



白酒废水污泥制包膜缓释肥配方筛选及其缓释效果评价

王梓琪¹, 吴永贵^{1, 2, 3, ✉}, 鲁鸿霈¹, 彭小裕¹, 薛蓉杰¹, 李夏琳¹, 梁婉⁴, 马幸⁴

1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省劣境生态修复技术工程研究中心, 贵阳 550025; 3. 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵阳 550025; 4. 上海国惠环境科技股份有限公司, 上海 201100

摘 要 白酒废水处理过程中产生的大量污泥(即白酒废水污泥)不仅重金属含量相对较低,而且其中富含氮、磷、钾等植物营养成分及腐殖酸等有机质而具有突出的农用潜力,但因其养分释放过于迅速,容易对周围造成二次污染。为此,利用造粒包膜工艺将白酒废水污泥制作成缓释肥,分析未处理污泥(CK₁)、造粒后未包膜的污泥(CK₂)以及造粒后分别用海藻酸钙水凝胶(SA)、聚乙烯醇(PVA)和松香甘油酯(EG)包膜的污泥的养分释放规律,用傅里叶变换红外光谱探究不同材质的包膜剂对污泥性质的影响,并用 Logistic、Gompertz 和 Richards 模型进行总氮、总磷、总钾养分累积浸出曲线拟合。研究结果表明,在不同类型包膜材料中 PVA 对污泥中官能团的改变影响最小,SA 则显著提高了污泥中的羟基含量,EG 则主要增加了污泥中的酯基含量;造粒后不同包膜材料均降低了污泥的养分释放速率,其中 SA 对污泥养分的控释效果最好,在第 42 d 污泥的总氮、总磷和总钾的累积浸出量均为实验组中最低。不同类型模型拟合效果表明:3 种模型对污泥的养分释放拟合效果俱佳,其中 Logistic 模型拟合度最高。该研究表明,造粒包膜技术可较好地降低白酒废水污泥的养分释放速率,同时造粒包膜后污泥的养分释放符合 Logistic 模型,并且通过模型得知 SA 对污泥的养分控释效果最好,其氮磷钾 3 种元素最大释放量和增长速度均为这 5 组实验组中最低,并且 Logistic 模型参数 p 值均为 5 组中最高。

关键词 白酒废水污泥;造粒;缓释肥;包膜;养分释放;Logistic 模型

以白酒产业为代表的酿造业是我国的传统产业,在中国已有三千多年的发展历史,对我国国民经济建设和发展起着举足轻重的作用。白酒废水污泥是处理白酒废水过程中产生的副产物,据统计,每生产 1 t 65°白酒,约耗水 60 t,产生废水 48 t,产生污泥约废水产量的 3%^[1-2]。白酒酿造的原料以农作物粮食为主,其产生的废水污泥基本呈中性,污泥有机质含量较高,养分含量丰富,同时重金属等有毒物质的量极低,资源化利用的可行性较高^[3]。某酱香型白酒企业产生的废水污泥中有机质含量可高达 86.2%,含量远高于我国城市污泥^[4]。然而,由于白酒废水污泥具有有机质含量高、含水量大的特点,长时间暴露于空气中,极易发生腐烂分解,并伴随恶臭气味和滋生大量病原体^[5]。此外,污泥中含有过量盐分,若短时间内大量污泥施用于土壤,会导致土壤盐分快速增加,土壤溶液渗透势迅速上升,最终导致植物难以从土壤中吸取水分和养分而凋亡^[6]。目前,对于白酒酿造污泥的资源化利用研究主要集中在堆肥化研究方面^[2]。王远桃等^[7]研究了酱香型白酒废水污泥的特点及资源化可行性,发现此污泥符合园林绿化、土地改良、水泥熟料生产用泥方面的泥质要求;李文洪^[8]结合某酿酒废水污泥的特征和污泥处置原则,筛选出适合该酿酒废水污泥资源化利用途径为生产有机复合肥;NANSUBUGA 等^[9]用牛粪和啤酒厂污泥,研究中温条件下不同比例的牛粪和啤酒厂污泥对沼气产量的影响;有研究者利用白酒废水中含有的大量有机碳,通过物理、化学或物理化学对其活化后获

收稿日期: 2024-05-18; 录用日期: 2024-07-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(52160015); 中央引导地方资金项目(黔科中引地[2022]4022); 贵州省高层次创新人才培养计划项目(黔科合平台人才[2020]6002-2); 贵州省发改委省级高新技术产业化示范工程项目(黔发改高技[2020]896号); 国惠集团-贵州大学技术研发项目(惠[2018]0801)

第一作者: 王梓琪(1998—), 女, 硕士研究生, 2274976576@qq.com **✉通信作者:** 吴永贵(1972—), 男, 博士, 教授, ygwu72@126.com

得高活性、高吸附性的污泥源吸附剂^[10-11]。多项研究表明，酿酒废水污泥的有机质及养分含量高，且其中含有的吸附性物质可进一步降低土壤污染，可对土壤的养分含量及结构进行改良。

基于白酒废水污泥高养分低污染的特点，完全可以在控制其养分释出后作为高效优质的土壤改良剂或生态修复基质，在消纳污泥的同时达到废物资源化利用的目的。然而，目前对于白酒废水污泥的资源化处置相对研究较少，对其的处置方式主要以与当地其他固废一同用于填埋、焚烧、堆肥等，未针对其特性进行资源化处置。随着农业科学技术进步，化肥、农药等现代农业生产要素的投入对粮食生产能力提升的作用日益显著。但受化肥施肥量及施用方式不合理等影响，化肥使用效率不高及带来的地力下降、环境恶化等问题日益显著^[12-13]。缓释肥具有养分释放与作物吸收同步，施入土壤后转变为植物有效养分的速率比普通肥料慢，有明显减少追肥次数和节肥省工等特点^[14-16]。缓释包膜材料主要分为硫基涂层材料、聚合物基涂层材料、高吸水性/保水涂层材料和生物复合涂层材料^[17-18]。其中海藻酸钙水凝胶 (SA)、聚乙烯醇 (PVA) 和松香甘油酯 (EG) 使用尤为广泛^[19-20]。SA 作为天然来源的生物材料，具有良好的生物相容性，被广泛用于化学和生物化合物的包封，不少研究将其作为微囊保存微生物，并用于发酵或生物过滤器的填料^[21-22]。PVA 是一种人工合成材料，含有丰富的亲水官能团，如羟基、羧基和酰胺基，亲水性较高，常用于缓释肥包膜材料^[23]。EG 由松香、甘油和催化剂在高温高压的条件下发生酯化反应形成，施卫省等^[24]将其作为包膜材料控制尿素在土壤中的释放速率，证明此材料可有阶段地释放养分，可作为缓释肥的包膜材料。若将低污染高营养的白酒废水污泥资源化与缓释肥的制备进行结合，以白酒废水污泥为基质，经过造粒包膜工艺制备缓释肥，一方面可以提高白酒废水污泥的资源化利用率，实现废物合理利用，另一方面可降低化肥的施用量，减少种植成本并降低化肥过量施用带来的环境污染。造粒可通过压缩污泥体积，减少污泥孔隙和含水率，使污泥从体积大、含水率高、质地松散的状态转化为体积小、含水率低、质地致密的状态^[25-26]。质地致密的污泥中往往呈现一种厌氧环境，研究表明，污泥在厌氧环境下会累积氨氮，氨氮浓度过高时会抑制微生物的活性，致使有机质的降解速率下降^[27-29]，污泥在厌氧环境下发生的厌氧消化反应会产生对微生物有毒的挥发性脂肪酸，对病原体有一定的灭活效果^[30-32]。此外，包膜能减缓养分释出，以与植物生长速度相似的释放速度对植物提供养分，并减少因挥发或淋溶造成的养分损失，提高肥料利用率^[33-34]。

我国的污泥产量日益增加，与此同时我国的土壤退化问题日益严重，利用污泥制备缓释肥可以修复土壤结构，提升土壤肥力，促进植物生长，改善土壤生态环境，不仅减少了污泥处理的成本，还能够创造经济效益^[35-36]。本研究以中国白酒核心产区的贵州省仁怀市某酱香型白酒酿酒厂的白酒废水污泥作为缓释肥基质，分析未处理污泥 (CK₁)、造粒后未包膜的污泥 (CK₂) 以及造粒后分别用 3 种不同来源的包膜材料即 SA、PVA 和 EG 包膜后对其进行养分缓释效果评价，在此基础上用傅里叶变换红外光谱对其进行表征探究不同材质的包膜剂对污泥性质的影响，并用浸泡法测试污泥包膜前后的养分缓释规律，再用 Logistic、Gompertz 和 Richards 模型进行总氮、总磷、总钾养分累积浸出曲线拟合，探究其释放动力学，以期白酒废水污泥的资源化、缓释肥制备材料的选择提供新思路和新途径。

1 材料与方法

1.1 实验材料及制备

白酒废水污泥取自贵州省仁怀市某酱香型白酒酿酒厂中污水处理厂，其理化性质见表 1。

在阴凉通风处将白酒废水污泥的含水量晾干至 50%~60%，将其制作成大小均匀的污泥颗粒后，在烘箱中 60 ℃ 烘干至恒重，保证其不易散开且不易互相粘连。用不同的包膜剂对污泥进行包膜，将污泥颗粒分为 4×3 组，分别做以下处理：1) 配置 10% 海藻酸钠溶液和 5% 氯化钙溶液，先将污泥颗粒放入 10% 海藻酸钠溶液中，再将其放入 5% 氯化钙溶液中，稳定 2 min 后取出晾干，设为 SA；2) 将污泥颗粒放入配置好的 8% PVA 溶液中，均匀裹上 PVA 后晾干，设为 PVA；3) 将

表 1 白酒废水污泥理化性质
Table 1 physical and chemical properties of liquor wastewater sludge

参数	数值	参数	数值
pH	8.03±0.10	As/(mg·kg ⁻¹)	6.29±0.65
Ec/(mS·cm ⁻¹)	665.77±11.37	Cd/(mg·kg ⁻¹)	0.26±0.06
含水率/%	82.3±2.5	Cr/(mg·kg ⁻¹)	40.17±2.33
碱解氮/(mg·kg ⁻¹)	281.13±23.36	Cu/(mg·kg ⁻¹)	30.43±3.21
有效磷/(mg·kg ⁻¹)	178.63±17.48	Pb/(mg·kg ⁻¹)	4.47±5.86
速效钾/(mg·kg ⁻¹)	370.81±76.52	Zn/(mg·kg ⁻¹)	230.51±19.68
有机质/(g·kg ⁻¹)	651.93±31.84	Fe/(mg·kg ⁻¹)	182 95.41±51.45

松香甘油酯加热至融化,将污泥颗粒放入至每颗均匀裹上松香甘油酯后取出冷却晾干,设为 EG; 4) 无处理,设为对照组 (CK₂); 5) 将没有造粒并自然风干的污泥设为对照组 (CK₁)。SA、PVA 和 EG 组的包膜过程如图 1 所示。

缓释肥制作完成后,放在阴凉通风处晾干备用。

1.2 实验方案及操作步骤

分别将 SA、PVA、EG、CK₁、CK₂ 组的缓释

肥各 5 g 装入 200 目尼龙网袋中密封,将尼龙网袋置于 250 mL 塑料瓶中,加入 200 mL 蒸馏水,密封后放入恒温培养箱内在 25 ℃ 下培养,设 3 个平行,以等量污泥为对照,于 1、2、3、4、5、6、7、10、14、21、28、35 和 42 d 分次取样测定,每次取样时,将浸提液全部取出后加入 200 mL 蒸馏水继续培养。每次将浸提液取出后,将浸提液分为 2 份,一份测定 pH、电导率 (EC),另一份用于测定 TOC 含量、总氮、总磷和总钾。所有浸提液均在取样后立即测量。

1.3 测试方法

使用 KBr 压片法制备样品 (包膜污泥取表面与包膜剂结合的部分),采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 对包膜前后的白酒废水污泥中有机成分进行分析;电极法测定渗滤液的 pH 和电导率 (EC);用 TOC 测定仪 (TOC-2000) 测定 TOC;用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮;用钼酸铵分光光度法测定总磷;用火焰原子吸收分光光度法测定总钾。

1.4 养分累积浸出量曲线方程拟合

本研究采用生长曲线 Logistic 方程、Gompertz 方程和 Richards 方程对污泥制缓释肥的养分累积浸出量进行拟合。

1) Logistic 模型为 S 形生长曲线模型,其方程式如 (1) 所示。

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} + A_2 \quad (1)$$

式中: y 为 x 时间养分累积释放量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; A_1 为养分基础释放量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; A_2 为最大养分累积释放量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; x_0 为拐点时间, d; p 为参数,取值范围为 0~1,其值越接近 1,养分释放速率越低。

2) Gompertz 模型为最常用的饱和水平约束模型,其方程式如 (2) 所示。

$$y = ae^{-e^{-k(x-x_0)}} \quad (2)$$

式中: y 为 x 时间养分累积释放量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; a 为最大养分累积释放量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; x_0 为拐点时间, d; k 为参数,其值越大,养分释放速率越快。

3) Richards 模型广泛应用于扩散研究,其方程式如 (3) 所示。

$$y = a[1 + (d-1)e^{-k(x-x_0)}]^{-\frac{1}{d}} \quad (3)$$

式中: y 为 x 时间养分累积释放量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; a 为最大养分累积释放量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; x_0 为拐点时间, d; d 和 k 为参数,其中 $d > 1$, $k > 0$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同包膜材料对污泥制缓释肥红外特征的影响

为探究海藻酸钙水凝胶 (SA)、聚乙烯醇 (PVA) 和松香甘油酯 (EG) 3 种不同包膜材料对污泥性质的影响,采用 FT-IR 为包膜前后的污泥进行表征,取样自污泥包膜前后的表面部分,结果由图 2 所示。白酒废水污泥共有 6 个明显的特征峰,分别在 3 425、2 946、1 646、1 411、1 055 和 555 cm^{-1} 处。3 425 cm^{-1} 处对应的特征峰为 -OH (酚、醇和羧基) 和 N-H (酰胺和胺),其余 3 组均在此处附近有相同对应官能团的特征峰,其中 SA 组强度最高,说明海藻酸钙增加了污泥的羟基数量^[37]。2 946 cm^{-1} 处对应的特征峰为脂肪族官

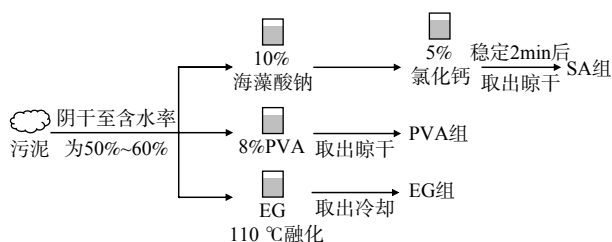


图 1 污泥包膜流程图

Fig. 1 Sludge coating flow chart

能团甲基 ($-\text{CH}_3$)、亚甲基 ($-\text{CH}_2$)，其中 CK_1 和 PVA 组的特征峰强度较弱，而 EG 组的特征峰强度较大，这是因为 EG 组的脂肪族官能团数量较多，并且在 1710 cm^{-1} 处只有 EG 组出现了对应酯基中的羰基的特征峰也说明了这一点^[38]；而 SA 组没有此特征峰，可能是由于海藻酸钠与氯化钙以物理交联的方式，利用氢键、微晶区以及缠结点等物理结合方式形成了“egg-box”结构，限制了脂肪族官能团甲基 ($-\text{CH}_3$)、亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 的对称与不对称伸缩振动^[39-41]。 1646 cm^{-1} 处的特征峰是由于 $\text{C}=\text{O}$ 的不对称振动拉伸产生的，SA 和 PVA 组均在此处附近有相同对应官能团的特征峰^[42]。 1411 cm^{-1} 处的特征峰是由于烷烃 C-H 面内弯曲振动产生的，其余 3 组均在此处附近有相同对应官能团的特征峰，说明此官能团较稳定，不易与包膜材料发生反应^[43]。 1055 cm^{-1} 处的特征峰对应酯、醇、酚或醚的 C-O 键的拉伸振动，只有 PVA 组具有相同对应的特征峰，可能是污泥中的物质与海藻酸钙水凝胶和松香甘油酯发生了络合反应，使对应峰发生偏移^[44-46]。污泥在被聚乙烯醇包膜后，其红外光谱变化最小，说明聚乙烯醇对污泥性质的影响最小，而松香甘油酯的红外光谱变化较大，是因为松香甘油酯自身的酯基较多， 1710 cm^{-1} 和 1223 cm^{-1} 均为它的特征峰^[47]。

2.2 污泥制缓释肥对浸提液 pH 和 EC 的影响

不同处理的污泥的浸提后纯水的 pH 变化如图 3(a) 所示。在浸泡初期，由于污泥中易降解成分的水解和酸化，5 组实验组的纯水 pH 均下降，其中没有经过处理的污泥其浸提液的 pH 下降速率最快，而包膜后的污泥下降速率减缓，说明包膜材料能够控制污泥中易降解成分的释放^[48]。随着有机酸被逐渐消耗，浸提液的 pH 会上升，但污泥中还存在有机物降解较缓慢，因此浸提液的 pH 会产生波动，随后回到 6.9 左右，且由于造粒后的污泥孔隙小，污泥中易发生厌氧消化并积累氨氮，因此经过造粒的污泥 pH 会略高于没经过处理的污泥^[49]。SA 组的 pH 值波动范围最小，说明包裹于海藻酸钙水凝胶中的污泥易降解成分和氨氮的释放速率均低于其他实验组，缓释效果最佳。不同处理的污泥的浸提后纯水的 EC 变化如图 3(b) 所示，第 1 d 经过包膜处理的污泥 EC 值远低于 CK_1 和 CK_2 组，且呈上升趋势，2~14 d 各处理组的 EC 值几乎一致，并且都随着浸提次数的增加逐渐降低，并都在 7 d 达到最低值 ($66.29\sim 77.82\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间)，这是因为污泥中可溶性盐不断溶出，并且含量在逐渐降低。在第 10 d，由于取样时间间隔变长，5 个处理组浸提液的 EC 均回升。在实

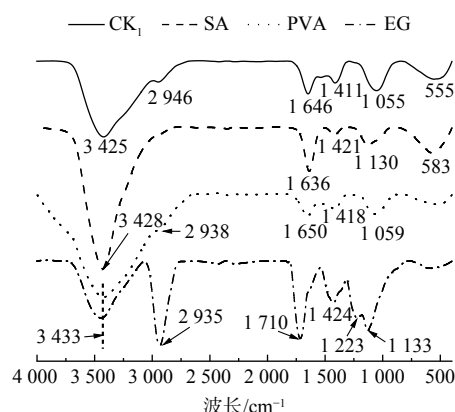
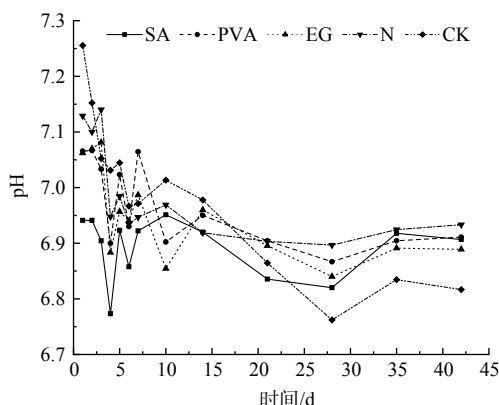
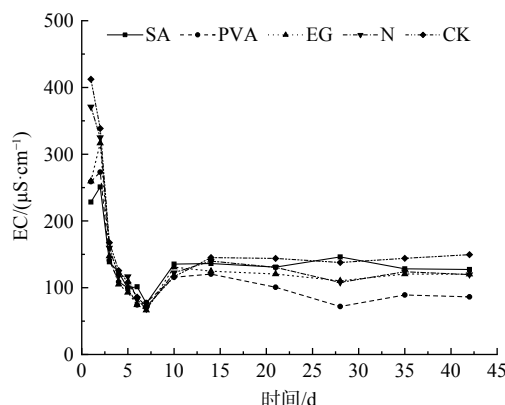


图2 白酒废水污泥用3种不同包膜剂包膜前后的红外光谱特征对比

Fig. 2 FT-IR spectra of liquor wastewater sludge before and after coating with different coating agents



(a) pH变化曲线



(b) EC变化曲线

图3 不同组污泥制缓释肥浸提后纯水的 pH 和 EC 的变化

Fig. 3 Changes of pH and EC of pure water after leaching of slow-release fertilizer from different groups of sludge

验后期, EC 值由大到小的排序依次为 $CK_1 > SA > CK_2 > EG > PVA$ 。综上, 造粒工艺对污泥的营养释放有一定控释效果, 而包膜材料可减缓污泥易降解成分的释放。3 种包膜材料均对污泥有控释效果, 其中海藻酸钙水凝胶的控释效果最好, 但 3 种包膜材料均对污泥中可溶性盐的缓释效果不明显。

2.3 不同处理对污泥制缓释肥 TOC 累积浸出量的影响

图 4 为 5 组污泥制缓释肥浸提液的 TOC 累积浸出量变化曲线。由图可知, 5 个处理组在第 1 d 的 TOC 浸出量相近, 但由于, 实验初期污泥表面的可溶性小分子有机物迅速溶解至水中, 导致浸提液的 TOC 浓度大幅增加, 而到实验后期, 由于污泥可溶性小分子有机物浓度下降, 并且有机物降解缓慢, 使浸提液 TOC 浓度增加下降^[48]。CK₁ 和 CK₂ 在 42 d 时 TOC 累积平均浸出量分别为 197.31、175.99 mg·L⁻¹, 显示出造粒后的污泥已经具有一定的缓释功能。SA、PVA 和 EG 在 42 d 时 TOC 累积平均浸出量分别为 128.14、136.59 和 120.52 mg·L⁻¹, 包膜后的污泥显示出良好的缓释性能, 其中 EG 组的控制效果最好。

2.4 不同处理对污泥制缓释肥养分累积浸出量的影响

1) 总氮累积浸出量曲线。由图 5 可知, SA、PVA 和 EG 组的总氮累积释放量在 42 d 内几乎相同, 且与 CK₁、CK₂ 组有较大差别。CK₁ 组从第 1 d 起, 其总氮释放量皆远高于其他 4 组处理组。在 42 d 时, CK₁ 组的总氮累积释放量比 SA、PVA 和 EG 组的总氮累积释放量平均值多 47.60%, CK₂ 组的总氮累积释放量比 SA、PVA 和 EG 组的总氮累积释放量平均值多 30.60%。由此可知, 造粒工艺可控制污泥总氮的浸出量, 具有一定缓释效果, 而包膜工艺能更好的减缓总氮的释放速率, 3 种包膜材料对污泥的总氮控释效果差异不明显。

2) 总磷累积浸出量曲线。由图 6 可知, 5 组处理组的总磷累积释放量偏低, 释放量最高的处理组为 CK₂, 在第 42 d 时其总磷累积释放量均值为 3.94 mg·L⁻¹。SA 组的总磷释放速率最低, PVA 和 EG 组总磷释放速率几乎相等, CK₁ 和 CK₂ 组的总磷释放速率明显比另外 3 个包膜过的处理组快。由此可知, 造粒工艺对污泥的总磷控释效果并不明显, 而包膜工艺能很好的减缓总磷的释放速率, 其中海藻酸钙水凝胶对总磷的控释效果最好。

3) 总钾累积浸出量曲线。由图 7 可知, 5 组污泥制缓释肥浸提液的总钾累积释放量变化曲线。由图可知, 第 42 d 时 5 组的总钾累积释放量均在 107~117 mg·L⁻¹ 之间, 差距较小。其中 SA 和

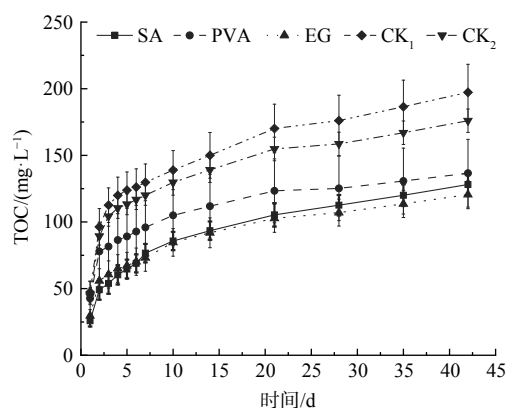


图 4 不同组污泥制缓释肥浸提液的 TOC 累积释放量曲线, 垂直条表示平均值的标准偏差

Fig. 4 TOC cumulative release curves of different groups of slow-release fertilizer extracts from sludge production, and vertical bars represent the standard deviation of average values

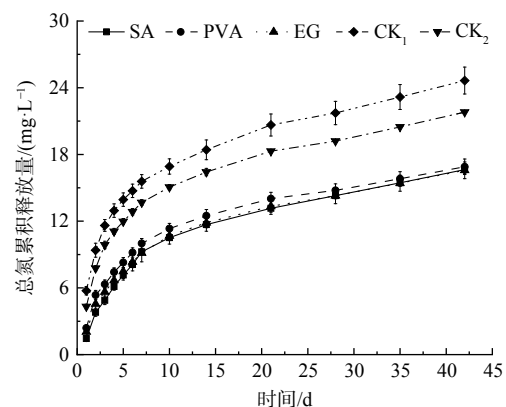


图 5 不同组污泥制缓释肥浸提液的总氮累积释放量曲线, 垂直条表示平均值的标准偏差

Fig. 5 The cumulative leaching curve of total nitrogen of different groups of slow-release fertilizer leaching solution from sludge, and the vertical bar represents the standard deviation of the average value

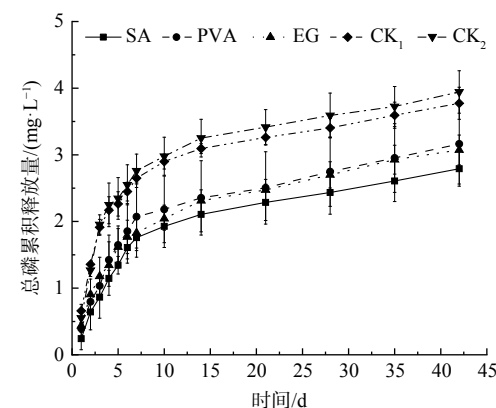


图 6 不同组污泥制缓释肥浸提液的总磷累积释放量曲线, 垂直条表示平均值的标准偏差

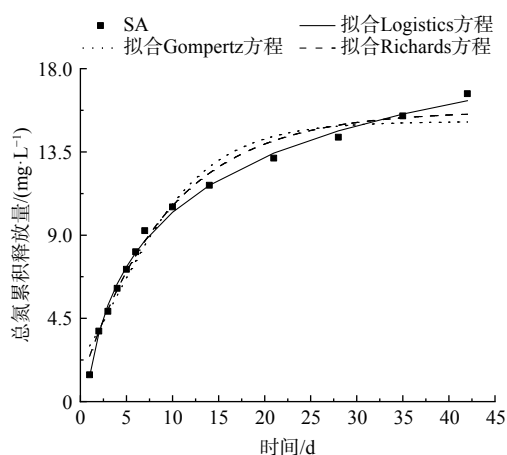
Fig. 6 The cumulative leaching curve of total phosphorus of different groups of slow-release fertilizer leaching solution from sludge, and the vertical bar represents the standard deviation of the average value

PVA 组的总钾累积释放量趋于一致, 且低于其他 3 组处理组, 在第 42 d 时分别为 $107.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $107.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。CK₂ 组的总钾累积释放量最高, 在第 42 d 时为 $117.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此可知, 造粒工艺对污泥的总钾控释效果并不明显, 而包膜工艺能减缓总钾的释放速率, 其中松香甘油酯和海藻酸钙水凝胶对总磷的控释效果相近。

2.5 不同包膜材料对污泥制缓释肥中养分释放速率的动力学研究

此污泥制缓释肥的养分释放量随时间增加而增加, 且养分释放量曲线符合生长曲线。由于常用生长预测模型主要有 Gompertz、Logistic、Richards 等模型^[50-51], 并且 SA 组的 3 种养分释放速率最低, 缓释效果最好, 因此采用 Richards 方程、Gompertz 方程和 Logistic 方程拟合 SA 组的总氮累积释放量, 并按照方程的决定系数 (R^2) 越大, 拟合值和实测值越接近, 拟合度越高的标准从中筛选最适合于描述控释尿素养分释放特性的方程。

1) 总氮累积释放曲线的拟合结果。如表 2 和图 8(a) 所示, SA 组总氮累积释放量的 3 个方程的拟合度大小依次是: Logistic > Richards > Gompertz, 其中 Logistic 方程修正自由度的决定系数最大 (0.995 3), 并在拟合总氮累积释放量方面效果最好, Gompertz 方程的最小 (0.959 6)。采用拟合效果最好的 Logistic 方程拟合了 5 个处理组的总氮累积释放量, 结果如图 8(b) 所示。由表 3 可知, 5 组拟合方程的决定系数均大于 0.99, 即均达到极显著水平, 表明总氮累积释放量可以用 Logistic 方程定量描述。Logistic 模型中 p 为参数, p 值越大, 代表此实验组养分释放速率越低, 养分释放控制效果越好。 p 值由大到小的顺序为依次为 SA>EG>PVA>CK₁>CK₂, 说明 SA 组对污泥总氮的释放控制效果最佳。



(a) SA 处理组累积总氮释放量拟合三种方程

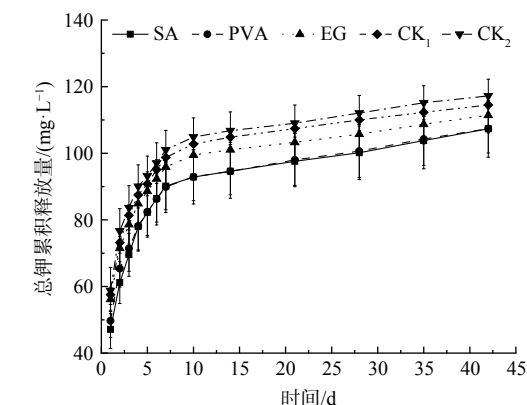
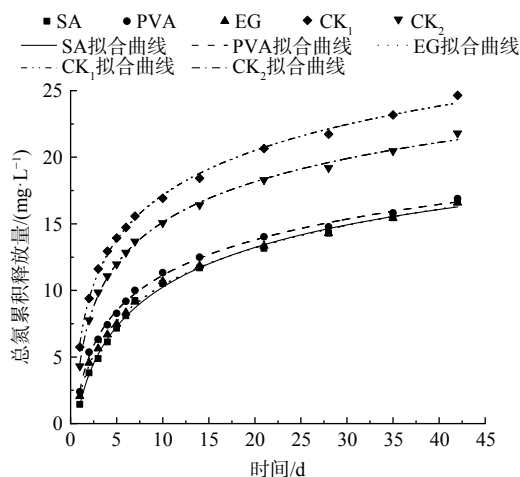


图 7 不同组污泥制缓释肥浸提液的总钾累积释放量曲线, 垂直条表示平均值的标准偏差

Fig. 7 The cumulative release curve of total potassium in different groups of slow-release fertilizer extracts from sludge production, and the vertical bar represents the standard deviation of the average value



(b) 5 组处理组累积总氮释放量拟合 Logistic 方程

图 8 不同处理组的总氮累积释放量与 Logistic 模型拟合结果

Fig. 8 The total nitrogen release of the treatment group and the model fitting results

2) 总磷累积释放曲线的拟合结果。拟合结果如表 4 和图 9(a) 所示, SA 处理组总氮累积释放量的 3 个方程的拟合度大小依次是: Logistic>Richards>Gompertz。其中, Logistic 方程修正自由度的决定系数最大 (0.988 8), 并在拟合总磷累积释放量方面效果最好, Gompertz 方程的最小 (0.957 9)。采用拟合效果最好的 Logistic 方程拟合了 5 个处理组的总磷累积释放量, 结果如图 9(b) 所示。由表 5 可知, 5 组拟合方程的决定系数均大于 0.98, 即均达到显著水平, 且 EG、CK₁ 和 CK₂ 处理组的决定系数均大于 0.99, 即达到极显著水

表2 SA处理组总氮累积释放的动力学方程

Table 2 Kinetic equation of total nitrogen release in SA group

处理组	拟合方程式	R^2
Logistic	$y = \frac{-35.1148}{1 + \left(\frac{x}{11.4222}\right)^{0.4974}} + 28.3714$	0.9954**
Gompertz	$y = 15.1395e^{-\exp[-0.1701(x-0.6501)]}$	0.9596*
Richards	$y = 15.1395[1 - e^{-0.1054(x+0.6145)}]$	0.9779*

表4 SA处理组总磷累积释放的动力学方程

Table 4 Kinetic equation of total phosphorus release in SA treatment group

处理组	拟合方程式	R^2
Logistic	$y = \frac{-3.6218}{1 + \left(\frac{x}{4.5750}\right)^{0.9059}} + 3.1059$	0.9888*
Gompertz	$y = 2.4950e^{-\exp[-0.2476(x-0.3662)]}$	0.9579*
Richards	$y = 2.5584[1 - e^{-0.1541(x-0.2237)}]$	0.9742*

表3 不同处理组总氮累积释放的 Logistic 方程

Table 3 Logistic equation of total nitrogen release in different treatment groups

处理组	Logical方程式	R^2	p
SA	$y = \frac{-35.1148}{1 + \left(\frac{x}{11.4222}\right)^{0.4974}} + 28.3714$	0.9954**	0.4974
PVA	$y = \frac{-108.6151}{1 + \left(\frac{x}{22.9708}\right)^{0.1418}} + 68.6356$	0.9969**	0.1418
EG	$y = \frac{-60.1007}{1 + \left(\frac{x}{51.6113}\right)^{0.2805}} + 47.2287$	0.9975**	0.2805
CK ₁	$y = \frac{-525.6326}{1 + \left(\frac{x}{0.0844}\right)^{0.0371}} + 256.7767$	0.9967**	0.0371
CK ₂	$y = \frac{-211.8069}{1 + \left(\frac{x}{0.0028}\right)^{0.0981}} + 80.3710$	0.9977**	0.0981

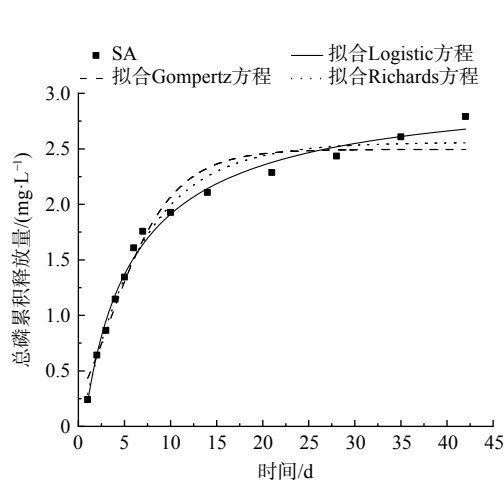
表5 不同处理组总磷累积释放的 Logistic 方程

Table 5 Logistic equation of total phosphorus release in 5 treatment groups

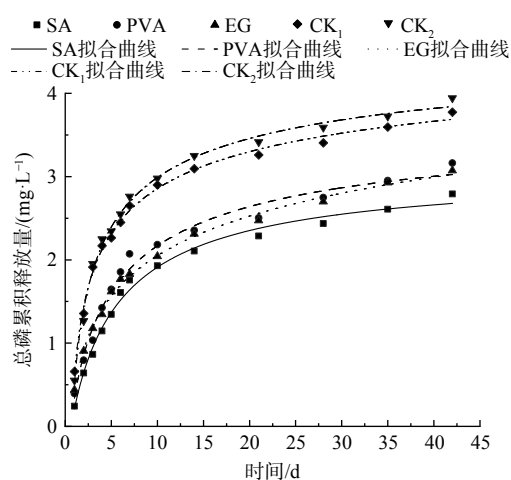
处理组	Logical方程式	R^2	p
SA	$y = \frac{-3.6218}{1 + \left(\frac{x}{4.5750}\right)^{0.9059}} + 3.1059$	0.9888*	0.9059
PVA	$y = \frac{-4.7245}{1 + \left(\frac{x}{3.8058}\right)^{0.7129}} + 3.7429$	0.9804*	0.7129
EG	$y = \frac{-27.9011}{1 + \left(\frac{x}{0.1555}\right)^{0.1038}} + 13.0316$	0.9951**	0.1038
CK ₁	$y = \frac{-29.1178}{1 + \left(\frac{x}{0.0058}\right)^{0.3084}} + 5.1978$	0.9945**	0.3269
CK ₂	$y = \frac{-11.9799}{1 + \left(\frac{x}{0.4911}\right)^{0.3084}} + 4.8255$	0.9934**	0.4911

注：*表示在 $p < 0.05$ 水平上显著相关，**表示在 $p < 0.01$ 水平上极显著相关。

注：*表示在 $p < 0.05$ 水平上显著相关，**表示在 $p < 0.01$ 水平上极显著相关。



(a) SA处理组累积总磷释放量拟合三种方程



(b) 5组处理组累积总磷释放拟合Logistic方程

图9 处理组的总磷累积释放量与模型拟合结果

Fig. 9 The total phosphorus release of the treatment group and the model fitting results

平，表明总磷累积释放量可以用 Logistic 方程定量描述； p 值由大到小的顺序为依次为 $SA>PVA>CK_1>CK_2>EG$ ，说明 SA 组对污泥总磷的释放控制效果最佳。

3) 总钾累计释放曲线的拟合结果。拟合结果如表 6 和图 10(a) 所示，SA 处理组总钾累积释放量的 3 个方程的拟合度大小依次是：Logistic>Gompertz>Richards。其中，Logistic 方程修正自由度的决定系数最大 (0.986 3)，并在拟合总钾累

表 6 SA 处理组总钾累积释放的动力学方程
Table 6 Kinetic equation of total potassium release in SA treatment group

方程	拟合方程式	R^2
Logistic	$y = \frac{-92.946\ 4}{1 + \left(\frac{x}{1.986\ 2}\right)^{0.994\ 5}} + 108.329\ 8$	0.986 3*
Gompertz	$y = 100.688\ 2e^{-\exp[-0.308\ 8(x-0.115\ 5)]}$	0.964 6*
Richards	$y = 102.982\ 7[1 - e^{-0.1166(x-6.764\ 6)}]$	0.846 9

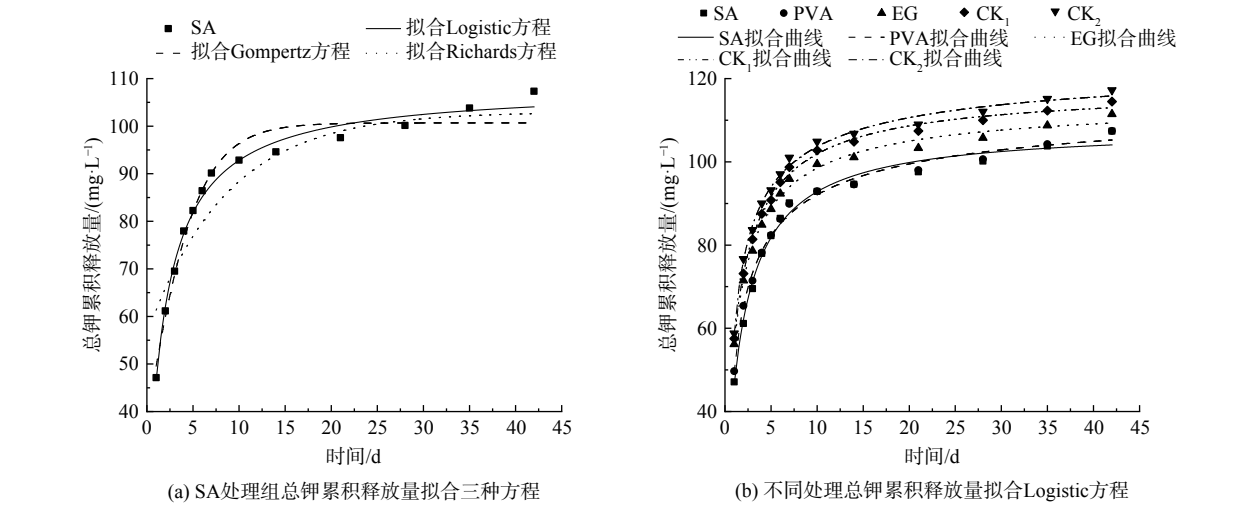


图 10 处理组的总钾累积释放量与模型拟合结果

Fig. 10 The total potassium release of the treatment group and the model fitting results

积释放量方面效果最好，Richards 方程的最小 (0.846 9)。采用拟合效果最好的 Logistic 方程拟合了 5 个处理组的总钾累积释放量，结果如图 10(b) 所示。由表 7 可知，5 组拟合方程的修正自由度的决定系数均大于 0.98，即均达到显著水平，且 EG、CK₁ 和 CK₂ 组的修正自由度的决定系数均大于 0.99，即达到极显著水平，表明总钾累积释放量可以用 Logistic 方程定量描述。 p 值由大到小的顺序为依次为 $SA>CK_1>EG>CK_2>PVA$ ，说明 SA 组对污泥总钾的释放控制效果最佳。

3 结论

- 1) 通过对污泥与 3 种包膜材料包膜前后的红外光谱分析得出，聚乙烯醇 PVA 对污泥性质影响最小；
- 2) 在测试期间，浸提液的 pH 始终在 6.5~7.5 之间波动，总体接近中性，其中海藻酸钙水凝胶 SA 的控释效果最好；
- 3) 污泥在包膜前后的养分累积释放量均符合 Logistic 生长曲线，3 种包膜材料均起到了养分控释的效果，且 SA 的养分控释效果最佳，其总氮、总磷和总

表 7 不同处理组总钾累积释放的 Logistic 方程
Table 7 Logistic equation of total potassium release in 5 treatment groups

处理组	Logical 方程式	R^2	p
SA	$y = \frac{-92.946\ 4}{1 + \left(\frac{x}{1.986\ 2}\right)^{0.994\ 5}} + 108.329\ 8$	0.986 3*	0.994 5
PVA	$y = \frac{-185.272\ 4}{1 + \left(\frac{x}{0.380\ 3}\right)^{0.563\ 1}} + 117.468\ 4$	0.989 6*	0.563 1
EG	$y = \frac{-110.112\ 5}{1 + \left(\frac{x}{1.187\ 7}\right)^{0.812\ 4}} + 115.097\ 9$	0.992 1**	0.812 4
CK ₁	$y = \frac{-103.112\ 5}{1 + \left(\frac{x}{1.503\ 2}\right)^{0.882\ 8}} + 118.177\ 3$	0.995 7**	0.882 8
CK ₂	$y = \frac{-220.077\ 9}{1 + \left(\frac{x}{0.249\ 0}\right)^{0.589\ 4}} + 126.048\ 4$	0.993 9**	0.589 4

注：*表示在 $P<0.05$ 水平上显著相关，**表示在 $P<0.01$ 水平上极显著相关。

钾累积释放曲线与 Logistic 方程拟合后得出的 p 值在 5 个处理组中均为最高, 分别为 0.497 4、0.905 9 和 0.994 5。

参 考 文 献

- [1] 张欣. 我国白酒废水治理技术研究进展[J]. 酿酒, 2008(6): 12-15.
- [2] 范奇高, 黎露露, 骆红波, 等. 白酒酿造副产物的资源化利用技术研究进展[J]. 中国酿造, 2023, 42(9): 1-6.
- [3] 王赐恩. 白酒污泥污水处理生物促进剂研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.
- [4] 张光利, 戴年武. 白酒废水污泥特征及资源化利用思考[J]. 区域治理, 2020(3): 173-175.
- [5] 朱松峰. 复合硫杆菌用于污泥生物处理的工艺探究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [6] VIANA W G, SCHARWIES J D, DINNENY J R. Deconstructing the root system of grasses through an exploration of development, anatomy and function[J]. Plant Cell Environment, 2022, 45(3): 602-619.
- [7] 王远桃, 钟星, 张光利, 等. 酱香型白酒废水污泥的特点及资源化利用的可行性研究[J]. 酿酒科技, 2022(8): 79-83.
- [8] 李文洪. 白酒废水污泥特征及资源化利用研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2013.
- [9] NANSUBUGA I, BANADDA N, BABU M, et al. Enhancement of biogas potential of primary sludge by co-digestion with cow manure and brewery sludge[J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2015, 8(4): 86-94.
- [10] FAN S, WANG Y, WANG Z, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 601-611.
- [11] 赵居芳, 冯丹, 尚江伟, 等. 白酒废水污泥基生物炭对亚甲基蓝的吸附特性研究[J]. 湖北农业科学, 2022, 61(10): 67-73.
- [12] LIU S, PUBU C, ZHU Y, et al. Optimizing nitrogen application depth can improve crop yield and nitrogen uptake-a global meta-analysis[J]. Field Crops Research, 2023, 295: 108895.
- [13] LIU L, ZHENG X, WEI X, et al. Excessive application of chemical fertilizer and organophosphorus pesticides induced total phosphorus loss from planting causing surface water eutrophication[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 23015.
- [14] SHOJI S, DELGADO J, MOSIER A, et al. Use of controlled release fertilizers and nitrification inhibitors to increase nitrogen use efficiency and to conserve air and water quality[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2001, 32(7-8): 1051-1070.
- [15] YUN L J, XIAN H Q, FANG T J, et al. Mineral coated fertilizer effect on nitrogen-use efficiency and yield of wheat[J]. Pedosphere, 2005, 15(4): 526-531.
- [16] GUERTAL E A. Preplant slow-release nitrogen fertilizers produce similar bell pepper yields as split applications of soluble fertilizer[J]. Agronomy Journal, 2000, 92(2): 388-393.
- [17] WANG B, WAN Y S, ZHENG Y L, et al. Alginate-based composites for environmental applications: A critical review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2019, 49(4): 318-356.
- [18] TIMILSENA Y P, ADHIKARI R, CASEY P, et al. Enhanced efficiency fertilisers: A review of formulation and nutrient release patterns[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2015, 95(6): 1131-1142.
- [19] FAN Y S, XU J C, GAO X, et al. Effect of alginate on the release of amide nitrogen for soilless cultivation applications[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 256: 108545.
- [20] OH K, KIM S, SHEN Z, et al. Effect of carboxymethyl cellulose and polyvinyl alcohol on the cracking of particulate coating layers[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 170: 1073-1081.
- [21] 任越洋, 魏婕. 光催化氧化技术在处理甲醛中的研究进展[J]. 辽宁化工, 2023, 52(7): 1054-1057.
- [22] 潘莹, 江波, 陈静静, 等. 海藻糖基麦芽五糖及其微球的体外消化和酵解[J]. 食品与生物技术学报, 2024, 43(3): 36-45.
- [23] 张蕊. 源于壳聚糖的活性炭及凝胶电解液的研究[D]. 十堰: 湖北汽车工业学院, 2023.
- [24] 施卫省, 唐辉, 王亚明. 松香甘油酯包膜材料对尿素缓释性的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(4): 74-77.
- [25] BEIG B, NIAZI M B K, JAHAN Z, et al. Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: A review[J]. Journal of Plant Nutrition, 2020, 43(10): 1510-1533.
- [26] NAZ M Y, SULAIMAN S A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: A review[J]. Journal of Controlled Release, 2016, 225: 109-120.
- [27] 李磊, 徐菲, 周灵君, 等. 固化污泥压缩特性研究[J]. 岩土工程学报, 2015, 37(1): 171-176.
- [28] KLEBER M, BOURG I C, COWARD E K, et al. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface[J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2021: 402-421.
- [29] CHEN H, WANG W, XUE L, et al. Effects of ammonia on anaerobic digestion of food waste: process performance and microbial community[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(7): 5749-5757.
- [30] 刘铭, 操宏庆, 胡真虎. 挥发性脂肪酸和氨氮对污泥厌氧消化中病原指示微生物灭活的影响[J]. 工业用水与废水, 2014, 45(4): 80-83.
- [31] 符波, 王燕, 姜谦, 等. 污泥厌氧消化和后续处理中沙门氏菌杀灭及 VBNC 发生[J]. 中国环境科学, 2013, 33(1): 103-110.
- [32] PECSON B M, BARRIOS J A, JIMENEZ B E, et al. The effects of temperature, pH, and ammonia concentration on the inactivation of ascaris eggs in sewage sludge[J]. Water Research, 2007, 41(13): 2893-2902.
- [33] FERTAH S, ILSOUK M, ZEROUAL Y, et al. Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers[J]. Journal of Controlled Release, 2021, 330: 341-361.
- [34] AZEEM B, KUSHAARI K, MAN Z B, et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer[J]. Journal of Controlled Release, 2014, 181: 11-21.
- [35] NIE S A, FANG Y P, LI S. Preventing urban soil loss in China[J]. Science, 2021, 373(6560): 1209.
- [36] 李琪, 徐亚东, 李宇航, 等. 土壤熟化技术及其应用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2024, 52(5): 7-10.
- [37] EL OUAQOUDI F Z, EL FELLS L, WINTERTON P, et al. Study of humic acids during composting of Ligno-Cellulose waste by Infra-Red spectroscopic and thermogravimetric/thermal Differential Analysis[J]. Compost Science & Utilization, 2014, 22(3): 188-198.
- [38] 黄磊. 零价铁-污泥活性炭的制备及其应用研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2022.
- [39] 袁晓露, 李宝霞, 黄雅燕, 等. 海藻酸钠微囊的制备及应用进展[J]. 化工进展, 2022, 41(6): 3103-3112.
- [40] 朱平, 王柳, 张传杰, 等. 海藻酸钙纤维的结构与性能[J]. 合成纤维工业, 2009, 32(6): 1-4.

- [41] ZHENG D, BAI B, XU X H, et al. Fabrication of detonation Nanodiamond@Sodium alginate hydrogel beads and their performance in sunlight-triggered water release[J]. RSC Advances, 2019, 9(48): 27961-27972.
- [42] 阎晓静. 石墨烯气凝胶复合材料设计及其在超级电容器中的应用[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2019.
- [43] 廖博文, 黄铁敏, 谭玉静, 等. 摇瓶发酵细菌纤维素的木糖驹形氏杆菌 P1-1 筛选及培养基初步优化[J]. 纤维素科学与技术, 2021, 29(2): 11-21.
- [44] 彭伟军. 天然石墨制备石墨烯基复合物及其吸附和电化学性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [45] 石红翠, 郭晓勇, 毛祖秋, 等. 松香甘油酯改性聚氨酯树脂的合成及其性能研究[J]. 高分子通报, 2012(9): 71-76.
- [46] ZAN F, HAO T. Sulfate in anaerobic co-digester accelerates methane production from food waste and waste activated sludge[J]. Bioresource Technology, 2020, 298: 122536.
- [47] 杨思, 范晓志, 罗希, 等. 厨余垃圾与剩余污泥厌氧共消化效能及潜在应用: 以武汉为例[J]. 中国沼气, 2023, 41(2): 50-58.
- [48] 耿雅雯, 王玲玲, 王浩然, 等. 不同改性玉米芯作为反硝化固体碳源的比选[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(12): 16-21.
- [49] 李海燕, 龙玉娇, 靳红梅, 等. 基于文献计量的厌氧消化领域生物炭应用发展态势分析[J]. 中国农业气象, 2023, 44(12): 1103-1113.
- [50] ALTILIA S, FOSCHINO R, GRASSI S, et al. Investigating the growth kinetics in sourdough microbial associations[J]. Food Microbiology, 2021, 99(4): 103837.
- [51] CASSARES M, SAKOTANI N L, KUNIGK L, et al. Effect of gamma irradiation on shelf life extension of fresh pasta[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2020, 174: 108940.

(责任编辑: 金曙光)

Formulation screening and slow release effect evaluation of coated slow release fertilizer made from Baijiu wastewater sludge

WANG Ziqi¹, WU Yonggui^{1,2,3,*}, LU Hongpei¹, PENG Xiaoyu¹, XUE Rongjie¹, LI Xialin¹, LIANG Wan⁴, MA Xing⁴

1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Kast Environmental Ecosystem Observation and Research Station, Ministry of Education, Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Hostile Environment Ecological Restoration Technology Engineering Research Centre, Guiyang 550025, China; 4. Shanghai Guohui Environmental Technology Group Co., Ltd., Shanghai 201100, China

*Corresponding author, E-mail: ygwu72@126.com

Abstract A large amount of sludge produced during liquor wastewater treatment not only has relatively low heavy metal content, but also is rich in plant nutrients such as nitrogen, phosphorus, potassium and organic matter such as humic acid, which has outstanding agricultural potential. However, due to its rapid nutrient release, it is easy to cause secondary pollution to the surrounding area. Therefore, in this paper, granulation coating process was used to make liquor wastewater sludge into slow-release fertilizer, and nutrient release rules of untreated sludge (CK₁), uncoated sludge (CK₂) after granulation and sludge coated with calcium alginate hydrogel (SA), polyvinyl alcohol (PVA) and rosin glycerol (EG) after granulation were analyzed. Fourier transform infrared spectroscopy was used to explore the effects of different coating agents on sludge properties, and the cumulative leaching curves of total nitrogen, total phosphorus and total potassium were fitted with Logistic, Gompertz and Richards models. The results showed that PVA had the least effect on the change of functional groups in sludge, SA significantly increased the content of hydroxyl group in sludge, EG mainly increased the content of ester group in sludge. After granulation, different coating materials all reduced the nutrient release rate of sludge, and SA had the best effect on the controlled release of sludge nutrients, and the cumulative leaching amounts of total nitrogen, total phosphorus and total potassium were the lowest in the experimental group on the 42nd day. The fitting results of different types of models showed that the three models had good fitting effects on nutrient release of sludge, and the Logistic model had the highest fitting degree. The study showed that the granulation coating technology could better reduce the nutrient release rate of liquor wastewater sludge, and the nutrient release rate of sludge after granulation coating was in line with the Logistic model. According to the model, SA had the best effect on nutrient controlled release of sludge, and its maximum release and growth rate of three elements of nitrogen, phosphorus and potassium were the lowest among the five experimental groups. The *p* values of Logistic model parameters were the highest among the five groups.

Keywords liquor wastewater sludge; granulation; slow release fertilizer; coating; nutrient release; logistic model