

加热与加酸对污泥释磷影响研究

项学敏^{*1,2}, 卫志强^{1,2}, 周集体^{1,2}, 王 刃³, 杨凤林^{1,2}

(1. 大连理工大学 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024;

3. 大连理工大学 化学学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 利用热和酸有助于微生物细胞破碎原理, 对含磷污泥在不同温度(60、70、80、90 ℃), 不同无机酸(H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3)以及两者共同作用下的释磷效果进行了比较研究. 结果表明, 随着加热时间延长和温度升高, 污泥释磷率提高, 90 ℃下加热 2 h, 总磷(T-P)释放率为 22.5%, 明显比 60 ℃下高. 在加酸条件下, 随着酸浓度提高, T-P 释放率提高. 在 10% HCl 反应条件下, 污泥磷释放效果最好, 释磷比率为 52.2%; 10% H_2SO_4 条件下, 释磷效果稍差, 释磷率为 46.0%; 10% HNO_3 与前者相比, 释磷效果最差, 释磷率为 39.6%. 加热和加酸条件下释磷效果的比较结果表明, 加酸比加热更有利于 T-P 释放. 在热和酸联合作用下, 污泥 T-P 释放效果更好. 在 90 ℃+2% HCl 条件下经 2 h 后, T-P 释放率达到 96.3%. 显微镜观察显示仅仅加热对含磷污泥中微生物的细胞形态破坏得不彻底, 但通过加热和加酸联合作用和反应后, 微生物细胞被完全破碎.

关键词: 污泥释磷; 磷回收; 加热; 酸化

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A

0 引言

磷是生命活动的必需元素之一, 在能量传递、储存以及氨基酸、蛋白质合成过程中起着关键作用. 但是, 自然界中的磷一般从陆地流向海洋(单向), 难以形成循环, 是一种不可再生和难以取代的资源.

随着工业的不断发展和人们生活水平的逐步提高, 大量的磷源随各种污水被排入江河和湖泊中, 造成水体富营养化现象. 另一方面, 生产和生活对磷的需求也日益增加. 当前, 全球每年磷产品供应量已经达到 $2\ 600 \times 10^4$ t (以 P_2O_5 计), 全球每年磷矿石的消耗约 1.6×10^8 t. 如果按照当前的消费速度和技术条件, 全世界磷矿储量只能维持 100 a 左右^[1,2]. 因此, 磷回收具有一定的经济和社会意义. 本研究目的在于探讨如何将污水中的磷资源进行回收, 在解决污染问题的同时实现

废弃物资源化.

目前污水处理厂广泛采用生物除磷工艺, 主要利用聚磷菌对磷的高效吸收作用, 由此便产生了大量富磷的剩余污泥. 若能将富磷污泥中的磷进行资源回收和利用, 将有利于缓解当前自然界磷矿过度消耗和将来磷资源匮乏的情况, 并可适当解决剩余污泥处置的问题^[3].

对于污泥在热、酸性或碱性条件下的释磷研究已有报道, 但基本上限于考察单一条件下的释磷, 效果不够理想^[3~7]. 本研究在前人研究基础上, 就单独加热、单独加酸及二者联合作用对污泥释磷效果和细胞形态的影响进行深入研究, 以期对污泥磷回收和污泥处置提供有用资料.

1 材料与方法

1.1 材 料

实验所用污泥为大连市某污水处理厂好氧曝

气池和污泥回流池混合的含磷污泥. 污泥经离心处理之后, 放置于 4 ℃ 冰箱中备用. 测得离心后的污泥含水率为 90. 15%, 污泥总磷含量为 2. 24 mg/g(干质量).

所用的化学试剂过硫酸钾、钼酸铵、盐酸、硫酸和硝酸等皆为 AR 级.

1.2 仪 器

本文采用仪器为 Avanti J-30I Beckman Counter 离心机、VIS-7200 可见分光光度计、DKB-501A 恒温水浴、BS202 中级生物显微镜.

1.3 实验方法

取离心后的污泥 0. 4 g 于 10 mL 离心管, 加入去离子水 4 mL, 振荡摇匀后置于水浴锅, 分别在 60、70、80 和 90 ℃ 下, 加热 0. 5、1. 0、1. 5、2. 0 h 取出, 经离心后, 上清液中正磷酸盐(P_i)及总磷(T-P)浓度测定结果见图 1.

另取污泥 0. 4 g 于 10 mL 离心管中, 分别加入 2%、4%、6%、8% 和 10% 的 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 4 mL, 振荡摇匀 2. 0 h 后经离心, 上清液中 P_i 及 T-P 浓度测定结果见图 2.

根据以上实验结果, 在加入 2% 的 HCl 条件下, 在不同温度下(50、60、70、80、90 ℃), 分别加热不同时间(0. 5、1. 0、1. 5、2. 0、2. 5、3. 0 h), 经离心后, 上清液中 P_i 及 T-P 浓度测定结果见图 3.

1.4 磷的测定方法和污泥磷释放率的计算

溶液 P_i 及 T-P 含量的测定皆采用国家标准方法中的钼酸铵分光光度计法^[8].

污泥中 T-P 含量的测定采用先高温高压过硫酸钾消解污泥再测定水溶液中磷的方法^[9].

污泥 T-P 释放率 = $\frac{\text{污泥消解后上清液 T-P 总量}}{\text{原污泥中 T-P 总量}} \times 100\%$

2 结果与讨论

2.1 加热对污泥释磷效果的影响

图 1 显示了加热温度和时间对污泥释磷效果的影响, 加热对含磷污泥释磷有一定的促进作用. 加热前 0. 5 h, 污泥上清液中 P_i 和 T-P 浓度升高较快; 加热 0. 5 h 之后, 污泥上清液 P_i 和 T-P 浓度增加缓慢. 经不同温度(60、70、80、90 ℃)加热污泥 2. 0 h 后, 污泥上清液中 P_i 浓度无明显差别, 介于 36. 0~39. 0 mg/L(以 P 计, 下同), 表明经过足够的加热时间之后, 加热温度对污泥 P_i 释放没有明显影响. 但加热温度对于 T-P 释放的影响较为明显, 加热 2. 0 h 后, 高温条件下(80 和 90 ℃)T-P 浓度达 50. 0 mg/L(以 P 计, 下同), 比低温条件(60 和 70 ℃)时 T-P 浓度提高了 12. 0 mg/L. 分析以上实验结果可知, 上清液中的磷以 P_i 为主, 占 T-P 的 60%~80%.

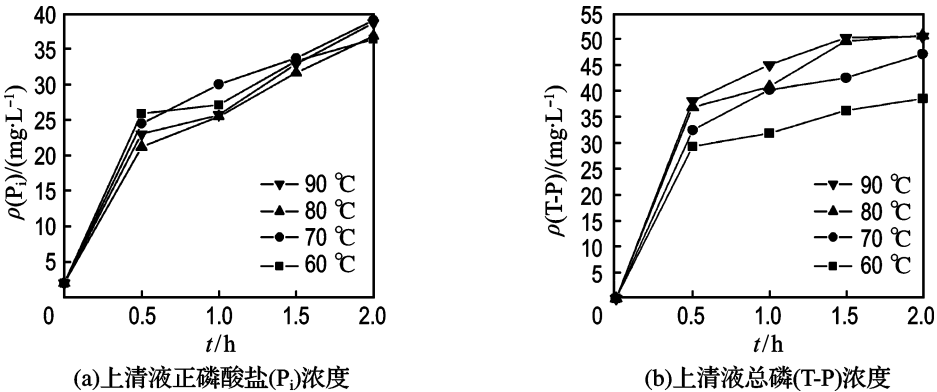


图 1 加热温度和时间对污泥 P_i 及 T-P 释放的影响

Fig. 1 Effects of heating temperatures and time on sludge P_i and T-P release

2.2 加酸对污泥释磷效果的影响

图 2 显示了不同无机酸及其质量分数对污泥释磷效果的影响, 不同无机酸对污泥释磷均有促进作用. 作用 2. 0 h 后, 对污泥 P_i 和 T-P 释放促

进作用大小依次为 $HCl > H_2SO_4 > HNO_3$. 在 10% 酸的条件下, 经 HCl 、 H_2SO_4 和 HNO_3 酸化的污泥上清液中 P_i 浓度分别为 83. 7、80. 6 和 78. 2 mg/L; T-P 浓度分别为 116. 9、102. 9 和

88.6 mg/L. 同一种无机酸酸化污泥时,污泥释磷效果随着酸浓度的提高明显增强.

10% HCl 条件下的释磷效果最好,比 2% HCl 下的 P_i 浓度(76.5 mg/L)提高了 9.5%,而比 T-P 浓度(81.7 mg/L)则提高了 43.2%,表明 HCl 浓度更加影响 T-P 的释放.

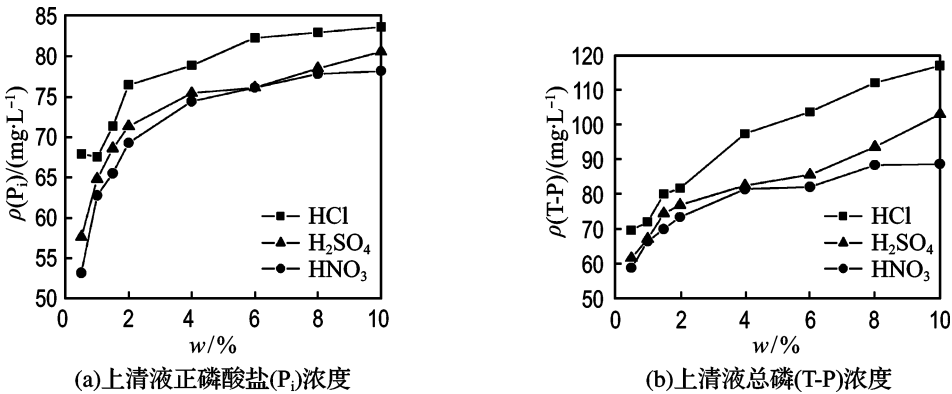


图 2 不同无机酸及其质量分数对污泥 P_i 及 T-P 释放的影响

Fig. 2 Effects of different inorganic acids and their mass fraction on sludge P_i and T-P release

2.3 热和酸联合作用对污泥释磷效果的影响

图 3 显示了热和酸联合作用对污泥释磷效果的影响,含磷污泥经过热和酸共同作用后, P_i 和 T-P 释放效果更好. 其中经 50 °C +2% HCl 作用 2.0 h 后,上清液 P_i 浓度达 81.3 mg/L,T-P 浓度为 125.7 mg/L;而在 90 °C +2% HCl 条件作用 2.0 h 后,上清液中 P_i 浓度为 167.2 mg/L,T-P 浓度提高到 215.7 mg/L,计算得到污泥 T-P 释放率达 96.3%. 在上述条件下延长加热时间至 3.0 h, P_i 和 T-P 的浓度变化不大. 由图 1、2 和 3 结果比较可知,热和酸联合作用对污泥的释磷有

更好的促进作用,不仅增加了释磷总量,还提高了释磷速度. 90 °C +2% HCl 条件下,0.5 h 污泥上清液的 T-P 浓度达 184.8 mg/L,比 90 °C 或 10% HCl 单独处理污泥 2.0 h 后的污泥上清液的 T-P 浓度分别提高了 266.2%和 58.1%.

由上述实验结果推断,酸对聚磷菌细胞的破碎效果大于热,而加热和加酸的共同作用对聚磷菌细胞结构的破坏程度远大于单独作用时的破坏程度. 因此,若要促进含磷污泥的磷释放过程,在热消解的同时,添加少量低浓度的无机酸,尤其是 HCl,释磷效果会有明显提高.

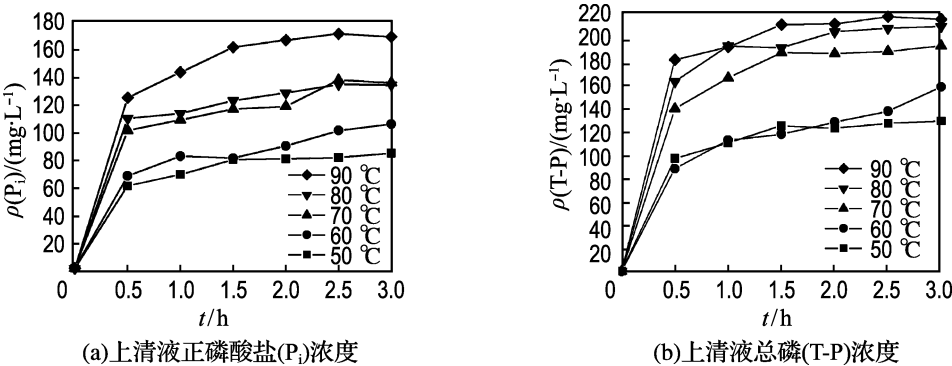


图 3 2% HCl 条件下,加热温度和时间对污泥 P_i 和 T-P 释放的影响

Fig. 3 Effects of heating temperatures and time on sludge P_i and T-P release under 2% HCl condition

2.4 污泥消解前后的微生物形态显微镜观察和比较

生物法除磷工艺是利用污泥在厌氧/好氧交替运行条件下,通过释磷/吸磷过程来实现的^[10].在这过程中,聚磷菌起着关键作用.一般认为,在厌氧条件下,聚磷菌生长受到抑制,因而为了自身生长便释放出其细胞中的聚磷酸盐,并以溶解性的磷酸盐形式释放至溶液中,此时表现为磷的释放,即磷酸盐由微生物体向废水中的转移.当聚磷菌进入好氧环境后,活力得到充分恢复,大量吸收溶解态的正磷酸盐,在细胞内合成多聚磷酸盐(如三偏磷酸盐、四偏磷酸盐)并加以积累,这种对磷的积累作用大大超过微生物正常生长所需的磷量,这一阶段表现为磷的吸收,即磷酸盐由废水向菌体内的转移^[11,12].因此,研究加热和加酸对污泥释磷的影响,实际上就是研究它们对污泥中聚磷菌释磷的影响.

多数研究和报道表明,加热和加酸可破坏微生物胞壁结构和完整性.经 50~55 ℃加热可以破坏大肠杆菌的细胞外膜,导致膜间蛋白脱离细胞^[13,14].经 90 ℃持续加热 10 min 后,胞内蛋白可从细胞内释放出来^[15].加酸可以破碎法夫酵母的细胞壁,有利于提取胞内虾青素^[16].更多的研究者利用加热和加酸共同作用来破碎细胞,结果表明热酸法能更有效地破碎细胞,且操作简便、省时,成本较低廉^[17~20].

为进一步探究前面提出的推断,分别取未加

热污泥上清液(图 4(a))、加热后污泥上清液(图 4(b))、加酸后污泥上清液(图 4(c))、加盐酸并加热后的污泥上清液(图 4(d))于载玻片上,在 1 000 倍的显微镜下观察细胞完整性.由图 4 可看出:无论加热之前(图 4(a))或加热之后(图 4(b))都有大量完整形态的微生物细胞(实线圆圈标示).说明单独加热没有完全破坏微生物细胞,而是胞外聚合物(EPS)中的磷释放了出来. EPS 是污泥的一个重要组成部分,围绕在细胞外壁,为细胞创造了一个微生物环境,在聚磷菌降解有机磷时起着重要的生物吸附作用^[21~23].有研究结果表明,聚磷菌吸收了污泥中 82% 的磷,剩下的磷聚集在 EPS 中^[24].加热时, EPS 便与细胞分离且分解,使其中的磷释放出来,溶液中磷浓度稍微提高.在加酸(图 4(c))以及加酸并加热条件下(图 4(d)),盐酸对细胞壁中的多糖和蛋白质的水解作用,改变了它们的空间结构,使细胞壁结构由紧密变得疏松,胞壁结构被破坏,因此造成细胞破碎,磷浓度较在单独加热条件下有一定提高.若在加酸同时进行加热处理,便会造成细胞膨胀并加速水解,导致细胞更加容易破碎和细胞内含物外泄释放^[20],因此在显微镜下观察到大量的细胞碎片及胞内颗粒物(虚线圆圈标示),几乎看不到完整的细胞外形.说明酸化和加热条件下细胞破碎更加彻底,胞内含磷物质溶出并分解,因而较单独加热和单独加酸溶液中磷浓度有了很大提高.

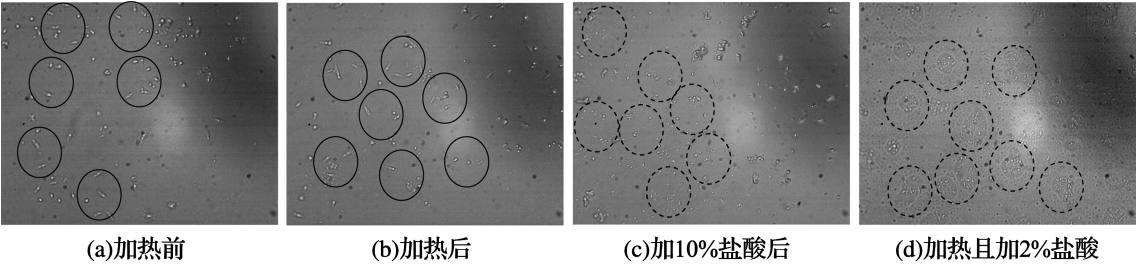


图 4 污泥中微生物细胞形态的显微镜观察

Fig. 4 Morphology of microorganisms in sludge by microscopical observation

3 结 论

(1)加热可以促进污泥释磷.延长加热时间(0~2.0 h)和升高温度(60~90 ℃),污泥释磷率提高.

(2)污泥酸化对污泥释磷有促进作用,其作用的强弱顺序依次为 $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$.

(3)加热和酸化联合作用下,污泥释磷效果比单一条件下有明显提高.

(4)经显微镜观察发现,单独加酸比单独加热更容易破坏聚磷菌细胞,且加热和加酸的共同作用对聚磷菌细胞的破坏程度远大于单一因子作用。

参考文献：

[1] 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

[2] 胡山鹰. 磷资源产业循环经济[M]. 北京:新华出版社, 2006

[3] XUE T, HUANG X. Releasing characteristics of phosphorus and other substances during thermal treatment of excess sludge [J]. **Journal of Environmental Sciences**, 2007, **19**(10):1153-1158

[4] 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 Science and Engineering**, 2003, **2**(5):369-381

[5] 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

[6] SMITH G, GÖRANSSON J. Generation of an effective internal carbon source for denitrification through thermal hydrolysis of pre-precipitated sludge [J]. **Water Science and Technology**, 1992, **25**(4/5): 211-218

[7] MAVINIC D S, KNEZEVIC Z, ANDERSON B C, *et al.* Fate of nutrients during anaerobic codigestion of sludges from a biological phosphorus removal process [J]. **Environmental Technology**, 1995, **16**(12):1165-1173

[8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2002

[9] 陈国梅. 钼酸铵分光光度法测定城市污泥中的总磷

[J]. 中国给水排水, 2006, **22**(2):85-86

[10] LEVIN G V, ELSTER B. Recent phostrip® process results in U. S. A. and Europe [J]. **Water Science and Technology**, 1985, **17**:283-284

[11] VAN LOOSDRECHT M C M, HOOIJMANS C M, BRDJANOVIC D, *et al.* Biological phosphate removal processes [J]. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 1997, **48**(3):289-296

[12] 高宇. SBR 生物除磷的研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2005, **22**(1):20-48

[13] NORIAKI K, TETSUAKI T, RYUJI H, *et al.* Heat-induced blebbing and vesiculation of the outer membrane of *Escherichia coli* [J]. **Journal of Bacteriology**, 1982, **151**(3):1523-1531

[14] TSUCHIDO T, KATSUI N, TAKEUCHI A, *et al.* Destruction of the outer membrane permeability barrier of *Escherichia coli* by heat treatment [J]. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 1985, **50**(2):298-303

[15] WATSON J S, CUMMING R H, STREET G, *et al.* Release of intracellular protein by thermolysis [M] // **Separations for Biotechnology**. London: Springer, 1987

[16] 倪辉,何国庆,吴光斌,等. 酸法破壁条件对法夫酵母虾青素提取效果的影响[J]. 农业工程学报, 2005, **21**(3):175-180

[17] 钟石,蔡守平,胡丰林,等. 4 种破碎方法对古尼虫草内含物提取的初步研究[J]. 安徽农业大学学报, 2005, **32**(1):81-86

[18] 卢宝驹,肖安风,李利君,等. 高温湿热酸法破壁提取法夫酵母胞内虾青素[J]. 生物工程学报, 2008, **24**(7):1285-1292

[19] 张素青,考桂兰,魏波,等. 酸-热处理法破碎酵母细胞的研究[J]. 内蒙古农业大学学报, 2008, **29**: 15-18

[20] 单振秀,江澜,王宜林. 富硒酵母细胞壁破碎方法的比较——细胞自溶法和酸-热破碎法[J]. 西南农业大学学报, 2001, **23**(4):365-367

[21] 孔旺盛,刘 燕. 生物污泥对染料的吸附及胞外聚合物的作用[J]. 环境科学, 2007, **28**(12):2716-2721

[22] SHENG G P, ZHANG M L, YU H Q. Characterization of adsorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) extracted from sludge [J]. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 2008, **62**(1):83-90

[23] 刘亚男,于水利,赵冰洁,等. 胞外聚合物对生物除磷效果影响研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2005, **37**(5):623-625

[24] 周 健,栗静静,龙腾锐,等. 胞外聚合物 EPS 在废水生物除磷中的作用[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(9):1758-1762

Study of phosphorus release from sludge under heating and acidification

XIANG Xue-min^{*1,2}, WEI Zhi-qiang^{1,2}, ZHOU Ji-ti^{1,2}, WANG Ren³, YANG Feng-lin^{1,2}

- (1.Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
3. School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Based on the principle of which heating and acidification can destroy microorganism cells, the phosphorus release from the phosphoric sludge under the conditions of different temperatures (60, 70, 80 and 90 ℃), different inorganic acids (H₂SO₄, HCl and HNO₃), and the combined action of heating and acidification was studied. Experimental results show that the T-P release from sludge is enhanced with the time extension and the temperature increase; heating for 2 h at 90 ℃, the T-P release reaches 22.5%, which is higher than that at 60 ℃. Under the conditions of acidification, sludge T-P release also increases with the increasing of acid concentration. Under 10% HCl, the sludge has the best consequence and T-P release rate reaches 52.2%; 10% H₂SO₄ takes the second place and reaches 46.0%; 10% HNO₃ merely reaches 39.6%. Compared with the results of heating treatments, sludge T-P release has marked improvement by acidification. Under the combined action of heating and acidification, T-P release overtakes the results under other conditions. Under 90 ℃ with addition of 2% HCl for 2 h, 96.3% of T-P release rate is reached. Observed with microscope, it is found that the microorganism cell is not destroyed in heating condition, while the microorganism cells are all broken up with combined action of heating and acidification.

Key words: sludge phosphorus releasing; phosphorus recovery; heating; acidification