



柠檬酸辅助热水解强化污泥中磷的释放及其回收

姚嘉林^{1,2}, 刘吉宝², 刘小燕^{1,3}, 孙广垠¹, 毛宇², 钱卫⁴, 郁达伟^{2,✉}, 魏源送^{1,2}

1. 河北工程大学能源与环境工程学院, 邯郸 056038; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 水污染控制实验室, 北京 100085; 3. 山东清汇环境咨询有限公司, 青岛 266100; 4. 国家电力投资集团资本控股有限公司, 北京 100033

摘要 为提高污泥磷释放效率, 采用柠檬酸辅助热水解联合处理, 以实现污泥中的磷高效释放并结晶回收。探究了柠檬酸辅助热水解处理污泥的最佳磷释放条件以及磷形态的转化和释放机制, 然后采用热诱导沉淀法从上清液中回收 FePO_4 。结果表明, 当先热水解后投加柠檬酸处理时, 污泥中磷的释放效果优于先投加柠檬酸后热水解处理, 前者在热水解温度 $T=170\text{ }^\circ\text{C}$ 、柠檬酸投加量 $m=0.2\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ DS}$ 时, 上清液中 STP 和 PO_4^{3-} 浓度最高可达 $1\ 479.2$ 和 $1\ 307.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 释放率分别为 66.9% 和 59.1% 。污泥中不同形态的磷在柠檬酸-热处理过程中均先转化为形态稳定的正磷酸盐, 然后在柠檬酸作用下以 Fe-P 和 Al-P 为主的正磷酸盐得到大量释放。采用热诱导沉淀法从上清液中回收了纯度较高的 FePO_4 , 磷总体回收率为 37.5% 。该研究为污泥中磷的回收利用提供了新的方向。

关键词 污泥热水解; 柠檬酸; 磷释放; 磷形态; 磷回收

磷 (P) 是农业生产中关键的不可再生资源^[1]。污水处理厂是全球磷物质流入环境前的关键汇聚节点, 全球每年有超过 $1.3\times 10^7\text{ t}$ 的磷通过污水处理被去除, 占全球磷开采量的 $15\%\sim 20\%$ ^[2]。如果能够有效地回收这些磷, 以磷回收率 50% 计, 则节约磷矿开采量约 $7.5\%\sim 10\%$ 。同时, 由于日益严格的排放标准, 污水处理厂通常添加铁基或铝基絮凝剂以实现末端化学强化除磷, 这导致大量无机磷 ($> 80\%$) 存在于剩余污泥中^[3], 主要以难以释放的铁结合态磷 (Fe-P) 和铝结合态磷 (Al-P) 存在, 极大地限制了磷的回收率 (约 $17\%\sim 25\%$)^[4]。因此, 迫切需要适当的强化释放和绿色结晶方法, 实现剩余污泥 (WAS) 中的磷再生以缓解磷危机。

结晶法是最有效且应用最广泛的磷回收方式, 而以结晶法从污泥中回收磷的前提是将固相中的磷释放到液相中^[5]。为实现磷的溶解释放, 通常需要借助于物理 (如微波、焚烧和热水解)、化学 (如酸/碱和氧化)、生物 (如厌氧消化 (AD) 和好氧消化) 和组合的方法对污泥进行处理^[6]。近年来, 基于“热水解 (HT)+厌氧消化”污泥处理工艺快速发展, 碱热预处理技术因其良好的协同效应和显著的处理效果逐渐成为污泥预处理的主流方法^[7], 相关研究表明, 碱热处理可以有效裂解污泥絮体结构, 促进污泥中有机磷和非磷灰石无机磷 (NAIP) 以正磷酸盐形态溶出^[8]。然而, 该方法的缺点是碱和热处理均不利于 Ca-P 的释放, 甚至较高的 pH 值会导致设备结垢, 这限制了碱热法从污泥中浸出磷的效率 ($< 40\%$)^[9-10]。此外, 最新报道的利用抗坏血酸和天然低共熔溶剂技术处理污泥的磷释放率分别为 38% 和 43% , 造成低释放率的主要原因是无机磷 (特别是 Al-P 、 Fe-P 等) 和有机磷的有限释放^[11-12], 因此, 磷释放效率很大程度上取决于其赋存的形态。在越来越多的污水处理厂采用化学强化除磷的同时, 使得以 Fe-P 和 Al-P 为主的无机磷 (IP) 通常是污泥中磷的主要形态, 而释放 IP 的核心方法是使其尽可能溶解^[4], 低 pH 环境可以改变磷和金属离子结合形成的化合物的溶解状态从而影响 IP 的释放^[13], 然而大多数研究中使用的无机酸 (如 H_2SO_4 和 HNO_3) 可能会导致腐蚀问题以及 SO_x 、 NO_x 和二噁英前体的潜在排放问题^[14]。柠檬酸 (CA) 作为有机酸被报道是一种环境友好的多价离子螯合配体, 与其它低分子有机酸相比具有成本低, 容易获得, 且没有毒性和腐蚀性等优点^[15], 其可以在好氧和厌氧条件下分解, 不会对处理后的污泥造成二次污染^[16]。此外, 柠檬酸作为多元羧

收稿日期: 2024-10-08 录用日期: 2025-01-19

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFC3203102)

第一作者: 姚嘉林 (1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为固体废物处理与资源化, jlyao9@163.com ✉通信作者: 郁达伟 (1982—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为污水处理与资源化, dwyu@rcees.ac.cn

酸,其羧基和羟基可形成多种复杂分子和反应产物,能竞争性络合与磷相结合的金属离子,从而允许保留更多浸出的 PO_4^{3-} [17]。

目前较为成熟的磷结晶回收方式包括羟基磷灰石 (HAP) 和鸟粪石 (MAP) 法,但因其回收成本高,回收产品价值低,回收率较低 (70% 以下) 从而缺乏明显的优势 [18]。近年来,蓝铁矿 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 因具有较高的商业价值和广泛的用途受到研究人员的广泛关注,然而蓝铁矿的生成不仅依赖于厌氧消化过程中对 Fe^{3+} 的还原,还受到 pH 值、氧化还原电位和微生物活动的影响 [19],其生成对于操作条件和结晶环境的要求较为苛刻。而在最近的一项研究中, HU 等 [20] 通过热诱导沉淀法高效选择性回收了污泥焚烧灰浸出液中的 FePO_4 ,回收的 FePO_4 被验证了既可作为磷肥促进黑麦草生长,又能作为前驱体合成价值更高的锂离子电池正极材料 LiFePO_4 。因此,在推进循环经济的视角下,回收 FePO_4 是实现污泥高品质磷再生的一个具有前景的途径。

针对污泥磷释放与回收的现状 & 需求,本研究旨在开发一种基于柠檬酸的酸热高效释磷工艺,探究其释磷机制和回收潜力。通过试验研究,首先探究柠檬酸-热处理反应次序对磷释放的影响,并优化其操作参数,其次研究柠檬酸-热处理组合条件下磷形态的转化和释放机制,最后考察从污泥上清液中回收 FePO_4 的可行性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

污泥取自北京市某污水处理厂脱水污泥 (含水率 80.6%),用超纯水稀释污泥至含水率为 $92\% \pm 0.5\%$,使预处理污泥含固率维持在 $8\% \pm 0.5\%$ 。本实验所使用污泥的基本特征如表 1 所示。

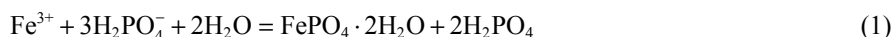
1.2 实验装置和试剂

热水解装置由水热合成反应釜 (SL-KH-100 型,东莞市三量精密量仪有限公司,广东) 和电热恒温鼓风干燥机 (DHG-9030A 型,恒科技有限公司,上海) 组成。反应釜罐体采用不锈钢制成,内衬为聚四氟乙烯消解罐,有效容积 100 mL,最高压力 $\leq 3 \text{ Mpa}$,最高温度 $\leq 180 \text{ }^\circ\text{C}$;柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 为分析纯,硫酸 (H_2SO_4) 为优级纯。

1.3 实验方法

1) 磷释放实验。实验中设计“先柠檬酸后热水解处理组”和“先热水解后柠檬酸处理组”(下文简称“先酸后热”和“先热后酸”),控制柠檬酸投加量为 0.05、0.1 和 $0.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DS}$,柠檬酸酸浸时间为 2 h。根据热水解相关研究 [21],设置热水解反应温度为低温 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、中温 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 和高温 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 这 3 个水平,反应时间为 1 h。“先酸后热”处理步骤为:将不同投加量的柠檬酸固体颗粒溶于 60 g 污泥 (含水率 92%),然后进行 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 磁力搅拌,搅拌 2 h 后置于反应釜内胆,将反应釜密封并放入烘箱中,待加热到指定温度后自然冷却至室温,通过离心分离上清液和沉淀物,将沉淀物冷冻干燥后研磨成粉并过 100 目筛,分装后室温保存,液相样品分装后置于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱保存;“先热后酸”处理步骤为:先将污泥进行热水解反应,待反应釜冷却至室温后将不同投加量的柠檬酸固体颗粒溶于热水解污泥,以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 磁力搅拌 2 h,其它步骤同“先酸后热”处理。其中,将热水解温度 $T=90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、柠檬酸投加量 $m=0.05 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DS}$ 处理后的污泥上清液或固相样品命名为 90-0.05,其它样品命名方式与此相同。在此研究基础上,进一步考察不同热水解时间 (30、60、90、120、180 min) 和不同酸浸时间 (20、40、60、90、120 min) 对磷释放的影响。

2) 磷回收实验。采用热诱导沉淀法从污泥上清液中回收 FePO_4 [20],取最优磷释放条件下 100 mL 经过滤后的上清液于 250 mL 锥形瓶中,通过缓慢加入 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 将滤液的 pH 值调节至 1.5。随后,将锥形瓶置于 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅中加热 30 min。在此过程,滤液中发生如式 (1) 所示。



使用 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 水系膜分离沉淀物。将沉淀物用去离子水洗涤 3 个循环,然后置于真空干燥箱中在 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,最后将干燥后的沉淀物在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率煅烧 4 h。使用式 (2) 计算

表 1 剩余污泥的基本性质特征

Table 1 Basic properties and characteristics of residual sludge

pH	TP/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	组分		金属元素含量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)			
		有机质含量	污泥含水率	Fe	Al	Mg	Ca
6.79	25.41	58.9%	92%	83.45	28.76	14.09	26.57

PO_4^{3-} 的回收率。

$$\beta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： C_0 为磷回收前 PO_4^{3-} 浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； C_t 为磷回收后 PO_4^{3-} 浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4 分析方法

总磷 (STP) 和正磷酸盐 (PO_4^{3-}) 的测定采用钼酸铵分光光度法 (GB/T 11893-1989)；使用 pH 分析仪 (FE28, Metter Toledo, German) 测定不同预处理污泥 pH 值；采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES, 5110, Agilent, America) 分析污泥上清液中的金属离子浓度；利用 ^{31}P 核磁共振 (^{31}P NMR, Avance-600 MHz, Bruker, America) 表征了预处理污泥中磷的构型并通过 MestReNova 软件计算峰面积^[22]；利用扫描电子显微镜-X 射线能谱 (SEM-EDS, S-3000, Hitachi, Japan)、X 射线衍射 (XRD, S-3000, Hitachi, Japan) 和傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Nicolet6700, Thermo Fisher, America) 对回收沉淀物的形态与成分进行表征分析。

基于改进的 SEDEX 法^[23] 和无机磷的分级提取方法^[24]，结合 Fe(II)-P 的优化提取工艺^[25]，使用了一种新的从冻干污泥中连续提取磷形态的七步方法，相对于传统的七步提取法可以进一步识别出 Fe(II)-P，提取的磷形态主要有：松散态磷 (Loosely-P) 主要是吸附在碳酸盐、氢氧化物和金属氧化物上的磷；亚铁结合态磷 (Fe(II)-P) 为未氧化态的 Fe-P；铝结合态磷 (Al-P) 主要为磷酸铝和水合磷酸铝；三价铁结合态磷 (Fe(III)-P) 为与三价铁结合的磷化合物；还原提取态磷 (Reductant-P) 主要为金属氧化物形成的沉淀物或胶体包裹态 P，钙结合磷 (Ca-P) 包括自生形成的钙磷和碎屑钙磷，有机磷 (Organic-P) 主要是污泥细胞中的核酸、聚磷酸盐、肌醇磷酸盐和磷脂等^[26]。具体磷形态提取方法如图 1 所示。

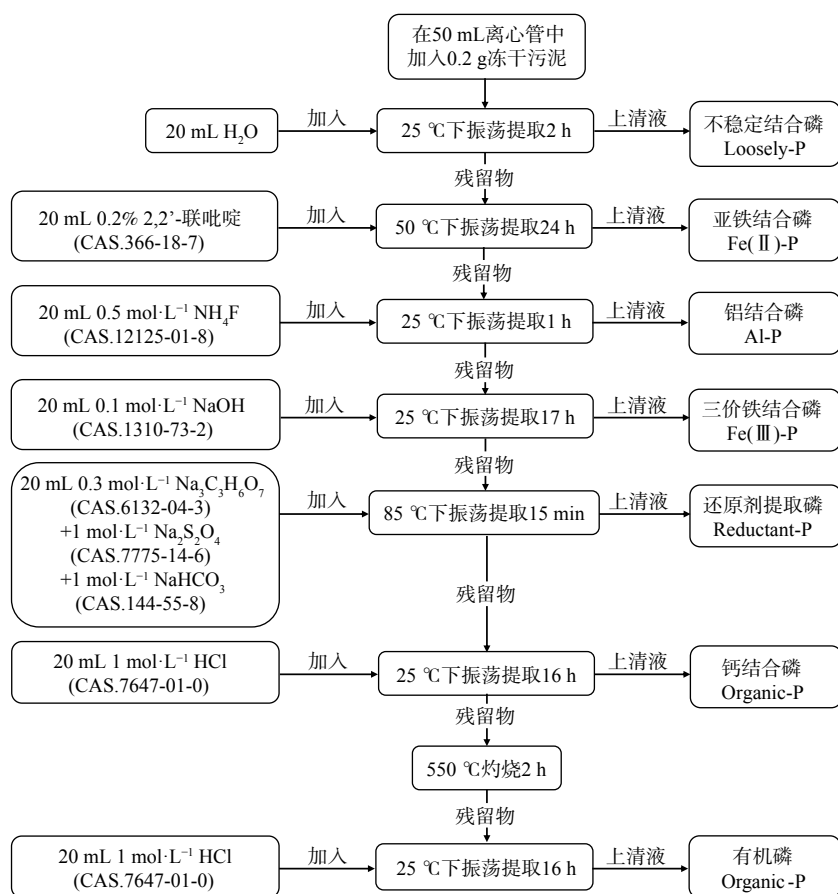


图1 磷形态提取方法流程图

Fig. 1 Flow chart of phosphorus form extraction method

2 结果与讨论

2.1 热水解对污泥磷释放的影响

如图 2 所示,相较于在室温(25 ℃)下,污泥经单独热水解处理后上清液中 STP 和 PO_4^{3-} 浓度得到大幅度提高,但释放率仍处于较低水平。STP 浓度随着温度的升高而增大,在 170 ℃ 时达到 269.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,释放率为 12.2%。而 PO_4^{3-} 浓度随着温度的升高呈先降低后增大的趋势,分别占 90~170 ℃ 时 STP 浓度的 87.1%、84.0%、80.8%、89.2% 和 93.8%。推测在 110、130 ℃ 热水解阶段,污泥液相中的 PO_4^{3-} 先转化为不溶性颗粒磷或其它可溶性磷构型,而高温热水解可以促进颗粒磷的再溶解或磷构型的转化。总之,单独热水解处理污泥的磷释放率十分有限,大量的磷仍保留在污泥固相中。

2.2 柠檬酸辅助热水解对污泥磷释放的影响

分别在热水解反应前后投加一定量的柠檬酸,污泥上清液中 STP 和 PO_4^{3-} 浓度如图 3 所示。投加柠檬酸后,STP 和 PO_4^{3-} 的浓度得到大幅度提高。从反应次序上看,在相同处理条件下,“先热后酸”处理时 STP 和 PO_4^{3-} 浓度分别高于“先酸后热”处理时 1.19~1.29 倍和 1.19~1.32 倍。结合表 2 发现,“先酸后热”处理后的污泥 pH 值均高于相同处理条件下的“先热后酸”处理。据此推测,在“先酸后热”处理时,热水解反应可能影响了柠檬酸的酸性或化学性质;从不同操作参数上看,随着柠檬酸投加量的增大,STP 和 PO_4^{3-} 的释放量都是增

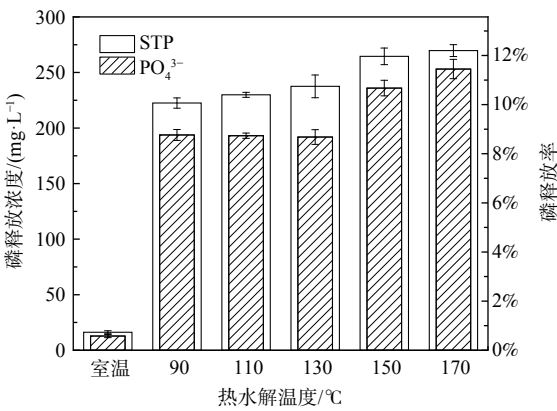


图 2 热水解温度对污泥磷释放的影响

Fig. 2 Effect of thermal hydrolysis temperature on phosphorus release from sludge to supernatant

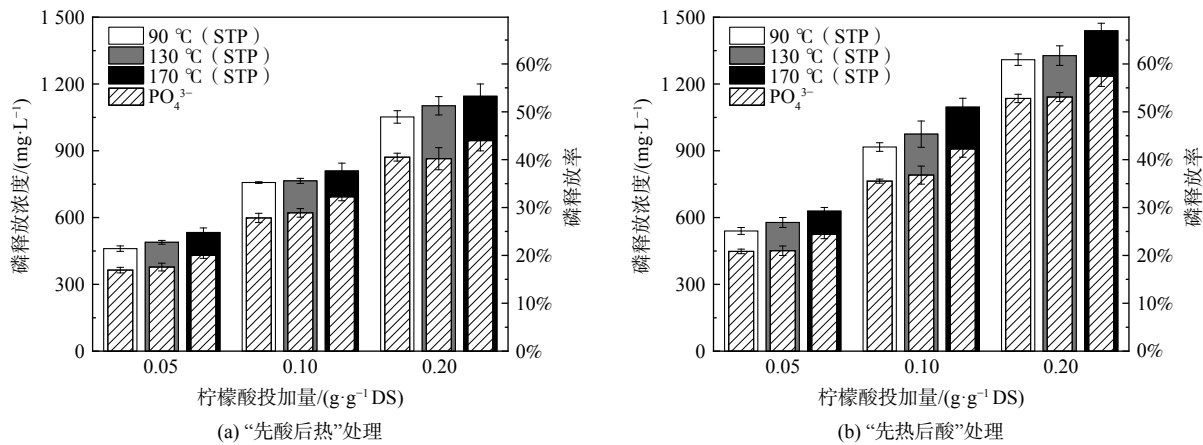


图 3 柠檬酸辅助热水解对污泥磷释放的影响

Fig. 3 Effect of citric acid assisted thermal hydrolysis on phosphorus release from sludge to supernatant

表 2 不同柠檬酸-热处理反应条件下的 pH 值

Table 2 pH under different citric acid-heat treatment reaction conditions

柠檬酸投加量/ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	先酸后热			先热后酸		
	pH值-(温度)			pH值-(温度)		
0.05	5.30-(90 ℃)	5.28-(130 ℃)	5.21-(170 ℃)	4.95-(90 ℃)	4.89-(130 ℃)	4.83-(170 ℃)
0.1	4.65-(90 ℃)	4.59-(130 ℃)	4.55-(170 ℃)	4.26-(90 ℃)	4.24-(130 ℃)	4.16-(170 ℃)
0.2	3.84-(90 ℃)	3.80-(130 ℃)	3.74-(170 ℃)	3.49-(90 ℃)	3.44-(130 ℃)	3.40-(170 ℃)

加的, 在 170-0.2 (热水解温度为 170 °C, 柠檬酸投加量为 0.2 g·g⁻¹ DS) 时, STP 浓度分别达到 1 145.0 和 1 438.8 mg·L⁻¹, 磷释放率分别为 51.8% 和 65.1%, PO₄³⁻ 浓度也分别达到 945.2 和 1 234.6 mg·L⁻¹, 磷释放率分别为 42.8% 和 55.9%。现有的研究报道称, 污泥经热水解处理后可以有效破除其 EPS 包裹并促进有机组分的水解, 从而导致污泥胞内磷暴露于各种金属化合物中, 进而促使有机磷分解转化为与金属离子结合的正磷酸盐^[9,27]。而实验结果表明, 热水解反应后仅有少部分可溶性磷在污泥均质化后释放至液相, 大量的正磷酸盐仍保留在污泥中。此时柠檬酸的投加, 一方面可以通过降低反应体系 pH 值破坏金属与磷的键合使其共浸出, 另一方面可以与多价金属离子形成溶解态的柠檬酸络合物, 进一步促进与金属离子结合的磷酸根离子释放到液相中^[28]。

2.3 热水解时间和酸浸时间对污泥磷释放的影响

为进一步优化磷释放条件, 基于热水解温度为 170 °C、柠檬酸投加量为 0.2 g·g⁻¹ DS 处理条件, 探究热水解时间和酸浸时间对磷释放的影响。控制酸浸时间为 120 min, 热水解反应时间对磷释放的影响如图 4(a) 所示, “先热后酸”处理时 STP 和 PO₄³⁻ 浓度随着热水解反应时间的增加先小幅度增大, 然后在 90 min 时达到稳定, 分别为 1 479.2 和 1 307.2 mg·L⁻¹, 释放率分别达到 66.9% 和 59.1%; 而“先酸后热”处理时 STP 和 PO₄³⁻ 浓度呈逐渐降低趋势, 这可能是由于热水解反应导致柠檬酸发生水解和脱羧等反应^[29-30], 从而可能削弱其酸性或化学性质, 而加热时间的增长导致这些反应更加严重; 控制热水解反应时间为 90 min, 酸浸时间对磷释放的影响如图 4(b) 所示, 酸浸时间与热水解时间对磷释放的影响显示出同样的趋势, “先热后酸”处理的 STP 和 PO₄³⁻ 浓度在酸浸 20 min 时便显示出较高水平, 在 120 min 时达到最大; 而“先酸后热”处理中 STP 和 PO₄³⁻ 浓度在酸浸 20 min 时最大, 在 240 min 时浓度最小, 这是因为“先酸后热”处理拥有更长的酸停留时间 (包括酸浸时长、热水解反应时长和冷却时长), 在此过程中溶解态磷可能会吸附到铁氧化物等固体颗粒表面上, 这种吸附作用会随着酸浸时间的增加而逐渐增强^[31]。此外, 液相中的磷也可能会与其他溶解物质发生反应, 形成新的沉淀物, 从而降低磷的浓度^[32]。因此, 选择“先热后酸”处理和热水解时间 t₁=90 min、酸浸时间 t₂=120 min 为最佳磷释放条件。

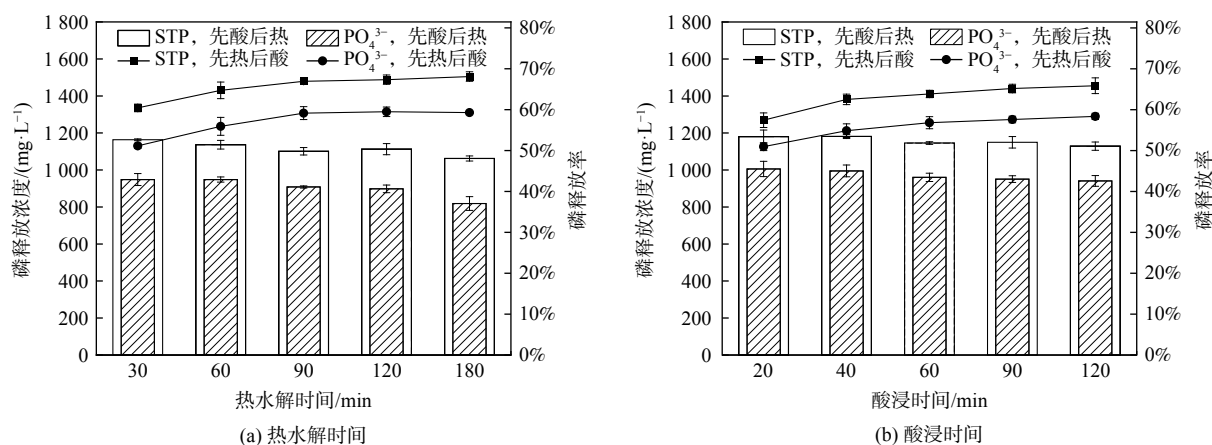


图4 热水解时间和酸浸时间对磷释放的影响

Fig. 4 Effect of thermal hydrolysis time and acid leaching time on phosphorus release

2.4 柠檬酸辅助热水解对污泥磷形态的影响

1) ICP-OES 分析。Fe³⁺、Al³⁺、Mg²⁺、Ca²⁺这4种金属离子能够显著与 PO₄³⁻ 结合^[33], 图 5 结果表明, 不同预处理下上清液中这4种金属离子浓度与 PO₄³⁻ 趋势相同, 均随着热水解温度的升高和柠檬酸投加量的增加而增大, 在“先热后酸”、170-0.2 条件下, Fe、Al、Mg 和 Ca 离子的浓度分别达到 3 254.3、268.4、718.7 和 1 705.3 mg·L⁻¹, 释放率分别为 44.8%、10.7%、58.7% 和 73.8%; 同时, “先酸后热”处理中所有样品的四种金属离子浓度均低于相同条件下的“先热后酸”处理 (图中只呈现了 170 °C 处理的样品, 以便于对比)。一方面, 热水解导致污泥细胞裂解, 细胞内的金属离子和磷均被释放至液相, 但部分会被胞外聚合物捕获并形成磷酸化合物^[34]; 另一方面, 柠檬酸可进一步溶解这些磷酸盐, 同时与被吸附在 EPS 上的金属离子

发生络合反应形成可溶性的柠檬酸络合物, 与 PO_4^{3-} 共同释放至液相^[28]。

2) 七步提取法分析。为了探究哪些特定的磷形态有助于磷的释放, 对预处理后的污泥进行了连续的磷形态提取。如图 6(a) 所示, 原泥中的磷形态主要为 Fe(III)-P 和 Al-P , 分别占总磷的 42.63% 和 26.23%, 这是由于在化学强化除磷过程中投加铁盐作为絮凝剂, 铁离子与废水中的磷在电荷中和及吸附架桥作用下形成磷酸盐沉淀后在污泥中积累^[4], 而测得的高 Al-P 含量与上清液中低 Al 离子浓度似乎相互矛盾, 相关研究发现, 污泥中的 Al-P 主要是吸附在无定形铝氧化物上的 P , 而非 AlPO_4 ^[35], 因此, 柠檬酸-热处理对 PO_4^{3-} 和 Al^{3+} 的释放可能不是协同的, 即大量吸附态的 PO_4^{3-} 易于释放, 而 Al(OH)_3 需要在强酸中才能溶解 ($\text{pH} < 3$)^[36], 同时, 部分释放出的 Al 离子可能会通过吸附架桥和电性中和作用与水中的悬浮物和胶体颗粒发生作用从而重新形成污泥固相中的一部分, 从而导致上清液较低的 Al 离子浓度。图 6(b)~(e) 展示了关键磷形态的含量占比变化情况, 无机磷中 Fe(III)-P 和 Al-P 对磷释放的贡献最为显著, 在最佳条件下分别降低至 11.71%、9.56%, 转化率分别为 72.5%、63.6%, 一方面, 酸性环境改变了磷酸盐沉淀的溶解度, 磷酸盐沉淀和溶解的平衡向溶解方向移动, 另一方面, 柠檬酸作为多元羧酸具有还原能力和络合能力^[37-38], 能将污泥中的 Fe(III)-P 还原成溶解度更高的 Fe(II)-P , 并与多价金属离子形成溶解性柠檬酸络合物; 然而 Fe(II)-P 的占比并没有随柠檬酸投加量的增加而增大, 这可能是因为

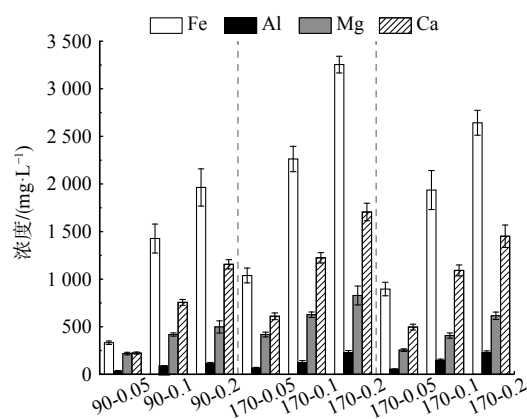
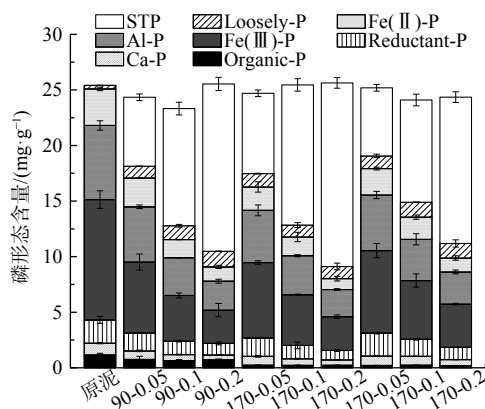
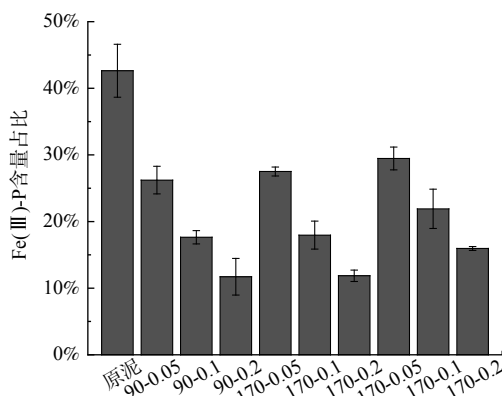


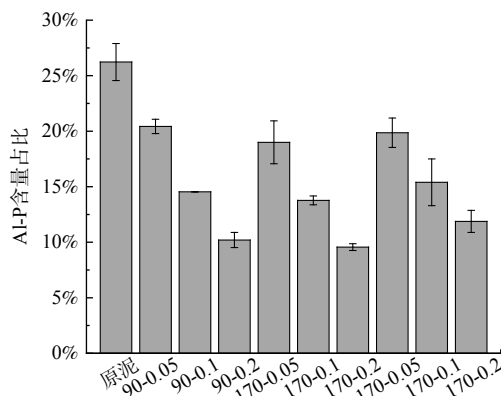
图 5 不同柠檬酸-热处理条件下污泥上清液中金属离子浓度
Fig. 5 Concentration of metal ions in sludge supernatant under different citric acid-heat treatment conditions



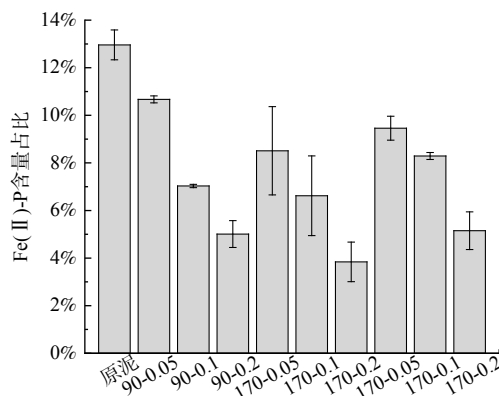
(a) 各磷形态的绝对含量



(b) Fe(III)-P



(c) Al-P



(d) Fe(II)-P

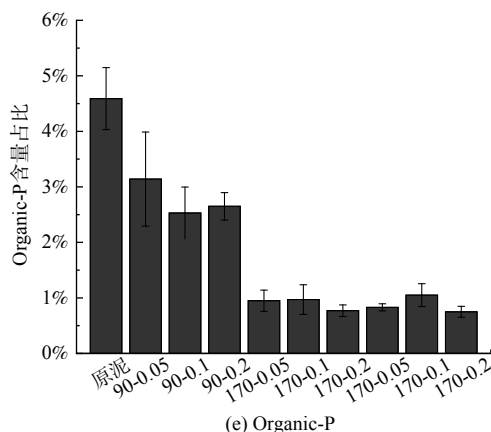
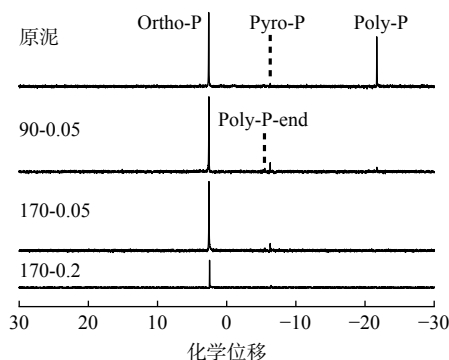


图6 污泥预处理前后磷形态分布

Fig. 6 Phosphorus distribution before and after sludge pretreatment

Fe(II)-P 在酸性 pH 值下的溶解速率高于 Fe(III)-P 被还原成 Fe(II)-P 的速率；高温条件促进了胞内磷的分解与溶出，虽然有机磷仅占总磷的 4.59%，但在 170 °C 时 Organic-P 含量占比最低仅为 0.75%，转化率高达为 83.7%，而柠檬酸对 Organic-P 的释放并无显著促进作用；“先酸后热”处理中固相磷相对“先酸后热”处理更高，结合前文的分析，很可能是柠檬酸释放污泥固相中磷酸盐的能力在热水解过程中受到削弱，这一结果也进一步验证了前文的猜想。

3) ^{31}P NMR 分析。7 步提取法虽然能定量提取有机磷和无机磷，但破坏了聚磷形态并缺失了对其的识别^[4]，利用 ^{31}P NMR 进一步探究柠檬酸-热处理对磷形态的转化和释放机制。原泥和部分“先热后酸”处理污泥的 ^{31}P NMR 波谱结果如图 7 所示。在原泥中主要检测到 3 种磷构型，分别是化学位移在 2~3 的正磷酸盐 (Ortho-P)、-6~-7 的焦磷酸盐 (Pyro-P) 和 -21~-22 的聚磷酸盐 (Poly-P)^[39]。如表 3 所示，Ortho-P 和 Poly-P 分别占总提取磷的 67.40% 和 30.23%，然而未能检测出与 Organic-P 相关的特征峰，这可能是由于 Organic-P (磷酸单酯和磷酸二酯) 含量低于检出限，这与 7 步提取法测得的 Organic-P 含量低的结果一致，在其他研究中也观察到类似情况^[40-41]。在 90-0.05 时，Poly-P 信号强度明显减弱，Ortho-P 信号强度基本保持不变，而 Pyro-P 的信号略微增强，同时还在化学位移为 -5.51 处检测到了聚磷酸盐末端基团 (Poly-P-end) 的微弱信号，Poly-P-end 信号的出现和 Pyro-P 信号的增强说明更多的 Poly-P 水解为短链聚磷酸盐 (Short-chain poly-P) 或 Pyro-P^[42]；保持柠檬酸投加量不变，当温度升高至 170 °C 时，Poly-P 信号消失，说明 Poly-P 已完全分解转化，Pyro-P 和 Ortho-P 含量也小幅度降低；继续将柠檬酸投加量增加至 0.2 g·g⁻¹ DS 时，Ortho-P 和 Pyro-P 信号强度大幅度减弱，表明柠檬酸投加量的增加进一步促进了 Pyro-P 水解并释放了大量的 Ortho-P。

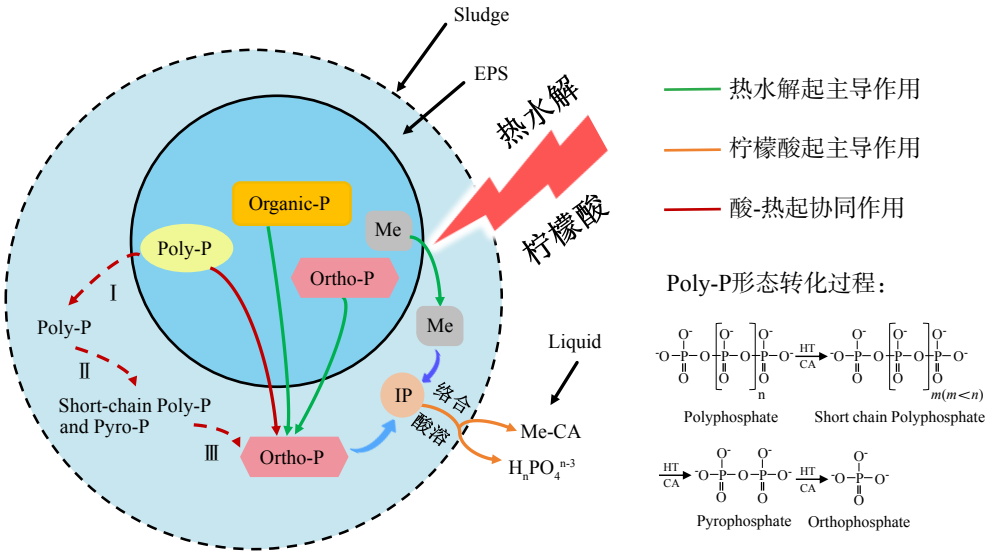
图7 污泥预处理前后的 ^{31}P NMR 图谱Fig. 7 ^{31}P NMR profiles of sludge before and after pretreatment

基于以上讨论，本研究所使用的污泥中主要存在 Ortho-P 和 Poly-P 这 2 种磷构型，且 Ortho-P 主要以 Fe(III)-P 和 Al-P 的形态存在。如图 8 所示，在柠檬酸-热处理过程中，Poly-P 中连接 PO_4^{3-} 的磷酸酐键 (P—O—P) 断裂，Poly-P 被分解成 Short-chain poly-P 或 Pyro-P，这 2 种磷构型会随着温度的升高进一步水解成 Ortho-P，同时 Organic-P 也在热作用下向 Ortho-P 转化，而 Ortho-P 因其形态稳定经热处理后仍大量保留在污泥 EPS 中，并与金属离子结合成 IP；柠檬酸的投加可以通过降低反应体系 pH 值，从而溶解大量以 Fe(III)-P 和 Al-P 为主的 IP 为溶解态磷并与金属离子共同释放至液相，其化学特性（如还原性和络合性）也促进了 IP 的释放。但也有研究表明，Poly-P 也可以在强酸或强碱性条件下水解成 Short-chain poly-P，甚

表 3 根据³¹P NMR 图谱得出的污泥预处理前后不同磷构型的含量及其质量分数

Table 3 ontent of different phosphorus configurations and their mass fractions before and after sludge pretreatment based on ³¹P NMR mapping

样品名称	Ortho-P		Pyro-P		Poly-P	
	含量/(mg·g ⁻¹)	质量分数	含量/(mg·g ⁻¹)	质量分数	含量/(mg·g ⁻¹)	质量分数
原泥	17.24	67.40%	0.52	2.37%	7.66	30.23%
90-0.05	16.93	89.45%	1.02	5.39%	0.98	5.16%
170-0.05	16.65	94.34%	0.99	5.66%	—	—
170-0.2	8.45	95.23%	0.42	4.77%	—	—



至 Pyro-P 和 Ortho-P^[43]，在本研究中也观察到了柠檬酸投加量的增加导致 Pyro-P 信号强度减弱的结果，因此 Poly-P 形态的转化可能是受柠檬酸-热处理共同影响的结果。总之，热水解处理过程更多的是发生磷形态的转化，仅有少量的磷释放至液相，而柠檬酸的投加对磷的释放起主要作用。不足的是，本研究更多的是关注污泥中磷形态的转化与释放过程，而 EPS 作为微生物胞外聚合物具有良好的吸附能力，也是生物除磷的关键载体^[44]，未来的研究会进一步探究 EPS 中磷的迁移和释放规律。

2.5 回收 FePO₄

上清液中高浓度的 Fe³⁺和 PO₄³⁻为 FePO₄ 的结晶回收提供了丰富的原料 (Fe³⁺/P 化学计量摩尔比约为 1.08:1，大于理论值 1:1)，这节省了外源铁投加的费用。相关研究发现，调节 pH 值为 1.5 及以下可以防止除 Fe³⁺外的金属离子与 P 形成沉淀^[20]。实验结果表明，滤液在 pH=1.5 条件下，经 85 ℃ 的水浴加热后产生了米白色沉淀，磷去除率为 63.4%。从 SEM 图像 (图 9(a)) 中观察到回收的沉淀物是由大量的类球形颗粒团聚组成，粒度大小≤1 μm；EDS 图谱 (图 9(b)) 表明，Fe 和 P 是沉淀物中的主要元素，其半定量分析对应的 Fe/P 摩尔比为 1.15:1，略高于 FePO₄ 的 Fe/P 摩尔比 (1:1)，这可能是由于酸热环境也促进了其它铁盐的生成^[35]；然而，仅经过滤干燥后的沉淀物的 XRD 图谱未显示出任何衍射峰，表明回收的球形颗粒物为无定形态，是从溶液中析出时并未形成完整晶核的缘故^[45]。将沉淀物加热到 700 ℃ 时，XRD 图谱 (图 9(c)) 上出现了 FePO₄ 的特征峰，说明在此温度下，FePO₄ 形成了完整的晶核并由无定形向晶态转变。此外，从 XRD 图谱中还检测到了 Fe₃PO₇ 微弱的特征峰，说明有少量的 Fe₃PO₇ 与 FePO₄ 发生了共沉淀；由 FTIR 图谱 (图 9(d)) 可知，在 592.03 cm⁻¹ 处附近的吸收峰是 PO₄³⁻基团中 P—O—P 键的弯曲振动^[45]；在

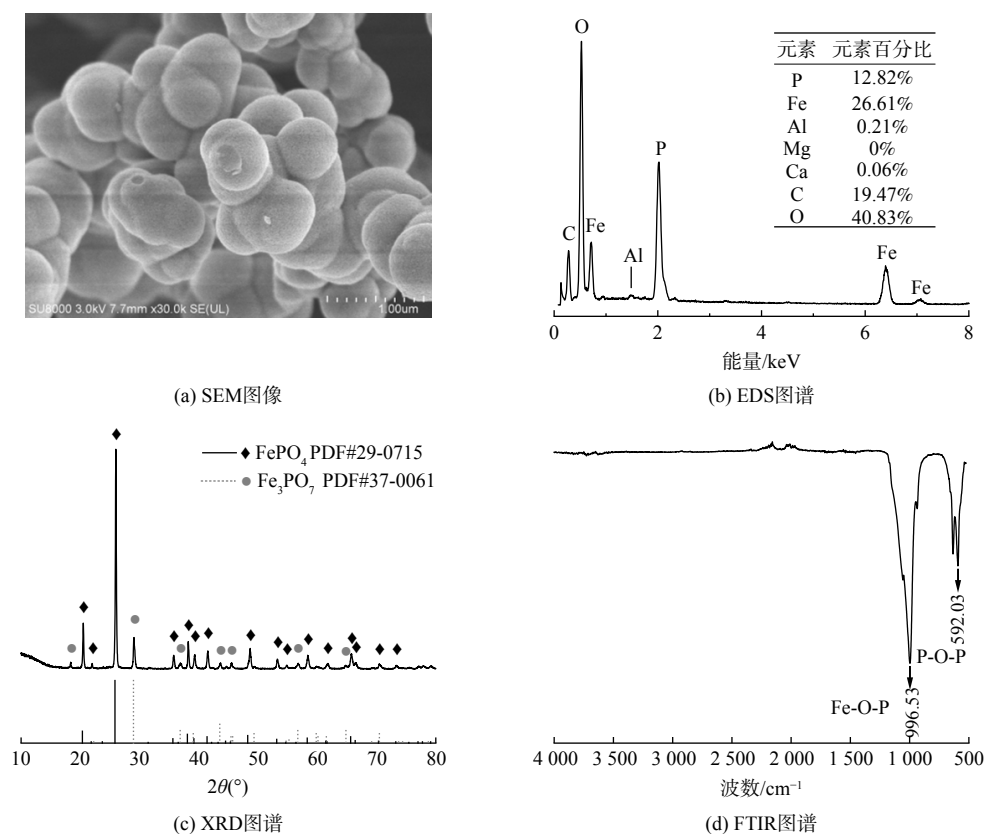


图9 磷回收结晶沉淀物表征

Fig. 9 Phosphorus Recovery Crystalline Precipitates Characterisation

996.53 cm^{-1} 处存在的吸收峰为 Fe—O—P 键的变形振动^[46]，而未发现有关游离水或结合水中—OH 的伸缩和弯曲振动，说明经高温煅烧后的产物为不含结合水的 FePO_4 。以上结果基本可以断定，经 700 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后的回收产物主要成分为 FePO_4 。

3 结论

1) 柠檬酸的投加使热水解污泥液相中 STP 、 PO_4^{3-} 浓度大幅度升高，“先热后酸”处理的磷释放效果优于“先酸后热”处理，前者在柠檬酸投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DS}$ 、热水解温度为 170 $^{\circ}\text{C}$ 、热水解时间为 90 min、和酸浸时间为 120 min 的条件下， STP 、 PO_4^{3-} 浓度可达到 1 479.2 和 1 307.2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，释放率分别为 66.9% 和 59.1%，相较于单独热水解处理分别提高了 448.5% 和 416.7%。

2) 在热水解和柠檬酸联合处理下，污泥固相中的 Poly-P 和 Organic-P 首先转化为形态稳定的 Ortho-P 并与金属离子结合形成 IP，之后 IP 中以 Fe-P、Al-P 为主的磷在柠檬酸作用下大量释放至液相。

3) 采用热诱导沉淀法从最佳磷释放条件下的滤液中回收了较高纯度的 FePO_4 ，磷总体回收率为 37.5%。

参考文献

- [1] CORDELL D, WHITE S. Tracking phosphorus security: Indicators of phosphorus vulnerability in the global food system[J]. Food Security, 2015, 7(2): 337-350.
- [2] LI R H, LI X Y. Recovery of phosphorus and volatile fatty acids from wastewater and food waste with an iron-flocculation sequencing batch reactor and acidogenic co-fermentation[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 615-624.
- [3] 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.
- [4] YU B H, LUO J H, XIE H H, et al. Species, fractions, and characterization of phosphorus in sewage sludge: A critical review from the perspective of recovery[J]. Science of the Total Environment, 2021, 786: 147437.

- [5] LIN H, WANG Y I, DONG Y B. A review of methods, influencing factors and mechanisms for phosphorus recovery from sewage and sludge from municipal wastewater treatment plants[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(1): 111657.
- [6] 廖靖莹, 胡玉娜, 李多坤, 等. 剩余污泥中磷释放技术研究进展[J]. *人民珠江*, 2023, 44(6): 108-115.
- [7] 宜慧, 韩芸, 李玉友, 等. 碱解+低温水热处理改善剩余污泥中温厌氧消化性能工艺[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9): 3927-3932.
- [8] 许德超, 周礼杰, 尹魁浩, 等. 低温热碱破解低有机质污泥及磷形态分析[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(10): 5621-5629.
- [9] 邓红苹. 污泥热水解及焚烧过程中磷的迁移转化和浸出回收研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.
- [10] 宋明阳, 李敏, 袁溪, 等. 污水处理厂污泥磷形态及低温热解-碱解联合处理的释磷效果研究[J]. *环境工程*, 2018, 36(1): 112-117.
- [11] XU X F, XU Q Y, DU Z X, et al. Enhanced phosphorus release from waste activated sludge using ascorbic acid reduction and acid dissolution[J]. *Water Research*, 2023, 229: 119476.
- [12] ZHAO L N, LIU L M, LIU X P, et al. Efficient phosphorus recovery from waste activated sludge: Pretreatment with natural deep eutectic solvent and recovery as vivianite[J]. *Water Research*, 2024, 263: 122161.
- [13] 徐志墙, 李瑶, 周爱朝, 等. 污泥热水解过程中磷的释放规律与影响因素[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(21): 24-30.
- [14] PEREZ C, BOILY J F, SKOGLUND N, et al. Phosphorus release from hydrothermally carbonized digested sewage sludge using organic acids[J]. *Waste Management*, 2022, 151: 60-69.
- [15] YANG Y, RATTÉ D, SMETS B F, et al. Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption[J]. *Chemosphere*, 2001, 43(8): 1013-1021.
- [16] DONG Y C, WANG J J, LIU P F. Dyeing and finishing of cotton fabric in a single bath with reactive dyes and citric acid[J]. *Coloration Technology*, 2001, 117(5): 262-265.
- [17] SOCCOL C R, VANDENBERGHE L P S, RODRIGUES C, et al. New perspectives for citric acid production and application[J]. *Food Technology and Biotechnology*, 2006, 44(2): 141-149.
- [18] 李长玉. 基于蓝铁矿结晶法的污水及污泥中磷回收技术研究[D]. 烟台: 中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2022.
- [19] 刘怡心, 夏琼霞, 李卫华. 从污泥中回收蓝铁矿的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2023, 46(9): 129-137.
- [20] HU S G, YI K X, LI C, et al. Efficient and selective recovery of iron phosphate from the leachate of incinerated sewage sludge ash by thermally induced precipitation[J]. *Water Research*, 2023, 238: 120024.
- [21] LIU Z G, ZHOU S Q, DAI L L, et al. The transformation of phosphorus fractions in high-solid sludge by anaerobic digestion combined with the high temperature thermal hydrolysis process[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 309: 123314.
- [22] ZHANG H L, FANG W, WANG Y P, et al. Species of phosphorus in the extracellular polymeric substances of EBPR sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 714-718.
- [23] RUTTENBERG K. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine-sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(7): 1460-1482.
- [24] KOVAR J L, PIERZYNSKI G M. Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters second edition[J]. *Southern Cooperative Series Bulletin*, 2009, 408-419.
- [25] GU S, QIAN Y G, JIAO Y, et al. An innovative approach for sequential extraction of phosphorus in sediments: ferrous iron P as an independent P fraction[J]. *Water Research*, 2016, 103: 352-361.
- [26] 叶嘉洲. 蓝铁矿形成与分离试验研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.
- [27] 周思琦, 戴晓虎, 戴翎翎, 等. 高温热水解对高含固污泥中磷的形态转化影响[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(4): 1391-1396.
- [28] GONG M, CHU H Y, FENG J W, et al. Regulating the distribution of phosphorus in sewage sludge hydrothermal carbonization products by complexation pretreatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 111921.
- [29] 周顺, 徐迎波, 王程辉, 等. 柠檬酸的热解特性[J]. *烟草科技*, 2011(9): 45-49.
- [30] 傅杰. 高温液态水中的脱羧反应[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [31] 郭智刚, 李苓, 刘晓月, 等. 两种铁氧化物对无机磷的吸附特征分析[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2021, 51(8): 42-48.
- [32] 郁娜. 城市污水处理厂污水磷的化学沉淀特性及影响因素研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- [33] ZHANG M Y, KUBA T. Inhibitory effect of metal ions on the poly-phosphate release from sewage sludge during thermal treatment[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(9): 1157-1164.
- [34] 李瑶. EDTA对低温热水解污泥鸟粪石回收效率和纯度的影响研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
- [35] DU Z X, LIU D Y, LI H Y, et al. Recovery of iron phosphate from secondary sludge by ascorbic and citric acids[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(1): 111917.
- [36] 张晓, 宋旭俊, 施辉献. 氢氧化铝盐酸溶解性能研究及探讨[J]. *云南冶金*, 2021, 50(3): 71-75.
- [37] 刘源, 徐仁扣. 低分子量有机化合物对 MnO_2 和土壤氧化锰的还原溶解作用[J]. *环境化学*, 2015, 34(6): 1037-1042.
- [38] PING Q, LU X, LI Y M, et al. Effect of complexing agents on phosphorus release from chemical-enhanced phosphorus removal sludge during anaerobic fermentation[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 301: 122745.
- [39] CADE-MENUN B J. Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Talanta*, 2005, 66(2): 359-371.
- [40] LI M, TANG Y Y, LU X Y, et al. Phosphorus speciation in sewage sludge and the sludge-derived biochar by a combination of experimental methods and theoretical simulation[J]. *Water Research*, 2018, 140: 90-99.
- [41] HAN X M, WANG F, ZHOU B H, et al. Phosphorus complexation of sewage sludge during thermal hydrolysis with different reaction temperature and reaction time by P K-edge XANES and ^{31}P NMR[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688: 1-9.
- [42] HUANG R X, TANG Y Z. Speciation dynamics of phosphorus during (hydro)thermal treatments of sewage sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24): 14466-14474.
- [43] ZHANG H L, FANG W, WAN Y P, et al. Phosphorus removal in an enhanced biological phosphorus removal process: Roles of extracellular polymeric

- substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(20): 11482-11489.
- [44] BAHGAT N T, WILFERT P, EUSTACE S J, et al. Phosphorous speciation in EPS extracted from aerobic granular sludge[J]. *Water Research*, 2024, 262: 122077.
- [45] 李斌德, 王碧侠, 袁文龙, 等. 钛白副产硫酸亚铁制备电池级磷酸铁[J]. *化工进展*, 2024, 43(8): 4523-4533.
- [46] 赵曼, 肖仁贵, 廖霞, 等. 水热法以磷铁制备电池级磷酸铁的研究[J]. *材料导报*, 2017, 31(10): 25-31.

(责任编辑: 陶雪)

Phosphorus release from sludge enhanced by citric acid assisted thermal hydrolysis and its recovery

YAO Jialin^{1,2}, LIU Jibao², LIU Xiaoyan^{1,3}, SUN Guangyin¹, MAO Yu², QIAN Wei⁴, YU Dawei^{2,*}, WEI Yuansong^{1,2}

1. School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Laboratory of Water Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Shandong Qinghui Environmental Consulting Co., Ltd., Qingdao 266100, China; 4. State Power Investment Group Capital Holding Co., Ltd., Beijing 100033, China

*Corresponding author, E-mail: dwyu@rcees.ac.cn

Abstract In order to improve the efficiency of phosphorus release from sludge, citric acid-assisted thermal hydrolysis co-treatment was used to achieve efficient phosphorus release from sludge and recovery by crystallisation. The optimal phosphorus release conditions and the transformation and release mechanism of phosphorus forms in sludge treated by citric acid-assisted thermal hydrolysis were investigated, and then FePO_4 was recovered from the supernatant by thermally induced precipitation. The results showed that the phosphorus release from sludge was better than that from citric acid-assisted thermal hydrolysis when thermal hydrolysis was followed by citric acid treatment, and that STP and PO_4^{3-} in the supernatant were more efficiently released and crystallised than when citric acid was added first and then thermal hydrolysed, which was achieved at the thermal hydrolysing temperature of $T=170\text{ }^\circ\text{C}$ and the dosage of citric acid $m=0.2\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ DS}$, the concentration of STP and PO_4^{3-} in the supernatant was up to $1\,479.2$ and $1\,307.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, with the release rates of 66.9% and 59.1%, respectively. Different forms of phosphorus in the sludge were first converted to morphologically stable orthophosphates during citric acid-heat treatment, and then the orthophosphates, mainly Fe-P and Al-P, were released in large quantities under the action of citric acid. Higher purity FePO_4 was recovered from the supernatant by thermally induced precipitation with an overall phosphorus recovery of 37.5%. This study provides a new direction for the recycling of phosphorus from sludge.

Keywords thermal hydrolysis of sludge; citric acid; phosphorus release; phosphorus morphology; phosphorus recovery