辐射技术应用于城市污水处理厂污泥磷回收的研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2008.
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 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.
- [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]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2006, **5**(6): 459-465.
- [13] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry* [M]. (15th Edition). New York: McGraw-Hill, 1998.