

## 盐酸酸化调理对污泥热值的影响\*

梁慧玲<sup>1</sup>, 殷世忠<sup>1</sup>, 杨永飞<sup>1</sup>, 孙连鹏<sup>2,3</sup>, 李若泓<sup>2,3</sup>

1. 中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司, 广东 广州 510663
2. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006
3. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广东 广州 510006

**摘要:** 污泥焚烧作为污泥减容减量效果最好的方法, 目前被广泛应用于燃煤发电厂以及垃圾焚烧厂的剩余污泥处理处置中。近年来污泥中无机组分含量普遍较高, 需要向污泥中添加助燃物质进行掺烧, 因此如何提升污泥中有机组分含量, 成为降低污泥焚烧成本的关键问题。研究表明污泥的酸化调理, 不仅可将污泥中含有的无机元素释放到液相中, 从而使污泥中的有机成分富集, 同时该方法具有成本低、操作简单等优点。本文通过对东莞石龙镇污水厂、江门文昌沙污水厂和汕尾西区污水厂的二沉池污泥进行盐酸的梯度酸化调理实验, 探究污泥酸处理与污泥有机物含量、污泥热值之间的关系以及酸化调理导致的污泥无机元素的迁移情况。实验结果表明, 经过盐酸酸化调理后 3 家污水厂对应二沉池干污泥的高位热值分别提升了 4 106.7、3 118.5 和 2669.7 kJ/kg, 相较于调理之前分别提升了 38.14%、35.06% 和 23.21%。

**关键词:** 污泥焚烧; 酸改性; 污泥资源化

**中图分类号:** X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2023)04-0093-09

## The effect of hydrochloric acidification conditioning on calorific value of sludge

LIANG Huiling<sup>1</sup>, YIN Shizhong<sup>1</sup>, YANG Yongfei<sup>1</sup>, SUN Lianpeng<sup>2,3</sup>, LI Ruohong<sup>2,3</sup>

1. China Energy Engineering Group Guangdong Electric Power Design and Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, China
2. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China
3. The Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology of Guangdong Province, Guangzhou 510006, China

**Abstract:** Sludge incineration, as the best practical way to practice the principle of sludge volume reduction, which is currently widely used in coal-fired power plants and waste incineration plants. Since the inorganic content in the sludge is generally in the high level in recent years, it is necessary to add combustion materials to the sludge for incineration to effectively utilize the sludge resources. How to improve the unit content in the sludge has become an important issue in reducing the cost of sludge incineration. Studies have shown that the acid leaching treatment of sludge can release the metal elements in the sludge into the liquid phase. In this paper, the relationship between sludge acid treatment, organic matter content and sludge calorific value of sludge and inorganic elements of sludge caused by acid modification was investigated through gradient acid modification experiments of

\* 收稿日期: 2022-09-09 录用日期: 2022-12-13 网络首发日期: 2023-04-10

基金项目: 中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司资助项目(CG-2021-K-016)

作者简介: 梁慧玲(1979年生), 女; 研究方向: 市政电力; E-mail: 15818888818@139.com

通信作者: 孙连鹏(1973年生), 男; 研究方向: 污泥减量及资源化技术; E-mail: eesslp@mail.sysu.edu.cn

李若泓(1988年生), 男; 研究方向: 高级污水处理技术; E-mail: lirh53@mail.sysu.edu.cn

(孙连鹏、李若泓为共同通信作者)

hydrochloric acid in the sludge of the sewage plant in Dongguan town, the sewage plant in Jiangmen and the sewage plant in Shanwei. The experimental results showed that the acid modification of the sludge increased the calorific value of the dry sludge of the three sewage plants by 4 106.7, 3 118.5 and 2 669.7 kJ/kg, respectively, and the proportion of the original sludge increased by 38.14%, 35.06% and 23.21%, respectively.

**Key words:** sludge incineration; acid modification; sludge recycling

随着我国社会和工业生产的不断发展与进步, 每年都会有大量的城市生活污水和工业废水进入各类污水处理设施, 随之而来的就是污水处理中产生的大量污泥。根据中华人民共和国住房和城乡建设部的统计, 2020年全国各地的污水处理设施一共产生了1 332.7万t的干污泥, 相较于2019年提高了29.5万t。在“十三五”期间, 中央曾提出了“地级及以上城市污泥无害化处理处置率达到90%”的目标, 但是以2020年的统计数据为例, 仅省一级就有部分省份未能达到这一要求。在这样的背景和政策导向下, 如何安全有效地对污泥进行处置就成为了目前资源循环和节能减排领域的一大重点。

目前我国城镇污泥常见的处理技术包括浓缩、堆肥、消化和干化等, 处置方式有卫生填埋、焚烧、土地利用和建材利用等。在此基础上, 为了解决传统污泥处置方式的弊端, 污泥热解、气化和湿式氧化法等新型处理方法应运而生(李哲坤等, 2023)。受限于成本和反应条件的问题, 上述技术无法在短时间内被应用到大规模的生产运行中。因此我国的污泥处理处置方法依然是以干化、堆肥结合填埋、土地利用和焚烧为主。截至2019年, 我国这些主流污泥处理技术的处理能力分别为: 焚烧28 052 t/d、好氧堆肥11 803 t/d、热水解7 278 t/d、厌氧消化6 130 t/d、深度脱水4 730 t/d和干化2 140 t/d。有统计数据表明, 我国污泥处理处置中, 污泥焚烧仅占3%, 大幅度低于欧洲41.5%的应用率(刘鑫等, 2021)。目前主流的污泥处理处置方式(如土地填埋)因过多占用土地资源而受到限制, 污泥焚烧成为了一项具有很大发展前景和提升潜力的污泥减量化、资源化和无害化技术(郝晓地等, 2020)。

和卫生填埋、土地利用等技术相比, 污泥焚烧不仅具有污泥减容率高、环境危害性低和占地面积小等优点, 还能够实现资源的循环利用。污泥焚烧工艺主要包括单独焚烧和耦合焚烧两种类型, 单独焚烧通常适用于含水率较低或有机成分

高(热值高)的污泥, 而对含水率较高、有机组分较低的污泥采用单独焚烧不仅热值低、效果不稳定, 而且焚烧不充分时产生的含有硫氧化物、氮氧化物和固体颗粒物的烟气还会引发二次污染。因此这类污泥处理处置时常向其中投加燃煤、生物质等可燃物质来进行耦合焚烧。耦合焚烧常应用于燃煤电厂和垃圾焚烧厂, 这类设施本身具备高热值的燃料以及较为完善的烟气处理设施, 利用燃煤或者生活垃圾掺烧污泥既可以无害化、减量化处理城市污泥, 也能利用污泥燃烧产生的热值发电, 大幅减少了助燃物的投加成本和污泥的运输成本(马杜娟等, 2021)。

受限于当前剩余污泥本身的低热值特性, 无论单独焚烧还是耦合焚烧都难以在成本较低条件下大规模应用到实际工艺中。面对这一问题, 如何提高污泥本身的热值就成为了关键所在。污泥的热值的影响因素众多, 包括污泥本身的含水率以及污泥中有机组分的含量等。其中污泥的含水率可以通过脱水和干化来降低, 而要提高污泥自身有机物的含量, 则需要将污泥中的无机组分提取释放到液相中, 与此同时将有机组分保留在污泥里。污泥中的无机成分主要包括了氮及其化合物、含磷化合物以及Fe、Al、Ca、Si的氧化物、氢氧化物等。酸改性处理是一种比较常见的污泥预处理方法, 在酸处理条件下污泥中的EPS絮体被水解, 微生物细胞被瓦解, 污泥絮体或细胞内的部分束缚水被释放, 因此常常被应用于污泥脱水(陈丹丹等, 2019); 此外通过酸改性可以将污泥中的金属氧化物和氢氧化物溶解并释放到上清液, 后续通过离心或过滤进行固液分离, 将金属盐类(如铁盐和铝盐)从污泥中分离, 因此研究者常用污泥酸改性来进行电镀污泥中重金属的提取和混凝剂的回收(姜应和等, 2003)。随着近年来大量的铝盐和铁盐被用于污水的絮凝、除磷以及污泥深度脱水的调理剂, 因此污泥中Fe、Al的含量不断上升, 这进一步导致了污泥中有机组分含量的下降, 但同时也为污泥的酸改性研究提供了更

广泛的应用空间。在这样的背景下如果能充分利用酸改性这种简单的化学方法对污泥中Fe、Al、Ca等金属元素的提取并释放到液相, 那么就可以更大幅度地提升污泥中有机组分的含量, 从而提升污泥焚烧时的热值。

本次研究以污水处理厂的二沉池污泥作为实验对象, 通过投加盐酸进行调理, 探究在不同pH值条件下, 污泥有机、无机组分含量和干污泥热值的变化情况。并通过探究污泥酸改性后Fe、Al等金属元素的浸出情况, 对污泥酸改性提升污泥热值的初步机理进行阐述。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

实验所用污泥为污水处理的二沉池污泥, 来自于珠三角地区的3家污水处理厂, 分别为东莞石龙镇污水厂、江门文昌沙污水厂和汕尾西区污水处理厂。3家污水厂污泥的指标测定结果如表1所示。其中东莞石龙镇污水厂和江门文昌沙污水厂的污泥中铁的质量分数都达到了10%, 铝的质量分数位于5%左右。相比之下, 汕尾西区污水厂污泥的铁、铝含量相对较低, 其实验结果可以用于对照和验证, 因此将这3家污水厂的污泥选取作为后续的酸改性实验所用的污泥材料。为了后续表达方便的需要, 以下将东莞、江门和汕尾的污水厂分别简称为A、B、C污水厂。

### 1.2 方法

对取样的二沉池污泥的一系列指标进行测定, 包括污泥的氟化物、固定碳、灰分、挥发分、氯离子、水分和砷的含量, 以及污泥中部分金属元素的含量, 包括钙、镉、铬、汞、钾、铝、镁、锰、镍、铅、钛、铁、铜、锌。

取7份60 mL的稠污泥于烧杯中, 用1 mol/L的盐酸溶液将7份污泥的pH值分别调至1、2、3、4、5、6、7, 同时设置空白样。将调好pH值的污泥置于磁力搅拌器中, 在常温下充分搅拌1 h。之后, 取10 mL搅拌好的污泥, 8 000 r/min、4 °C离心15 min后, 将上清液和下层污泥固体分开保存, 并且对上清液的总铁、总氮、总磷指标, 以及上清液中Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>的质量浓度进行测定; 同时, 另取一部分搅拌后的污泥过滤后直接测定其混合液挥发性悬浮固体质量浓度(MLVSS)、混合液悬浮固体质量浓度(MLSS), 以此推算对应干污泥的高位热值 $H_{hv}$ , 并同时测定滤

表1 3家污水厂污泥的详细指标测定<sup>1)</sup>

Table 1 Detailed index determination of sludge from three sewage plants

检测指标	A污水厂 <sup>2)</sup>	B污水厂 <sup>3)</sup>	C污水厂 <sup>4)</sup>
w(砷)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	42.1	30	—
w(钙)/%	1.17	1.99	0.565
w(镉)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.36	0.86	—
w(铬)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	46	471	—
w(汞)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	0.964	1.34	—
w(钛)/(g·kg <sup>-1</sup> )	0.14	0.41	—
w(铁)/%	11.8	10	5.897
w(铜)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	129	694	—
w(钾)/%	0.33	0.33	0.286
w(铝)/%	4.95	6.97	0.708
w(锌)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	484	761	—
w(镁)/%	0.46	0.7	0.113
w(锰)/(g·kg <sup>-1</sup> )	2.34	1.09	—
w(镍)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	32	162	—
w(铅)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	45	60	—
w(氟化物)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	122	173	—
w(固定碳)/%	4.41	3.53	—
w(灰分)/%	47.7	53.5	—
w(挥发分)/%	41.6	37.2	—
w(氯离子)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	53.4	690	—
w(水分)/%	6.29	5.77	—
MLVSS/MLSS	0.43	0.5	0.53
pH值	7.46	6.42	7.09

1) “—”没有检测; 2) A<sup>2</sup>/O工艺+铝盐除磷; 3) 改良A<sup>2</sup>/O工艺; 4) A/A/O微曝生化池。

饼烘干后的C、H、N、S元素的含量。

### 1.3 分析方法与计算

常见的污泥计算公式常需要污泥氧元素含量参数, 而污泥中金属的存在, 会干扰氧的测定, 因此本文采用周利等(2011)的公式计算污泥的 $H_{hv}$

$$H_{hv} = \frac{25\ 368V_s}{T_s} - 1\ 918.8,$$

式中 $V_s$ 、 $T_s$ 分别代表干燥后的污泥里的挥发分和总固体量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 盐酸调理pH值对污泥有机、无机组分含量影响

图1(a)~(c)显示, 随着酸处理后pH值的降

低, 下层污泥的 MLSS 呈现出下降的趋势, 这是因为污泥固相中所含的无机元素被盐酸提取后释放到上清液中成为离子态, 而随着酸处理 pH 值的降低, 加入的盐酸量越来越多, 提取出的无机元素也就越多。与此同时, 提高酸处理 pH 值后, 下层污泥的 MLVSS 也呈现出下降的趋势, 不过趋势明显缓于 MLSS 下降的趋势, 这是因为在酸性条件下, 污泥中所含有的胞外聚合物(EPS)絮体依然会遭到破坏(吴佳欢等, 2021)。EPS 的主要成分为蛋白质, 还有糖类和少量的核酸、脂类、腐殖质, 随着 pH 值的降低, 污泥颗粒的絮体结构被破坏, EPS 里的部分溶解性有机物质水解后产生的小分子有机物会进入液相。例如 EPS 中的蛋白质类物质在污泥酸化之后会被水解成小分子氨基酸进入上清液, 致使污泥中原有的有机组分发生流失(石琦等, 2020); 图 1(d)显示 3 家污水厂污泥酸处理后

MLVSS/MLSS 都随着 pH 值的下降呈现出上升的趋势, 酸处理 pH 值为 1 时, A、B、C 污水处理厂污泥的 MLVSS/MLSS 相较于各自空白组的原污泥分别上升了 16.19%、12.29% 和 10.52%。这进一步证实了酸改性能够有效提高污泥有机组分的占比, 从而提高干污泥的干化热值。

如图 2(a)~(d)所示, 污泥中碳元素和氮元素所占的比例会随着酸处理 pH 值的下降而呈明显上升的趋势, 对于污泥中的碳元素来说, 经过酸处理后污泥中无机碳的含量很低, 因此干污泥中碳元素的含量和 TOC 的含量十分接近, 其实际上也就代表着污泥中有机成分的含量, 这种变化趋势也从另一个角度佐证了污泥酸改性对污泥有机组分含量提升的效果。相比之下, 硫元素和氢元素含量随着 pH 值的变化则不是很明显。

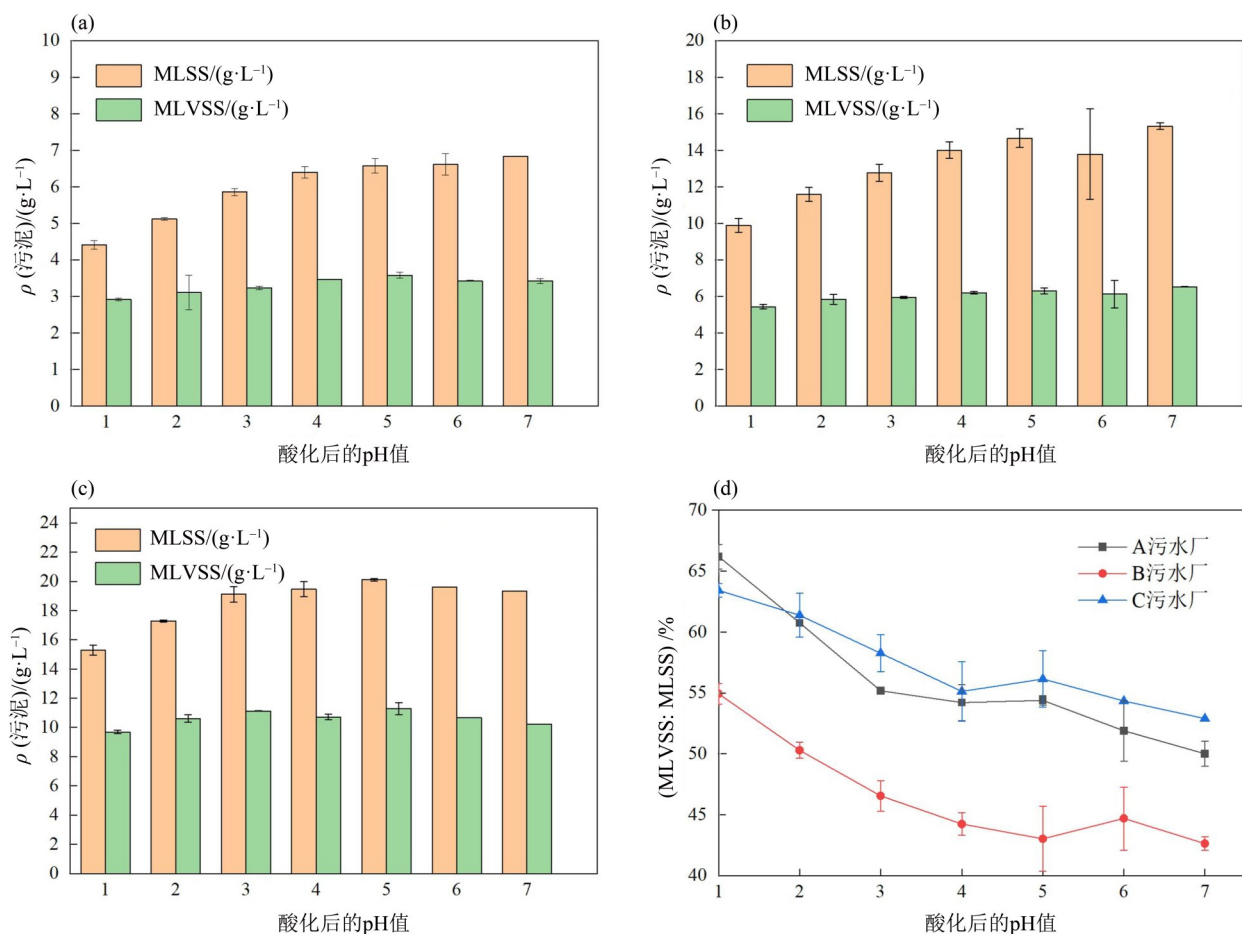


图1 (a)~(c) A、B、C 污水厂污泥不同 pH 值下酸处理的 MLSS 及 MLVSS 的质量浓度;

(d) 3 家污水厂污泥不同 pH 值下酸处理后的 MLVSS/MLSS

Fig. 1 (a)~(c) MLSS and MLVSS of the sludge under different pH acidification treatment of the A, B and C sewage plant; (d) MLVSS/MLSS of sludge under different pH acidification treatment and centrifugal substation sludge from three sewage plants

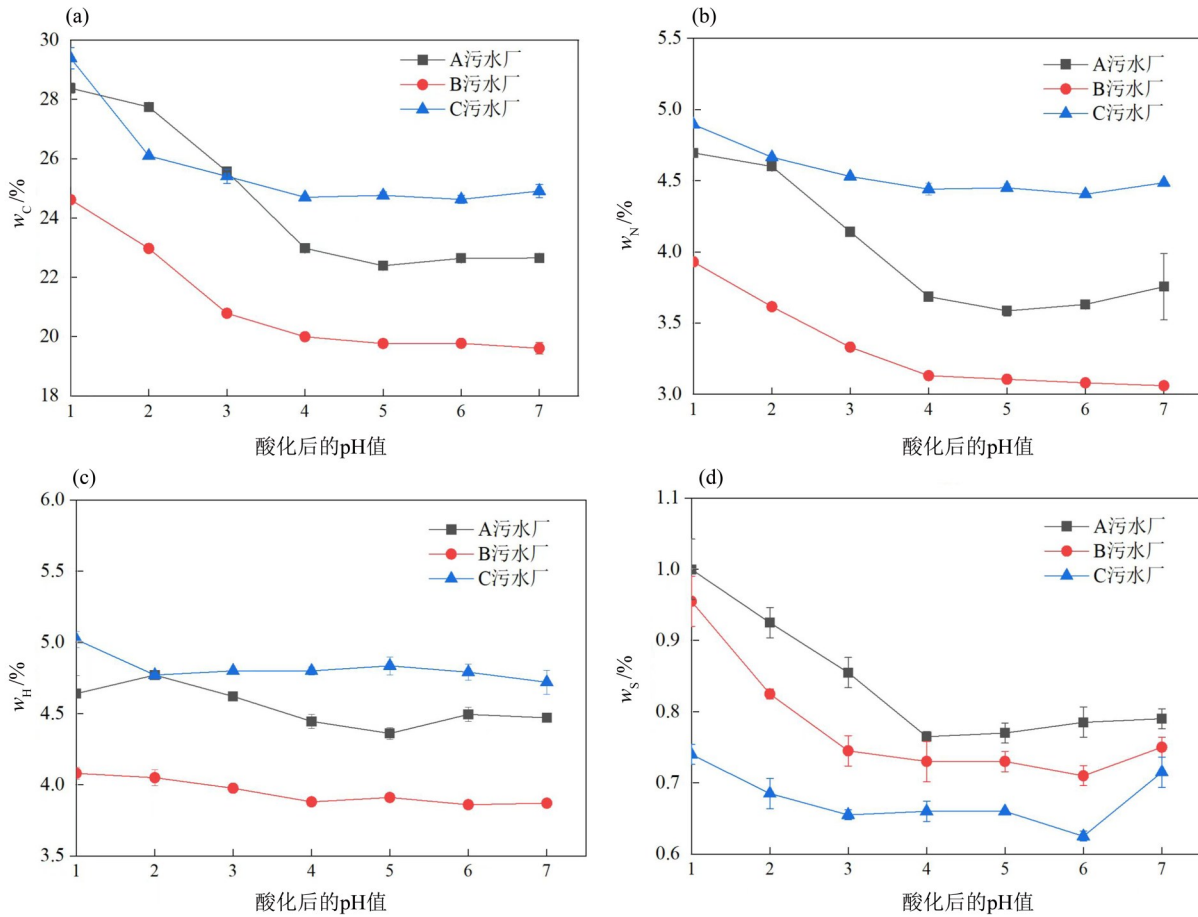


图2 (a)~(d)A、B、C污水厂不同pH值下酸处理后干污泥中C、H、N、S元素的质量分数

Fig. 2 (a)-(d) C, H, N, S element content of the dry sludge under different pH acidification treatment of the A, B and C sewage plant

### 2.2 盐酸调理 pH 值对污泥热值的影响

3家污水厂各酸处理 pH 值下对应的干污泥高位热值如图3所示。在3家污水厂污泥的酸处理实验中, 依然是A污水厂的污泥在酸处理至pH值为1后干污泥高位热值相较于原污泥增量最高, 达到了4 106.7 kJ/kg, 增幅占原泥热值的38.14%, 而B、C污水厂污泥相应增加的热值分别为3 118.5和2 669.7 kJ/kg, 增幅占原污泥的比例分别为35.06%和23.21%。

### 2.3 盐酸调理 pH 值对污泥金属元素浸出的影响

从表1中可以看出污泥中含量相对较高的6种金属元素分别是Fe、Al、Ca、Na、Mg、K, 因此污泥酸处理后有机、无机组分含量的变化主要取决于这些金属元素从污泥到液相的迁移释放情况。从图4(a)~(f)中可以看出这6种金属元素在上清液的质量浓度都随着酸处理pH值的下降呈现上升的趋势, 但是具体的变化细节却不完全相同, 这是由于不同的金属元素在污泥中的存在形式不同。对于铁和铝这两种金属元素, 从图4(a)和(b)中可

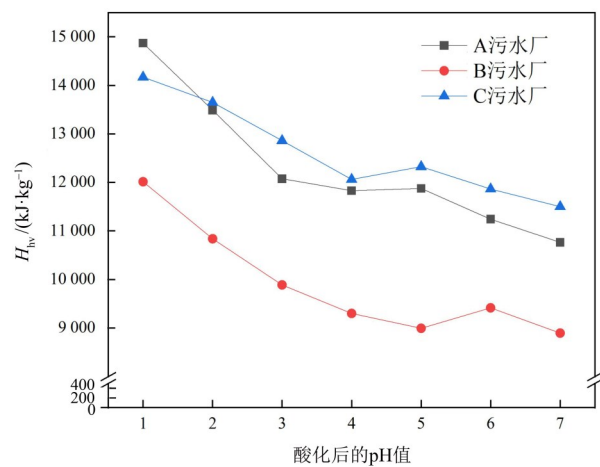
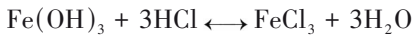
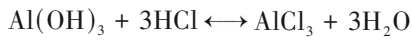


图3 3家污水厂污泥各酸处理pH值下对应的干污泥高位热值  
Fig. 3 The high calorific value of dry sludge corresponding to the acidification pH of each sludge of the three sewage plants

以看出它们在某一pH值的区间内大量浸出进入到上清液, 其中Al元素的这一pH值区间位于2~3之间; 而Fe元素的这一pH值区间则随着污泥性质的不同而改变, 目前推测这种差异性是由污泥MLSS

不同造成的。本实验的这 3 家污水厂中, 污泥 MLSS 越高, 其酸处理后上清液 Fe 元素含量大量增加时所对应的 pH 值越低。

污泥中的含 Fe、Al 元素的物质主要来源于污水絮凝处理时所投加的絮凝剂(Qu et al., 2021)。由于目前生活污水的絮凝工艺中, 应用最广泛的无机絮凝剂包括了铁盐和铝盐絮凝剂, 污泥中铁主要以无定型的氢氧化物形态存在(Tian et al., 2022)。与之相似铝的存在形式主要为絮凝剂中  $\text{Al}^{3+}$  水解后产生的无定型(氢)氧化物, 以及铝离子的一些聚合物(韩芸等, 2019; 蒋翠婷等, 2019)。因此污泥中铁、铝被盐酸浸出的反应式如下所示(仅以金属氢氧化物为例)(Ong et al., 2018)

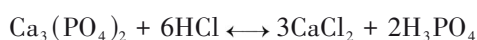
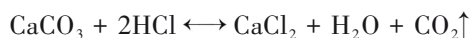
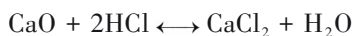
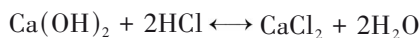


两种金属的浸出机理都是氢氧化物被强酸溶解产生金属离子, 进入到上清液中。对于该类型的浸出反应, 理论上在反应温度一定以及反应达到平衡时, 其上清液金属离子浓度(活度)与酸处理 pH 值存在以下关系(Kuan et al., 2010)

$$C_{i\infty} = \frac{K_{\text{sp}i}}{K_w^n} C_{\text{H}}^n = \frac{K_{\text{sp}i}}{K_w^n} e^{-\text{pH} \cdot n}, \quad (1)$$

其中  $C_{i\infty}$  代表平衡状态下的金属离子浓度,  $K_{\text{sp}}$  代表金属氢氧化物的溶度积常数,  $n$  代表金属离子所带的电荷数,  $C_{\text{H}}$  为平衡状态下的氢离子浓度,  $K_w$  为离子积常数。式(1)显示酸处理后上清液中溶出的金属元素含量随着 pH 值的下降呈指数型上升趋势, 该关系式所对应曲线的变化趋势与图 4(a) 和 (b) 中所显示出的变化趋势类似。

在污水处理时, 由于含钙絮凝剂的使用(如聚合氯化铝钙), 以及化学除磷时石灰石或者  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的投加(盛广宏等, 2017), Ca 元素主要以氢氧化物、氧化物、磷酸盐和碳酸盐的形式存在于干污泥中(师帅, 2019), Mg 元素在污泥中的存在形态与 Ca 元素相似。下面以 Ca 元素为例, 概括污泥中 Ca、Mg 等元素在酸处理后进入液相的化学机理



由于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  等难溶物的  $K_{\text{sp}}$  仍高于铁和铝的氢氧化物, 因此在刚开始酸处理, pH 值较低时上清液中仍有  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  存在。随着酸处理 pH 值的持续下降, 污泥中的 Ca、Mg 在 pH 值位

于 5 的区间时大量地被酸浸提取到上清液, 上清液中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度显著提高; 当 pH 值继续下降时, 上清液中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度也继续上升但是趋于平缓。从图 4(e) 和 (f) 中可以看出污泥酸处理时上清液中 Ca、Mg 元素的含量随着 pH 值降低的变化趋势相似, 但是和之前 Fe 和 Al 元素的变化趋势存在差异性, 这是因为除了化学机理外, 污泥中 Ca、Mg 元素的酸溶出也存在着生化过程。污泥中一些高价阳离子(如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 通过“电中和”和“吸附-架桥”等作用与 EPS 及细菌表面的负电荷架桥连接, 从而使 EPS 中的大分子有机物和微生物细胞之间实现架桥连接, 以此来维持稳定的污泥絮体结构(庞鹤亮, 2020)。由于污泥在酸处理低 pH 值条件下, 其 EPS 结构会遭到一定程度的破坏, 因此随着污泥里微生物细胞的破裂, 承担架桥作用的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  会从污泥中被释放到上清液中。

从图 4(c) 和 (d) 中可以看出, 污泥酸处理时上清液的  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  质量浓度随着 pH 值下降而变化的趋势较为相似。上清液中  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  质量浓度在酸处理的作用下变化幅度很低, 并且其质量浓度随 pH 的降低呈现出波动状态。由于 K、Na 以离子态在污泥细胞内大量存在, 参与物质运输和能量代谢, 同时调节渗透压, 保持细胞内合适的水活度及酸碱平衡(何宝燕等, 2007)。因此加酸调理后, 污泥细胞壁被破坏, 胞内的  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  被溶出进入液相。

由前文可知, 污泥在酸改性后有机物含量上升和热值提高的直接原因都是污泥中无机组分含量降低, 如图 5(a) 所示。无机组分含量的变化首先和盐酸对金属元素的提取释放有关。图 5(b) 中列出了当酸处理 pH 值为 1 时, 上清液金属离子含量的增加量占污泥无机组分(即污泥 FSS) 下降量的百分比, 这个比例代表着在强酸性条件下, 各金属元素被释放到上清液后, 对污泥无机组分减少的贡献比例, 也即对污泥热值提升的贡献比例, 从图 5 中可以看出, 铁元素从固相到液相中的迁移对污泥热值提升的贡献是所有金属元素中最大的, 其后依次是钙、铝、钠、镁和钾。在 pH 值为 1 的条件下, 6 种主要金属元素从固相到液相的迁移对 A 污水厂、B 污水厂、C 污水厂污泥热值提升的贡献比例分别为 37.06%、25.32% 和 26.70%。根据电荷守恒的规则, 上清液中金属含量增加必然同时导致一些无机非金属元素从固相中被提取释放出来, 产生阴离子保持体系电中性, 而剩下的贡献

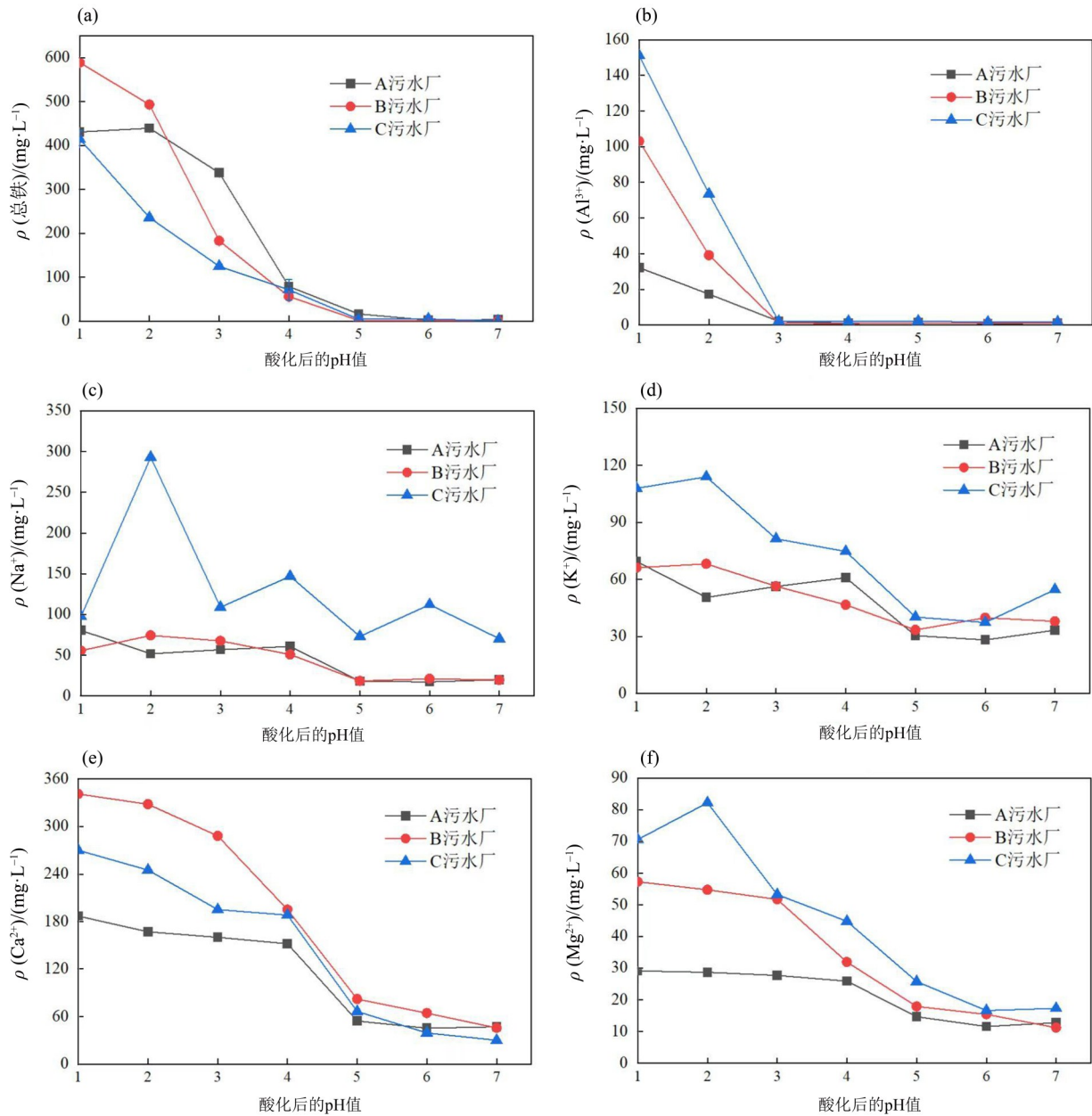


图4 (a)~(f)为A、B、C污水厂污泥不同pH值下酸处理、离心后上清液中总铁、Al<sup>3+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>质量浓度  
 Fig. 4 (a)~(f) The total iron, Al<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ion concentrations under the supernatant acidified  
 in different pH and centrifugation of sludge from A, B and C sewage plant

比例则由这些无机非金属元素子从固相到液相的迁移来实现。

除金属元素外, 非金属元素在酸改性的条件下也会被提取释放到液相中, 成为离子态。图6(a)和(b)分别显示了污泥酸处理离心后, 上清液中TP、TN的浓度, 从图6中可以明显看出随着酸处理pH值的下降, 被释放到液相中的磷越来越多, 相比之下释放到液相中的氮(包括NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)变化并不明显。在对污泥进行酸、碱改性时, 污泥细胞壁会受到破坏, 胞内的大量无机磷

溶出到上清液, 造成污泥的无机组分降低(彭信子等, 2017)。此外, 污泥中的磷酸盐固体也会在酸性条件下被溶解而进入液相。在pH值为1的条件下, 从A、B、C污水厂污泥细胞内溶出到上清液的总磷占无机组分降低量的比例分别为7.62%、6.35%和6.29%, 污泥中磷元素从固相到液相的迁移也是酸改性后污泥热值上升的重要原因, 不过伴随着磷的释放, 一些胞内的小分子有机物也会随之流失进入液相, 从而导致污泥有机组分的损失。

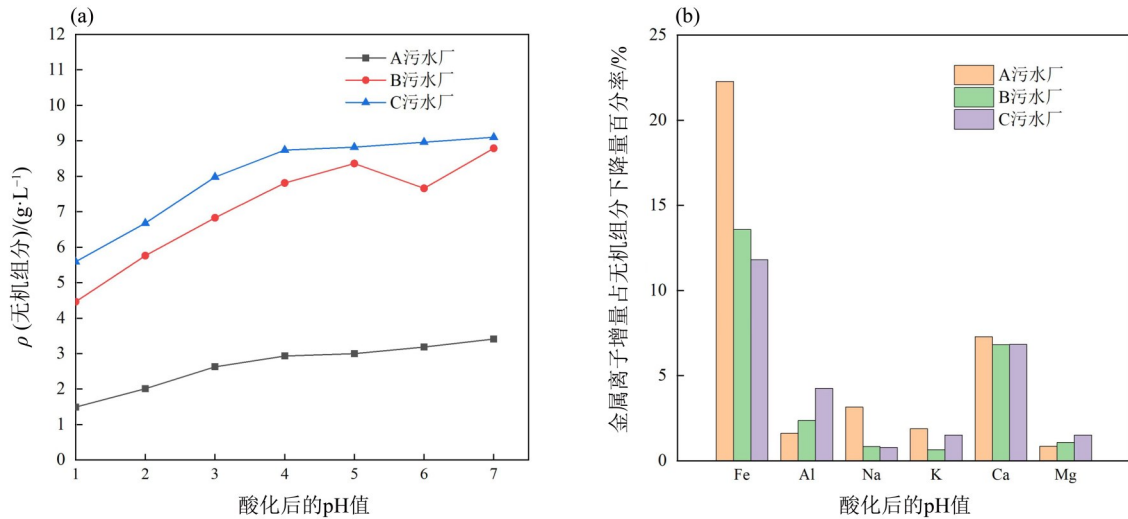


图5 (a) 3家污水厂污泥在不同酸处理pH值下无机组分的质量浓度;

(b) 酸处理pH值为1时, 上清液金属离子含量的增量占污泥无机组分下降量的百分比

Fig. 5 (a) The content of inorganic fractions contained in the sludge of the three sewage works under different acidification pH conditions;(b) The increase metal content corresponding to the supernatant metal ions accounts for the percentage of the sludge inorganic fraction reduction in the case of pH equal to 1

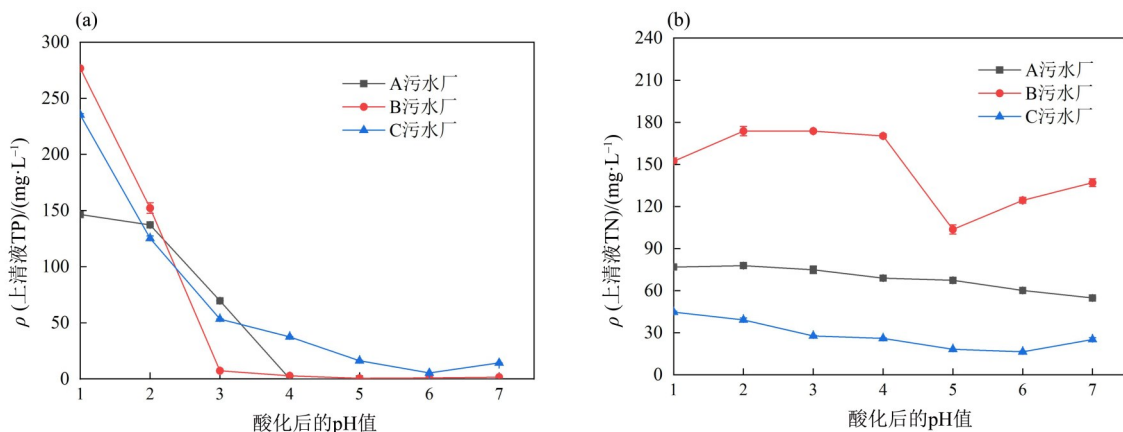


图6 (a) 污水厂污泥不同pH值下酸处理、离心后上清液中的TP质量浓度;

(b) 污水厂污泥不同pH值下酸处理处理、离心后上清液中的TN质量浓度

Fig. 6 (a) The Total phosphorus concentrations under the supernatant acidified in different pH and centrifugation of sludge;  
(b) The Total nitrogen concentrations under the supernatant acidified in different pH and centrifugation of sludge

### 3 结论

1) 综上所述, 污泥酸改性对污泥的有机组分含量以及干污泥高位热值的提升均具有一定效果, 对于本次实验所使用的A污水厂、B污水厂和C污水厂的二沉池污泥, 在经历了梯度pH值酸改性试验后, 其MLVSS/MLSS最大分别提高了16.19%、12.29%和10.52%, 而干污泥的高位热值最大分别提高了4 106.7、3 118.5和2 669.7 kJ/kg。

2) 在污泥酸改性过程中部分无机组分中的元素, 包括金属元素Fe、Al、Ca、Mg、Na、K和非金属元素P会被释放到液相中, 导致污泥无机组分

的下降, 进而使得污泥有机组分含量相对上升。这其中贡献比例最大的分别是铁元素、钙元素和磷元素从固相到液相的迁移过程。

3) 目前背景下污泥酸改性能有效提升污泥热值的初步机理为, 由于前期的絮凝、除磷等步骤, 过量的絮凝剂和除磷药剂进入污泥中, 污泥中的Fe、Al、Ca、Mg元素的含量大幅增加, 存在形式主要以其氢氧化物为主, 加酸调理后以离子态被释放到液相中; 与此同时, 随着体系pH值的不断降低, 加入的酸破坏了污泥的细胞壁, 导致部分胞内的无机磷和 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 和EPS中存在的Ca元

素被释放到液相中,大量的无机元素由固相进入液相,导致了污泥有机组分含量的相对升高,从而使得污泥的热值得到了提升。

4)在目前污泥中铁、铝、钙含量较高的背景下,污泥的酸改性处理可以有效提升污泥热值,

除此之外,其低成本且操作简便,适合于大规模生产运行,最后还能够将上清液的金属离子重新利用,例如合成鸟粪石进行磷回收,以及合成絮凝剂等等。

#### 参考文献:

- 陈丹丹, 窦昱昊, 卢平, 等, 2019. 污泥深度脱水技术研究进展[J]. 化工进展, 38(10): 4722-4746.
- 韩芸, 胡玉洁, 连洁, 等, 2019. 铝污泥酸化提取液改性沸石的除磷特性及机制[J]. 环境科学, 40(8): 3660-3667.
- 郝晓地, 于晶伦, 刘然彬, 等, 2020. 剩余污泥焚烧灰分磷回收及其技术进展[J]. 环境科学学报, 40(4): 1149-1159.
- 何宝燕, 尹华, 彭辉, 等, 2007. 酵母菌吸附重金属铬的生理代谢机理及细胞形貌分析[J]. 环境科学, (1): 194-198.
- 姜应和, 张发根, 2003. 化学污泥中铝盐混凝剂的回用[J]. 环境科学与技术 (1): 38-39+62-65.
- 蒋翠婷, 刘珊, 张悦, 等, 2019. 化学改性铝污泥强化Cu<sup>2+</sup>的吸附[J]. 应用化工, 48(3): 506-510.
- 李哲坤, 张立秋, 杜子文, 等, 2023. 城市污泥不同处理处置工艺路线碳排放比较[J]. 环境科学, 44(2): 1181-1190.
- 刘鑫, 惠秀娟, 唐凤德, 2021. 我国典型城市污泥产生量处理处置现状及经济学趋势分析[J]. 环境保护与循环经济, 41(4): 88-93.
- 马杜娟, 黄纯琳, 李顺泉, 等, 2021. 燃煤电厂掺烧城市污泥性能分析[J]. 当代化工研究, (24): 116-118.
- 庞鹤亮, 2020. 基于阳离子调控的剩余污泥产酸发酵强化研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学.
- 彭信子, 刘志刚, 周思琦, 等, 2017. 市政污泥中磷的释放研究进展综述[J]. 净水技术, 36(1): 27-32.
- 盛广宏, 刘坤, 许开华, 等, 2017. 酸浸出法回收冶金污泥中的有价金属[J]. 化工环保, 37(4): 476-480.
- 师帅, 2019. 生物膜工艺剩余污泥碳源与磷回收研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学.
- 石琦, 黄润珪, 王洪涛, 等, 2020. 酸化/氧化/絮凝联合调理污泥的全过程研究[J]. 环境污染与防治, 42(10): 1263-1268+1284.
- 吴佳欢, 张岳琦, 朱明, 等, 2021. 酸化/氧化调理对活性污泥胞外聚合物及脱水性能影响研究[J]. 新能源进展, 9(6): 449-460.
- 周利, 郭雪松, 肖本益, 等, 2011. 城市污水处理厂剩余污泥热值估算方法研究[J]. 给水排水, 47(9): 134-139.
- KUAN Y C, LEE I H, CHERN J M, 2010. Heavy metal extraction from PCB wastewater treatment sludge by sulfuric acid[J]. J Hazard Mater, 177(1/2/3): 881-886.
- ONG D C, de LUNA M D G, PINGUL-ONG S M B, et al, 2018. Manganese and iron recovery from groundwater treatment sludge by reductive acid leaching and hydroxide precipitation [J]. J Environ Manag, 223: 723-730.
- QU Z, SU T, ZHU S, et al, 2021. Stepwise extraction of Fe, Al, Ca, and Zn: A green route to recycle raw electroplating sludge[J]. J Environ Manage, 300: 113700.
- TIAN L, SONG J, REN Y, et al, 2022. Biosynthesis and recycling of magnetite nanocatalysts from Fe-rich sludge [J]. Resour Conserv Recycl, 182: 106348.

(责任编辑 张冰)