赵 元,张 静,马 军.水热处理前后市政污泥中重金属及磷形态分布研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(12):6706-6716.
Zhao Y, Zhang J, Ma J. Speciation distribution of heavy metals and phosphorus in municipal sludge before and after hydrothermal treatment [J]. China Environmental Science, 2025,45(12):6706-6716.

水热处理前后市政污泥中重金属及磷形态分布研究

赵 元,张 静*,马 军 (哈尔滨工业大学环境学院,污泥安全处置与资源化技术国家工程研究中心,黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要：以市政污泥为研究对象开展水热处理,分析固/液相中重金属与磷的赋存特性.通过改进的欧共体标准物质局(BCR)连续提取法与浸出毒性检测分析重金属迁移规律及生态风险;采用改进 Hedley 法解析水热炭中磷形态转化.结果表明,经过水热处理后,污泥中绝大多数重金属富集在水热炭中,并向更加稳定的形态转化,生态风险指数降至 30%以下.磷在水热炭中富集率达 90%以上,其形态主要由 NaOH 溶解态(NaOH-P)转化为 HCl 溶解态(HCl-P)和残渣态(Res-P),稳定性增强.总而言之,水热处理将重金属和磷富集在水热炭中,同步降低重金属生态风险与磷流失风险.

关键词：市政污泥；水热处理；水热炭；重金属；磷
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)12-6706-11

Speciation distribution of heavy metals and phosphorus in municipal sludge before and after hydrothermal treatment. ZHAO Yuan, ZHANG Jing*, MA Jun (National Engineering Research Center for Safe Disposal and Resources Recovery of Sludge, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China). *China Environmental Science*, 2025,45(12)：6706~6716

Abstract：Hydrothermal treatment was applied to municipal sludge to investigate the speciation distribution of heavy metals and phosphorus in solid and liquid phases. The migration behavior and ecological risks of heavy metals were analyzed using the improved European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction method combined with leaching toxicity assessment, while phosphorus transformation in hydrochar was examined by modified Hedley fractionation. Results indicated that most heavy metals were enriched in hydrochar and converted into more stable forms, with the ecological risk index decreasing to below 30%. Phosphorus was concentrated in hydrochar with an enrichment efficiency exceeding 90%, and its speciation shifted predominantly from NaOH-extractable phosphorus (NaOH-P) to HCl-extractable phosphorus (HCl-P) and residual phosphorus (Res-P), indicating enhanced stability. In conclusion, hydrothermal treatment achieved co-enrichment of heavy metals and phosphorus in hydrochar, simultaneously reducing the ecological risk of heavy metals and the leaching risk of phosphorus. These findings provide a theoretical basis for the stabilization treatment of municipal sludge.

Key words：municipal sludge；hydrothermal treatment；hydrochar；heavy metals；phosphorus

随着全球城市化进程加速,污水处理规模持续扩大,导致污泥产量急剧攀升.统计数据显示,2025 年城市污泥年产量已突破 2.5 亿 t,其中中国占比达 35%[1].污泥作为污水处理过程的副产物,成分复杂,含有病原体、重金属等污染物,且含水率高(>95%),易腐败变质[2],其安全处置面临严峻的技术与经济挑战.“稳定化、无害化、减量化、资源化”是污泥处理处置行业的核心目标,但现有技术难以实现多重目标的协同优化[3].与此同时,全球磷矿资源枯竭问题日益凸显.根据现有磷矿资源储量评估及当前消耗趋势预测,世界范围内磷矿资源或将在 50~400 年内枯竭[4],中国磷矿储备或将于 2045 年耗尽[5].作为生命体必需的非再生资源,磷的可持续利用已成为全球性课题.值得注意的是,市政污泥富含磷元素(干基含量可达 2%~6%),其资源化利用可替代约 10%~20%的磷肥需求[6-7],这对构建磷素循环体系有战略意义.

污泥处理处置中污染控制与磷资源回收的协同增效研究,是固废领域亟需解决的科学问题.水热处理通过在密闭容器内构建高温高压液态环境实现热化学转化过程,具有无需干燥预处理、可高效分解有机质、二次污染少等优势,在有机固废处理领域

收稿日期：2025-06-09
基金项目：国家自然科学基金(22422602);污泥安全处置与资源化技术国家工程研究中心科研基金项目(哈尔滨工业大学,Z2024A016)
* 责任作者, 教授, zhang_jing@hit.edu.cn

备受关注[8-9].污泥作为典型高含水率固废,可以通过水热处理实现脱水减量[10].其反应温度一般为 150~350°C,压力为 1.5~16MPa,停留时间为 15~120min[11].产物包括水热炭(富含多孔碳结构)、水热液(含氮磷及有机酸)及微量不凝气体(以 CO_2 为主)[12].为破解污泥水热产物的环境安全消纳与资源化利用瓶颈,研究者逐步将焦点转向产物的高值化利用路径,其中水热炭在土壤改良领域的潜力近年来备受关注[13].研究显示,以污泥为原料制备的水热炭具有改良土壤结构、提升土壤保水保肥能力的潜力[14].然而,重金属和磷的赋存形态和迁移路径直接影响产物的环境安全性与资源化路径:若重金属以不稳定形态残留于水热炭中,在土壤施用时可能因环境 pH 值、氧化还原条件变化而释放,威胁生态安全;磷若以可溶态释放至水热液中,需额外分离提取,若形成难溶磷酸盐则降低其作为肥料的有效性[14-15].水热过程中重金属和磷的迁移转化受诸多因素影响,其中温度作为关键影响因素,通过影响重金属和磷的溶解-沉淀、吸附-解吸等过程改变其形态.温度升高会使水热炭中重金属总含量增加(超 90%转移至此,浓度高于原泥)[16];从 180°C 升至 250°C 时,水热炭总磷增加,非磷灰石无机磷从 38.3mg/g 增至 41.3mg/g(占比从 73.8%降至 68.2%),磷灰石磷从 13.6mg/g 增至 19.3mg/g(占比升至 31.8%),这与高温促进金属离子沉淀相关[17];而化学试剂的添加(如酸、碱等)则可调节体系 pH 值,改变矿物溶解度与元素络合行为,影响其形态分布.pH 值显著影响 Pb、Ni、Cd、Zn 等重金属的稳定性、化学形态及积累[18].通过改变金属溶解度也可以调控磷形态,如低 pH 值下磷灰石磷转化为非磷灰石无机磷,有机磷转化为无机磷[19].硫酸在酸性催化剂中具有显著优势,其二级解离特性提供更高质子浓度,促进生物质脱水,形成孔隙结构稳定的水热炭,优于盐酸和硝酸[20].处理奶牛粪便时,经硫酸辅助水热炭化后,碳含量从 40.80wt%提升至 49.52wt%,Ca、Mg 等元素浸出率增加,残留率(如 Ca 为 30.6%)低于乙酸组(如 Ca 为 33.8%)[21].奶牛粪便经硫酸辅助水热炭化处理时,模型溶液中氨挥发损失约 2.3%,显著低于甲酸(14.3%)、柠檬酸(14.5%)和草酸(13.7%)[22].硫酸辅助水热处理咖啡樱桃废弃物时,糖类等化学品总产率达 51.24%,优于盐酸(28.88%)、硝酸(35.21%)和磷酸(31.07%)[23].尽管存在设备腐蚀问题,成本低廉、脱水性好、氧化性强等优点,使硫酸常作为反应助剂用于强化污泥水热处理[24].

现有研究虽对污泥水热过程中重金属和磷的迁移转化有所探索,但多聚焦单一因素的影响,缺乏对温度与助剂协同作用下其迁移转化规律的探究.这限制了学界对污泥水热过程中重金属与磷的深入认知,也给污泥资源化利用、污染控制等工作带来阻碍.与此同时,污泥中含有的钙、铝、铁等金属可与磷形成难溶性金属磷酸盐,决定磷在固相中的形态,如铁与磷结合形成 $FePO_4$ 沉淀,钙与磷结合形成磷灰石磷,铝参与构成非磷灰石无机磷[17,19].在磷形态分析上,多数研究采用的在欧洲标准测试委员会框架下发展的磷含量测定(SMT)法难以区分生物有效性和稳定性,Hedley 分级提取法经修正简化后可弥补这一不足,为生物炭中磷的利用评估提供支撑.基于此,本研究以市政污泥为研究对象,探究温度改变与硫酸投加与否对污泥水热过程中重金属和磷的迁移转化行为的影响,为评估污泥水热产物环境风险及推动污泥资源化利用提供理论依据与技术支撑.

1　材料与方法

1.1　试验原料

污泥样品取自某污水处理厂脱水机房泥饼,该泥饼为二沉池产生的剩余污泥,经叠螺浓缩机浓缩、板框压滤脱水至含水率约 80%.取一定量泥饼,与去离子水按一定质量比混合,配制成含水率为 90%的均质泥浆,于 4°C 冷藏保存,并于 30d 内完成试验.原始污泥 pH 值为 7,有机质含量为 58%.

1.2　试验设计

本研究旨在探究温度与硫酸投加对污泥水热过程中磷与重金属迁移转化规律的联合影响.核心变量及其水平基于前期参数筛选试验确定(温度 180~250°C;初始压力 0.4~2.6MPa,介质为空气;时间 30~150min;70%硫酸投加量 0~10mL/kg 污泥,以含水率 90%计).结果表明,温度与硫酸投加为显著影响因素,因此确定为核心变量.温度选取 200°C(可实现有效脱水,泥饼含水率降至 70%)、220°C(脱水性能关键优化点,悬浮固体含量降幅 40%,挥发性悬浮固体含量降幅 75%)和 250°C(本

研究温度上限);初始压力与时间因对脱水减量效果的影响相对小,故分别固定为 0.5MPa 和 60min;70%硫酸投加量设置为 0 与 10mL/kg 污泥(以含水率 90%计)两个水平,以构建“添加硫酸/不添加硫酸”的对比体系.基于此共设立 5 组核心试验,其中“200°C,不加硫酸”组因污泥脱水效果较差,未纳入后续表征分析.

1.3 试验方法

采用容积为 2L 的高压反应釜(最高工作温度 300°C,最大工作压力 10MPa)进行试验.将反应温度设置为 200°C, 220°C, 250°C,固定初始压力为 0.5MPa(空气介质)、停留时间为 60min、搅拌转速为 600r/min.选择 70%硫酸作为反应助剂,投加量为 0 或 10mL/kg 污泥(以含水率 90%计),投加硫酸并搅拌均匀后,体系初始 pH 值为 1.0~1.3.向反应釜中加入 1L 污泥开展试验,反应结束后待反应釜冷却至室温,真空抽滤分离固、液相产物,固相产物于 105°C 烘干至恒重,研磨过 100 目筛.

1.4 分析测试方法

1.4.1 元素含量分析 测定固、液相中重金属元素(Mn、Zn、Cr、Ni、Cd、As、Cu、Pb、Hg)、磷元素及伴生金属元素(Ca、Al、Fe)的浓度.其中,常规浓度组分采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PerkinElmer Avio 550Max)测定;痕量重金属(固相中的 As、Hg,液相中的 Cr、Ni、Hg、Cd、As、Cu、Pb)采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7800)测定.

1.4.2 重金属形态分析 采用改进的欧共体标准物质局(BCR)提出的连续提取法分步提取重金属形态:首先加入 20mL 0.11mol/L 醋酸提取弱酸提取态(F1),于 25°C 振荡 16h 后离心(4000r/min,15min)收集上清液;随后向残渣加入 20mL 0.5mol/L 盐酸羟胺提取可还原态(F2),同等条件振荡离心;接着向残渣加入 10mL 30%双氧水(HNO_3 调至 pH=2.0),经 85°C 水浴加热 1h,重复一次操作,冷却后加入 50mL 1mol/L 乙酸铵(pH=2.0)振荡离心,提取可氧化态(F3);最后消解残渣测定残渣态(F4).所有提取液经 0.45μm 滤膜过滤后采用 ICP-OES 分析.

1.4.3 重金属浸出毒性测定 参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)[25],评估重金属浸出毒性.称取 0.5g 样品,按 1:20 固液比加入 10mL 规定浸取剂,于 25°C 下振荡 18h,然后以 4000r/min 离心 15min,上清液经 0.45μm 滤膜过滤,并于 4°C 储存,采用 ICP-OES 测定滤液重金属.

1.4.4 重金属生态风险评估 基于风险评估指数(RAC)模型,按酸可提取态(F1)占比划分风险等级:<1%为无风险(NR),1%~10%为低风险(LR),10%~30%为中等风险(MR),30%~50%为高风险(HR),>50%为极高风险(VHR).

1.4.5 磷及伴生金属形态分析 采用改进 Hedley 顺序提取法,分析水热炭中磷的形态及伴生金属浸出行为.取 0.2g 固体样品,依次加入 20mL 去离子水、0.5mol/L $NaHCO_3$、0.1mol/L NaOH、1mol/L HCl,振荡 16h,然后以 4000r/min 的转速离心 5min.用 0.45μm 滤膜过滤上清液,酸化后在 4°C 下保存待测,对滤渣进行下一步提取.采用 ICP-OES 测定上清液中磷、钙、铁、铝浓度.

2 结果与讨论

2.1 固/液相重金属分布情况

为探究温度改变和硫酸投加与否对污泥水热过程中重金属分布的影响,测定污泥水热处理前后固、液相中重金属的含量,如表 1 所示.通过比较固、液相中重金属的含量和其在各标准中的限值,能够帮助判断样品在特定场景(如土地利用、填埋等)中的安全性.

可以看出,所有样品中均未检出 Hg.水热处理后固相重金属含量普遍升高,大量 As 向液相迁移.以 220°C 为例,未添加硫酸时,相较原泥,固相中 Cr、Pb、Mn、Cu、Cd、Ni、Zn 含量分别提升至原泥的 1.1~1.6 倍.图 1 显示此时 As 在液相中占比达 43.4%.添加硫酸时,Mn、As 液相占比分别为 49.6%、53.6%,其他重金属仍主要富集在固相.

该现象的产生机制可归结为三方面:其一,水热处理使固相质量减少约 50%(干基),导致重金属浓度浓缩;其二,Cu、Zn、Pb 等金属离子与硫化物、氢氧化物、含磷物质发生共沉淀[26-27],同时水热处理使固相的比表面积从 75m^2/kg 增至 699m^2/kg(220°C,不加硫酸),增强了其表面吸附能力[28];此外,由于污泥中大分子物质分解,部分重金属失去结合位点,释放到液相中.硫酸加入时,反应结束后体系 pH 值为 3.9~

4.6,酸性环境(反应前 pH 值接近 1)促使更多重金属转化为可溶的离子形态.

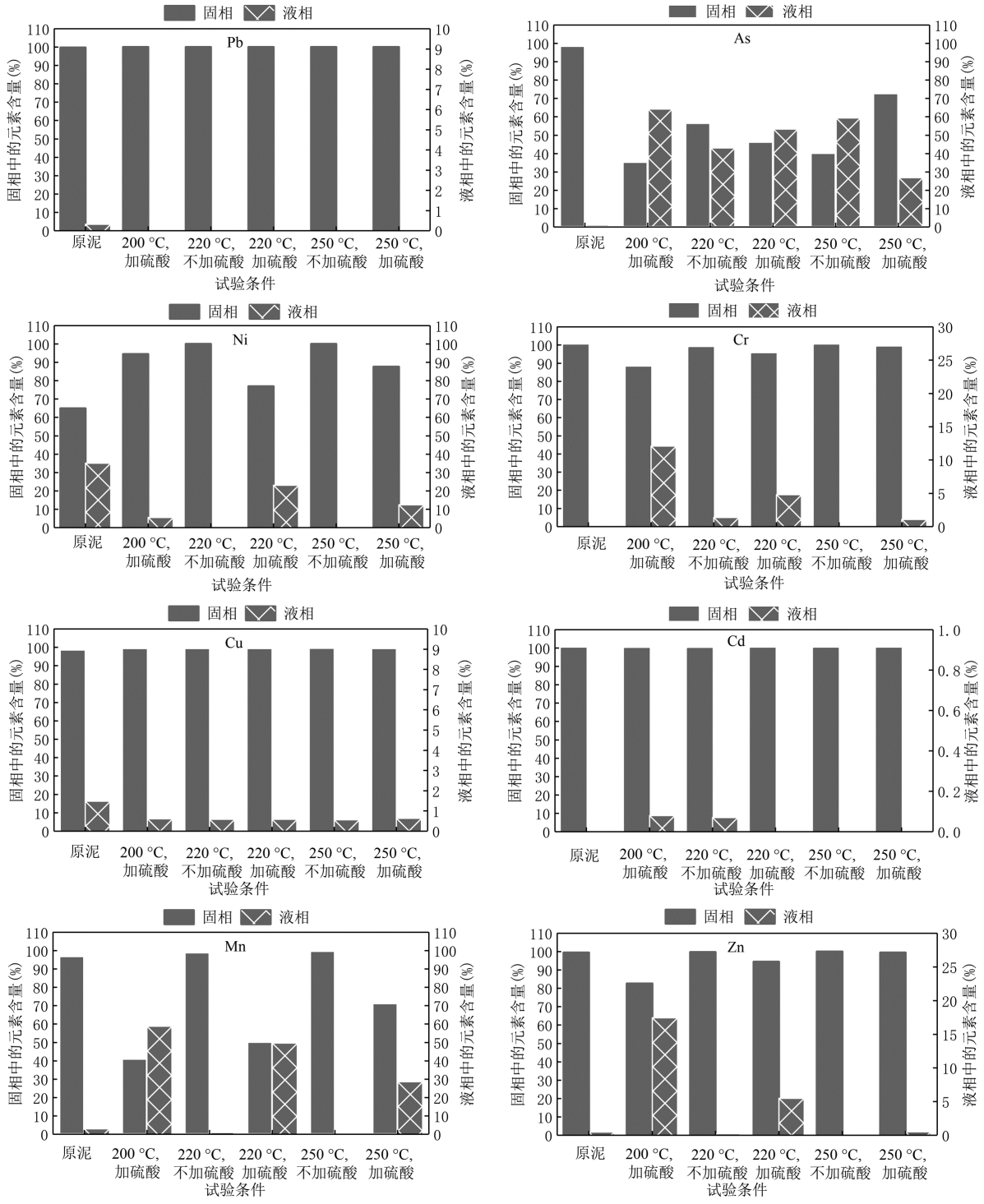


图 1　污泥水热处理前后重金属的固/液相分布

Fig.1　Distribution behavior of heavy metals in the solid/liquid phase before and after hydrothermal treatment of the sludge

值得注意的是,水热炭中 Zn 含量超过《城镇污水处理厂污泥处置 土地改良用泥质》(GB/T 24600—2009)[29]的限值要求(酸性土壤限值 2000mg/kg,中性和碱性土壤限值 4000mg/kg),其他元素均满足限值要求.由于原泥中 Zn 的含量过高且水热处理使重金属主要富集在固相,可考虑采用生物淋滤、电动修复等方法降低 Zn 含量[30-31],从而拓宽污泥在土壤改良领域的资源化利用途径.

表 1 污泥及不同水热条件下所得固/液相产物的重金属含量

Table 1 The contents of heavy metals in the sludge and the solid/liquid products obtained under different hydrothermal conditions

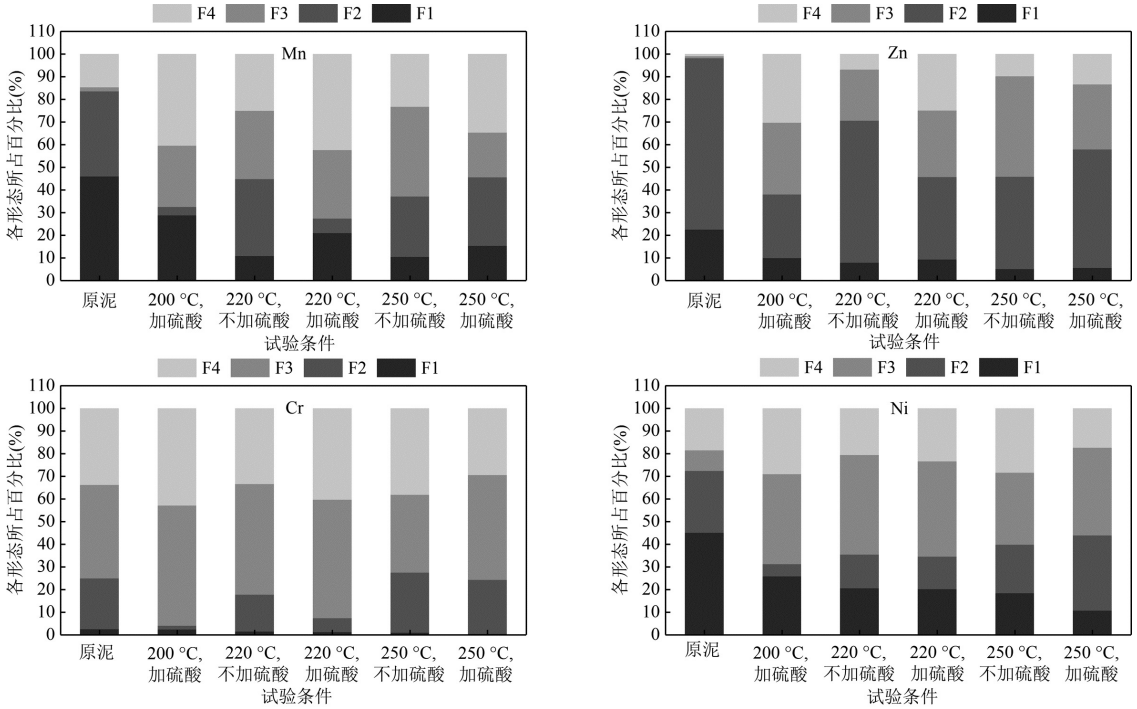
样品	分类	原泥	200°C,加硫酸	220°C,不加硫酸	220°C,加硫酸	250°C,不加硫酸	250°C,加硫酸
Mn	固相(mg/kg)	324.75±25.93	265.25±16.76	495.00±23.96	312.25±9.40	476.50±14.62	340.75±17.31
	液相(mg/L)	1.10±0.04	21.11±0.16	0.29±0.006	17.07±0.43	0.02±0.0006	7.18±0.34
Zn	固相(mg/kg)	4592.50±25.86	4707.50±64.98	5307.50±28.22	5167.50±30.48	5130.00±78.14	5200.00±67.29
	液相(mg/L)	2.50±0.02	55.49±1.58	0.64±0.04	16.65±0.66	0.03±0.006	1.45±0.11
Cr	固相(mg/kg)	66.25±1.29	95.00±0.90	107.75±0.74	96.75±0.31	96.00±0.70	99.90±0.95
	液相(mg/L)	n.d.	0.73±0.01	0.088±0.002	0.27±0.01	n.d.	0.064±0.003
Ni	固相(mg/kg)	33.50±1.70	42.75±3.24	41.75±2.01	39.75±2.52	40.00±2.41	48.62±1.07
	液相(mg/L)	2.01±0.09	0.14±0.01	n.d.	0.66±0.04	n.d.	0.37±0.02
Cd	固相(mg/kg)	3.50±0.15	4.25±0.23	4.88±0.25	4.63±0.16	5.13±0.19	4.38±0.18
	液相(mg/L)	n.d.	0.0002±0.00006	0.0002±0.00006	n.d.	n.d.	n.d.
As	固相(mg/kg)	9.25±0.31	6.50±0.20	10.63±0.59	9.38±0.37	7.38±0.26	11.75±0.61
	液相(mg/L)	0.014±0.001	0.66±0.03	0.47±0.02	0.60±0.03	0.60±0.02	2.32±0.18
Cu	固相(mg/kg)	89.30±4.29	126.80±5.63	128.00±9.43	131.30±5.51	125.80±3.97	125.50±4.92
	液相(mg/L)	0.15±0.006	0.043±0.003	0.044±0.002	0.044±0.003	0.039±0.002	0.042±0.003
Pb	固相(mg/kg)	19.30±1.54	27.30±1.14	30.30±0.46	28.50±1.13	28.00±1.03	27.80±1.00
	液相(mg/L)	0.0069±0.0002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hg	固相(mg/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	液相(mg/L)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

注:n.d.为未检出.

2.2 水热炭重金属形态分析

改进 BCR 连续提取法将重金属形态分为弱酸提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4).各形态的环境活性顺序为 F1>F2>F3>F4,其迁移路径遵循如下规律:F1 态易通过离子交换作用进入液相,F2/F3 态在氧化还原条件改变时可释放至环境中,F4 态因其化学惰性强,在自然环境中难以释放[32-33].

如图 2 所示,水热处理后,重金属主要由 F1/F2 态向 F3/F4 态转化.以 220°C 为例,未加酸时,相较原泥,Mn、Cu、Zn、Cd、Cr、As 的活性态(F1+F2)[34]占比分别下降了 46.4%、70.5%、28.1%、38.3%、29.0%、58.6%,Pb、Ni 活性态占比分别下降了 40.5%、51.0%,可见水热处理能够促进重金属向更稳定的形态转化;加酸时,Mn、Cu、Zn、Cd、Cr、Ni 的活性态占比的降幅增大,而 Pb 的活性态占比的降幅减小.



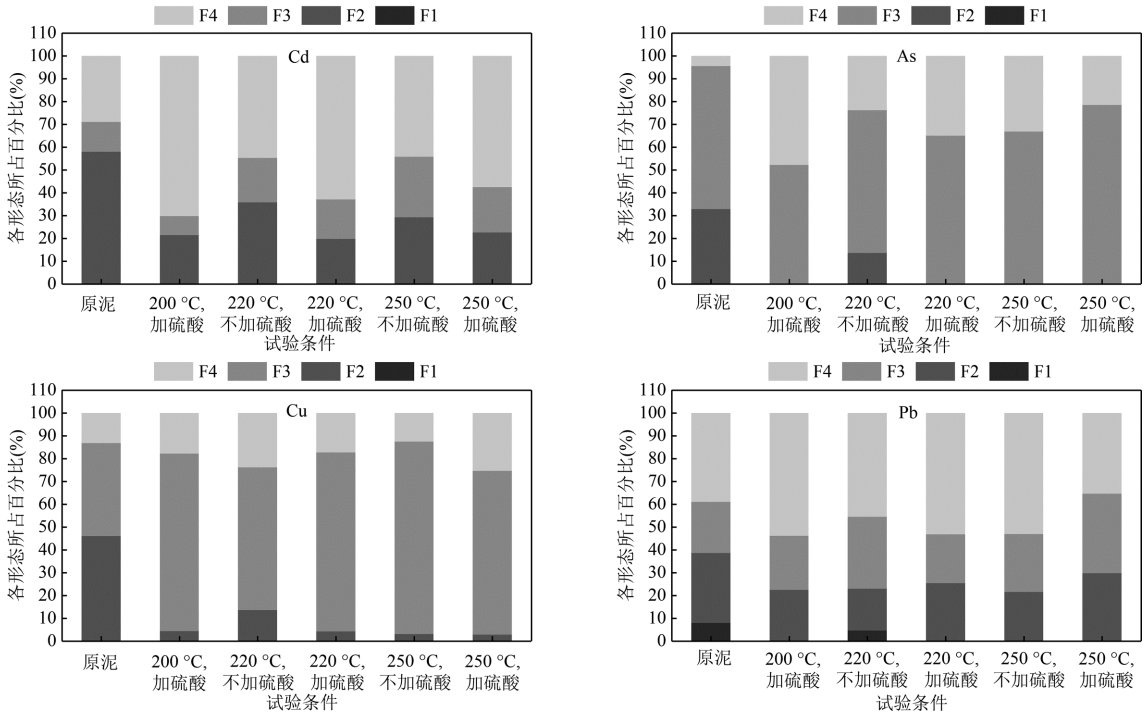


图 2　污泥水热处理前后重金属的形态分布

Fig.2　Fractional distribution of heavy metals in the sludge before and after hydrothermal treatment

水热处理通过沉淀、吸附、静电相互作用、离子交换等机制显著改变重金属形态分布[35],其变化规律各异,这主要归因于不同重金属的化学特性对水热过程的差异化响应[36].高温条件下污泥中有机物发生剧烈的分解与转化,一方面,水热处理促使大分子有机物(如腐殖酸)分解,其中含羧基、酚羟基等官能团的有机组分可与重金属(如 Cu、Pb、Cd 等)发生络合-解络合反应[37],导致可溶性有机-金属复合物减少,促使重金属从不稳定形态 F1、F2 向稳定形态 F3、F4 转化;另一方面,有机物分解改变了体系的氧化还原电位,体系中溶出的重金属离子与 PO_4^{3-} 等阴离子结合,形成难溶的沉淀[38-40].在酸性环境下,金属阳离子与腐殖酸仍可配位络合[41],H^+促使污泥中阴离子溶出,这些阴离子能够与金属离子结合形成沉淀,同时,溶出的 Ca^{2+}、Fe^{3+}等通过离子交换作用竞争吸附位点,置换出弱吸附态重金属.被解吸的重金属离子在适宜条件下,如 pH 值变化或存在 PO_4^{3-} 等阴离子时,会形成氢氧化物、磷酸盐沉淀等,推动重金属向稳定态转化[40,42].此外,H^+也会竞争吸附位点,抑制了重金属的固化过程[43].已有研究表明,酸性条件会增大 Pb 的生物有效性[44],进一步证实了酸性环境对重金属稳定性的复杂影响.

2.3　水热炭重金属浸出毒性分析

在污泥堆存与填埋过程中,重金属在降水淋滤作用下易发生迁移,导致土壤及地下水污染风险[45].测定重金属浸出毒性可有效评估其环境稳定性.

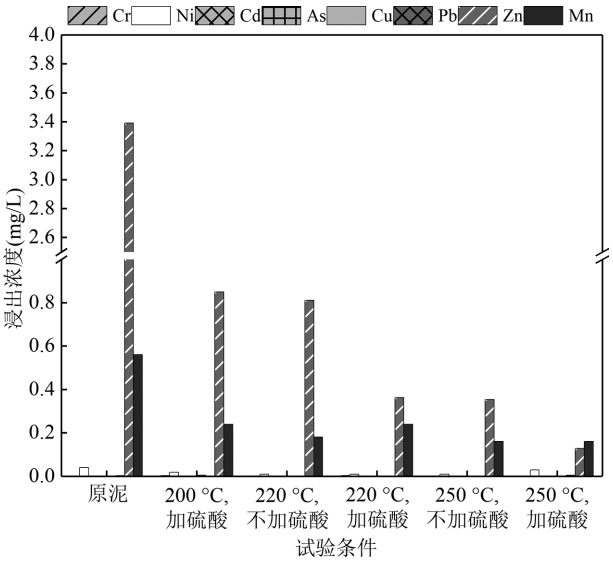


图 3　污泥水热处理前后重金属的浸出毒性

Fig.3　Leaching toxicity of heavy metals in the sludge before and after hydrothermal treatment

如图 3 所示,水热处理显著降低污泥中多数重

金属的浸出毒性,其中 Mn、Zn、Ni 的浸出浓度显著降低,Cr、Cu 的浸出浓度上升,其余重金属变化相对较小.Zn 浸出浓度从 3.39mg/L 降至 0.85mg/L 以下,降幅超75%.Mn浸出浓度从0.56mg/L降至0.25mg/L以下,降幅超 55%.以 200°C 为例,Mn、Zn、Ni 的浸出浓度分别从 0.56mg/L、3.39mg/L、0.04mg/L 降至 0.24mg/L(降幅 57.1%)、0.85mg/L(降幅 74.9%)、0.02mg/L(降幅 52.5%);Cr、Cu 的浸出浓度上升.

从整体上看,水热处理虽然促使绝大部分重金属富集于固相中,但多数重金属浸出毒性降低,且满足《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008)[46]中规定的浓度限值要求,这表明水热处理有助于提升污泥中重金属的稳定性.

2.4 水热炭重金属生态风险评估

水热处理后,污泥中重金属富集于固相,其累积浓度升高可能引发潜在环境风险.基于风险评估指数(RAC)模型量化重金属可交换态(F1)占比,从而有效评估重金属迁移潜力[47].

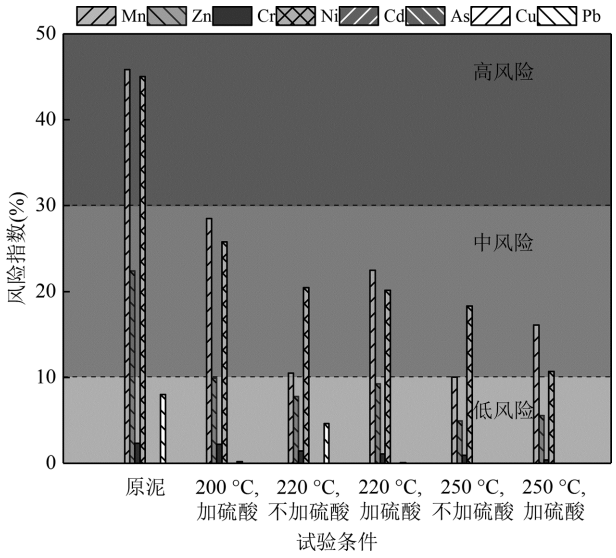


图 4 污泥水热处理前后重金属的风险评估

Fig.4 Risk assessment codes of heavy metals in the sludge before and after hydrothermal treatment

图 4 所示为污泥水热处理前后重金属潜在生态风险评估指数的变化情况.水热处理显著降低了重金属的 RAC 值,Mn、Ni 的风险等级由高风险(HR, 30%~50%)降至中风险(MR, 10%~30%),Zn 的风险等级由中风险降至低风险(LR, 1%~10%),而 Cr、Cd、As、Cu、Pb 等重金属则始终维持在低风险水平.随着反应温度的升高,重金属的 RAC 值呈现明显的递减趋势.水热处理显著降低了重金属的环境活性和生物可利用性,有效削减了污泥的生态危害风险.

2.5 固/液相磷及伴生金属分布情况

为明确污泥水热过程中磷的迁移规律,测定污泥水热处理前后固、液相产物中磷及主要伴生金属元素(Ca、Al、Fe)的含量.其中,液相磷可作为液态磷肥或通过化学沉淀法回收磷化合物(如鸟粪石),固相中残留的难溶性磷需要进一步处理,该结果为后续磷回收途径(如制备磷酸钙肥料)设计提供数据支撑.

由表 2 可以看出,水热处理后固相中 P、Ca、Al、Fe 的含量均显著高于水热处理前.如图 5 所示,污泥经水热处理后,75%以上的 P、Al、Fe 以及 59%以上的 Ca 富集于固相中.水热过程中,污泥中絮体裂解,含磷物质释放于液相.高温促进有机磷(如核酸、磷脂)水解转化为无机磷,液相中的磷含量增加.添加硫酸后,体系酸性增强,酸的加入破坏了污泥中磷与金属(如铁、铝等)的结合键,促使磷从固相释放到液相[48-49],以 250°C 为例,添加硫酸时液相磷浓度为处理前的 18 倍.

上述分布特征为磷后续资源化回收提供了依据,液相中的磷可通过调控结晶条件实现高效回收.当调节 pH 值在 9.0~9.5 范围内并控制氮磷镁摩尔比为 2:1:1.2 时,可获得纯度超过 90%的鸟粪石晶体[50];而在高钙磷比(>1.4)和强碱性环境(pH>9.5)下则有利于羟基磷灰石的形成,但产物中可能含有少量未反应的磷酸钙杂质.在还原条件(氧化还原电位<−300mV)和中性 pH 值范围(6~9)下生成的蓝铁矿晶体具有较高的磷含量(98mg P/g),但钙镁离子的共沉淀效应会降低其纯度.鸟粪石和羟基磷灰石可采用真空过滤分离,蓝铁矿则可利用其磁性特点通过磁分离技术实现高效分离[51].

固相中的磷可采用酸浸法(盐酸、草酸等)回收,结合阳离子交换树脂纯化 $AlPO_4$、$FePO_4$ 等产品;碱浸法能选择性溶解磷化合物(如 Al-P)并减少重金属干扰,但浸出效率低;电渗析技术在优化条件下(pH<2)可实现 80%以上的磷回收率,但需注意阴极室磷损失和能耗问题;热化学法通过添加氯化镁等助剂在高温条件下既能促进磷的形态转化又可实现重金属的挥发脱除,但高温和特定添加剂的需求

使其成本较高[52].无论采用何种回收工艺,最终产品都必须符合相关标准对重金属含量的限值要求[51].

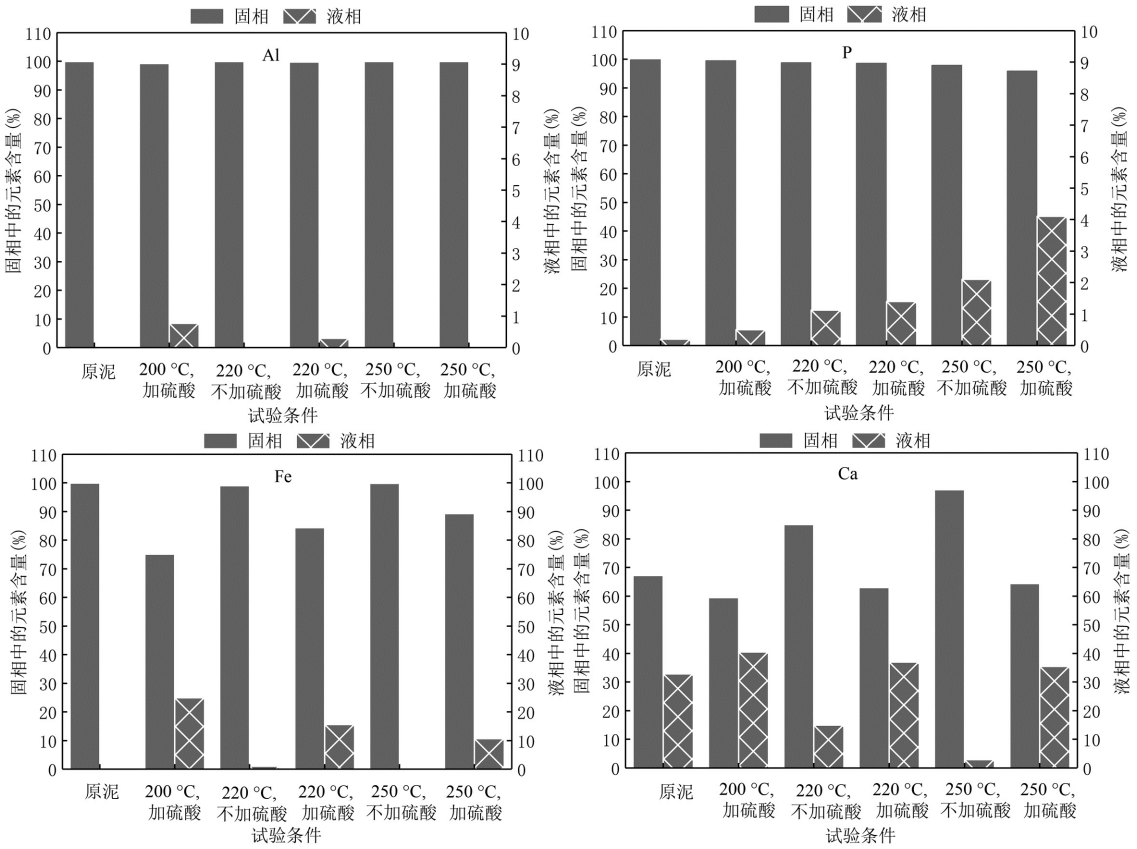


图 5　污泥水热处理前后磷及伴生金属的固/液相分布

Fig.5　Distribution behavior of phosphorus and main associated metals in the solid/liquid phase before and after hydrothermal treatment of the sludge

表 2　污泥及不同水热条件下所得固/液相产物中磷及伴生金属含量

Table 2　The contents of phosphorus and main associated metals in the sludge and the solid/liquid products obtained under different hydrothermal conditions

样品	分类	原泥	200 °C, 加硫酸	220 °C, 不加硫酸	220 °C, 加硫酸	250 °C, 不加硫酸	250 °C, 加硫酸
P	固相(mg/kg)	20861.25±53.58	32490.00±39.84	32590.00±33.80	32002.50±56.46	31465.00±47.82	28415.00±69.11
	液相(mg/L)	5.17±0.12	12.48±0.17	32.50±0.52	35.82±0.31	54.37±0.81	94.30±0.38
Ca	固相(mg/kg)	6825.00±39.25	12018.75±55.39	11753.75±24.27	13825.00±29.85	13412.5±35.01	9778.75±44.15
	液相(mg/L)	369.70±9.85	456.50±22.10	119.90±2.39	450.60±17.63	21.82±0.27	283.20±10.79
Al	固相(mg/kg)	17841.25±65.50	34037.50±61.63	30762.50±81.80	27800.00±45.54	26575.00±66.89	22695.00±21.91
	液相(mg/L)	0.58±0.03	14.68±0.38	0.57±0.03	4.50±0.17	0.18±0.006	0.63±0.02
Fe	固相(mg/kg)	59900.00±10.64	72175.00±74.14	85375.00±5.23	78150.00±31.75	84725.00±12.44	72500.00±37.34
	液相(mg/L)	4.94±0.05	1337.00±37.35	48.51±1.22	801.50±6.04	11.18±0.11	458.60±5.23

2.6　水热炭磷及伴生金属形态分析

改进Hedley法将H_2O−P、$NaHCO_3$−P、NaOH−P、HCl−P、Res−P 分别定义为易溶态、易交换态、Fe/Al 矿物吸附态、难溶态 Ca/Mg−P 化合物、某些含磷矿物及稳定态有机磷.其中,H_2O−P 和 $NaHCO_3$−P 是植物短期可利用磷,H_2O−P 也是评估磷流失风险的重要指标,NaOH−P 是植物可缓慢利用的磷形态.HCl−P、Res−P 属于稳定态磷,植物难以吸收利用.因此探明磷形态对水热炭能否有效改良土壤尤为重要[53-54].

图 6 显示,基于改进 Hedley 法的形态分级表明,水热处理使污泥中生物有效性较高的活性磷组分

(H_2O−P、$NaHCO_3$−P、NaOH−P)转化为更稳定的形态(HCl−P、残渣态),降低了磷流失的风险.未添加硫酸时,以 220°C 为例,水热处理促使污泥中有机磷分解,释放的磷酸盐与溶出的 Ca^{2+}、Al^{3+}等结合形成稳定金属−磷酸盐沉淀,其中 HCl 溶解态 P、Ca、Al、Fe 占比分别达 29.1%、80.3%、30.4%和 42.0%,残渣态 P、Ca、Al、Fe 占比分别达 30.4%、6.8%、48.9%和 56.8%.添加硫酸时,反应结束后体系 pH 值降至 3.9~4.6,220°C 时 P、Fe、Al 的残渣态占比分别提升至 94.5%、87.6%、90.0%,表明酸性条件促进其向残渣态转化;而 Ca 的 H_2O 溶解态占比升至 75.6%,归因于 H^+与钙结合磷化合物反应释放 Ca^{2+},同时 H^+竞争吸附位点加剧 Ca^{2+}溶出[55].上述结果表明,酸的加入能够调控矿物相转化路径,促使磷优先固定于高稳定性的 Al/Fe−P 晶格中.Fe/Al−P 由磷酸根与铁、铝氧化物或氢氧化物经化学吸附、配位交换形成,因铁、铝离子电荷高、半径小,与磷酸根结合的化学键能高,故晶格结构稳定,在酸性环境中可持久存在,不易淋失或转化.相较之下,Ca−P 的酸性敏感性突出,在中性至碱性环境中较稳定,但在酸性条件下,其晶格易被氢离子破坏而释放磷酸根,成为磷流失的主要风险源[56].

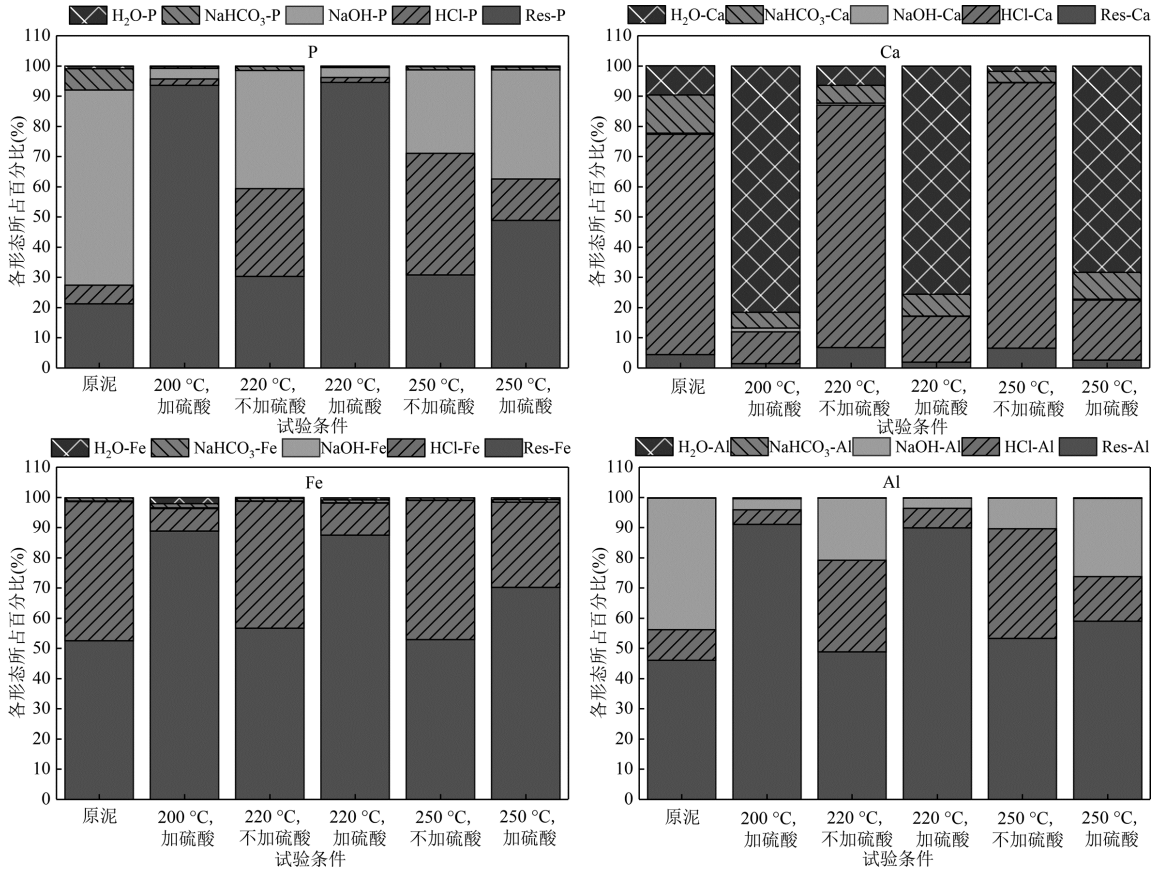


图 6 污泥水热处理前后磷及伴生金属的形态分布

Fig.6 Fractional distribution of phosphorus and main associated metals in the sludge before and after hydrothermal treatment

未来研究需重点关注磷活化改性技术(如微生物矿化、有机酸螯合)以提升其农学有效性,关注酸种类及浓度等反应条件对水热过程中磷和重金属行为的影响,通过机理分析解析重金属−磷交互作用的多介质环境行为.同时,制定水热炭土壤施用的技术导则,明确重金属形态限值、磷释放速率及生态监测要求,以确保其科学合理地应用.

3 结论

3.1 水热处理可有效实现污泥中重金属的稳定化与磷的形态调控.水热处理后,重金属主要富集在固相(As 除外),其赋存形态从可生物利用的弱结合态(弱酸提取态 F1、可还原态 F2)向较稳定的可氧化态 F3 和稳定的残渣态 F4 转移,生物有效性显著下降,

环境污染风险降低.磷的形态从活性有机磷($NaHCO_3$−P 占比降幅超 81%)向 HCl 溶解态及残渣态(二者和占比>59%)转化.

3.2　尽管水热炭在重金属钝化与磷缓释方面展现潜力,其应用于土壤改良仍面临多重挑战.其一,固相磷中有效态(H_2O−P+$NaHCO_3$−P)占比不足 5%,难以满足作物对速效磷的需求;其二,重金属在长期土壤环境中的形态转化动态及次生释放风险尚未明确,需通过模拟淋溶实验系统评估;此外,现行标准缺乏对水热炭施用量、重金属形态阈值及磷有效性指标的协同规范,制约了其规模化应用.

参考文献:

[1] 全球环保研究网.全球及中国城市污泥处理行业深度分析报告[EB/OL]. https://www.gepresearch.com/104/view−776006−1.html 2025−04−30/2025−05−10.
GEP Research. In−depth analysis report on the global and Chinese urban sludge treatment industry [EB/OL]. https://www.gepresearch.com/104/view−776006−1.html 2025−04−30/2025−05−10.

[2] 陈思思,薛宇阳,唐兴颖,等.液相循环对制糖固废共水热碳化影响机制研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1364−1374.
Chen S S, Xue Y Y, Tang X Y, et al. Study on the mechanism of liquid−phase cycling on the co−hydrothermal carbonation of sugar solid waste [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1364−1374.

[3] Li L, Hua Y, Zhao S, et al. Worldwide research progress and trend in sludge treatment and disposal: A bibliometric analysis [J]. ACS ES&T Engineering, 2023,3(8):1083−1097.

[4] Luo X, Elrys A S, Zhang L, et al. The global fate of inorganic phosphorus fertilizers added to terrestrial ecosystems [J]. One Earth, 2024,7(8):1402−1413.

[5] Jiang S, Hua H, Sheng H, et al. Phosphorus footprint in China over the 1961–2050period: Historical perspective and future prospect [J]. Science of the Total Environment, 2019,650:687−695.

[6] Zhou K, Barjenbruch M, Kabbe C, et al. Phosphorus recovery from municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017,52:151−159.

[7] Yuan Z, Pratt S, Batstone D J. Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2012,23(6):878−883.

[8] Munir M T, Mansouri S S, Udugama I A, et al. Resource recovery from organic solid waste using hydrothermal processing: Opportunities and challenges [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018,96:64−75.

[9] 孔　鑫,侯　云,郭彦峰,等.碳化强度对污泥脱水及裂解液性质的影响——基于 Ruyter 模型分析 [J]. 中国环境科学, 2023,43(11):5892−5899.
Kong X, Hou Y, Guo Y F, et al. Effects of carbonization intensity on dewatering performance of municipal sludge and characteristics of lysate——based on Ruyter model [J]. China Environmental Science, 2023,43(11):5892−5899.

[10] 张　闯,王冰玉,谢慧芳,等.H_2O_2 辅助污泥水热过程水 DOM 的光化学行为研究 [J]. 中国环境科学, 2024,44(6):3179−3188.
Zhang C, Wang B Y, Xie H F, et al. Photochemical behavior of dissolved organic matter in process water from hydrogen peroxide assisted hydrothermal carbonization of sludge [J]. China Environmental Science, 2024,44(6):3179−3188.

[11] Jiang G, Xu D, Hao B, et al. Thermochemical methods for the treatment of municipal sludge [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 311:127811.

[12] Zhang Y, Zhang S, Li H, et al. Treatment of municipal sludge by hydrothermal oxidation process with H_2O_2 [J]. Chemosphere, 2020, 257:127140.

[13] 耿　涛,赵立欣,姚宗路,等.水热炭特性及强化厌氧发酵潜力研究进展 [J]. 中国环境科学, 2023,43(10):5170−5180.
Geng T, Zhao L X, Yao Z L, et al. Characteristics and potential to strengthen anaerobic digestion of hydrochar [J]. China Environmental Science, 2023,43(10):5170−5180.

[14] Zhu Q, Liang Y, Zhang Q, et al. Biochar derived from hydrolysis of sewage sludge influences soil properties and heavy metals distributed in the soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,442:130053.

[15] Khoury O, Gaur R, Zohar M, et al. Phosphorus recycling from waste activated sludge using the hydrothermal platform: Recovery, solubility and phytoavailability [J]. Waste Management, 2023,169:23−31.

[16] Wang H, Yang Z, Li X, et al. Distribution and transformation behaviors of heavy metals and phosphorus during hydrothermal carbonization of sewage sludge [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020,27(14):17109−17122.

[17] Pérez C, Boily J F, Jansson S, et al. Acid−induced phosphorus release from hydrothermally carbonized sewage sludge [J]. Waste and Biomass Valorization, 2021,12(12):6555−6568.

[18] Zhai Y, Liu X, Zhu Y, et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed−water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars [J]. Bioresource Technology, 2016,218:183−188.

[19] Wang T, Zhai Y, Zhu Y, et al. Feedwater pH affects phosphorus transformation during hydrothermal carbonization of sewage sludge [J]. Bioresource Technology, 2017,245:182−187.

[20] Zhang S, Sheng K, Yan W, et al. Bamboo derived hydrochar microspheres fabricated by acid−assisted hydrothermal carbonization [J]. Chemosphere, 2021,263:128093.

[21] Qaramaleki S V, Cardenas J, Jackson M A, et al. Characterization of products from catalytic hydrothermal carbonization of animal manure [J]. Agronomy, 2023,13(9):2219.

[22] Qaramaleki S V, Mohedano Á F, Coronella C J. Phosphorus recovery from aqueous product of hydrothermal carbonization of cow manure [J]. Waste Management, 2023,168:301−310.

[23] Lozano Pérez A S, Romero Mahecha V, Guerrero Fajardo C A. Method for valorization of coffee cherry waste via hydrothermal valorization using organic and inorganic acids as catalysts [J]. Methods and Protocols, 2024,7(6):87.

[24] Zhi Y, Wang Y, Xu D, et al. Phosphorus recovery from hydrothermal conversion products of sewage sludge through wet−chemical methods [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024,182:1024−1034.

[25] HJ/T 300−2007　固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法 [S]. HJ/T 300−2007　Solid waste Extraction procedure for leaching toxicity−Acetic acid buffer solution method [S].

[26] Park Y, Faivre D. Diversity of microbial metal sulfide biomineralization [J]. Chempluschem, 2022,87(1):e202100457.

[27] Bao Y, Bolan N S, Lai J, et al. Interactions between organic matter and Fe(hydr)oxides and their influences on immobilization and remobilization of metal(loid)s: a review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2022,52(22):4016-4037.

[28] Dan Y, Wang X, Ji M, et al. Influence of temperature change on the immobilization of soil Pb and Zn by hydrochar: Roles of soil microbial modulation [J]. Environmental Pollution, 2023,320:121109.

[29] GB/T 24600-2009 城镇污水处理厂污泥处置土地改良用泥质 [S]. GB/T 24600-2009 Disposal of sludge from municipal wastewater treatment plant-Quality of sludge used in land improvement [S].

[30] Rastegar S O, Samadi A, Ahmadnezhad P, et al. Bioleaching of sewage sludge for copper extraction using Acidithiobacillus thiooxidans: Optimization and ecological risk assessment [J]. Chemosphere, 2024, 353:141466.

[31] Gao J, Luo Q S, Zhu J, et al. Effects of electrokinetic treatment of contaminated sludge on migration and transformation of Cd, Ni and Zn in various bonding states [J]. Chemosphere, 2013,93(11):2869-2876.

[32] Wang J, Shi L, Zhai L, et al. Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 207:111261.

[33] Zhang X, Zhao B, Liu H, et al. Effects of pyrolysis temperature on biochar's characteristics and speciation and environmental risks of heavy metals in sewage sludge biochars [J]. Environmental Technology & Innovation, 2022,26:102288.

[34] Nemati K, Bakar N K A, Abas M R, et al. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,192(1):402-410.

[35] Penido E S, Martins G C, Mendes T B M, et al. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019,172:326-333.

[36] Xiong W, Luo Y, Shangguan W, et al. Co-hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and swine manure: Optimal parameters for enhanced nutrient reclamation, carbon sequestration, and heavy metals passivation [J]. Waste Management, 2024,190:174-185.

[37] Ai Y, Zhao C, Sun L, et al. Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: A molecular dynamics simulation [J]. Science of the Total Environment, 2020,702:135072.

[38] Li Y, Gong X, Xiong J, et al. Different dissolved organic matters regulate the bioavailability of heavy metals and rhizosphere microbial activity in a plant-wetland soil system [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(6):106823.

[39] Olajire A A, Ayodele E T, Oyedirdan G O, et al. Levels and speciation of heavy metals in soils of industrial southern Nigeria [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2003,85:135-155.

[40] Xie L, Gou L, Xu D, et al. Coupling influences of organic components and temperature on nitrogen transformation and hydrochar characterization during hydrothermal carbonization of sewage sludge [J]. Science of the Total Environment, 2023,866:161354.

[41] Tan L, Yu Z, Tan X, et al. Systematic studies on the binding of metal ions in aggregates of humic acid: Aggregation kinetics, spectroscopic analyses and MD simulations [J]. Environmental Pollution, 2019,246: 999-1007.

[42] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004,277 (1):1-18.

[43] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils–to mobilize or to immobilize? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014,266:141-166.

[44] 乔冬梅,齐学斌,庞鸿宾,等.不同 pH 值对重金属 Pb^{2+} 形态的影响研究 [J]. 水土保持学报, 2010,24(6):173-176.
Qiao D M, Qi X B, Pang H B, et al. The effect of pH level on existing form of Pb^{2+} [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2010, 24(6):173-176.

[45] Wang P, Sun Z, Hu Y, et al. Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact [J]. Science of the Total Environment, 2019,695:133893.

[46] GB 16889-2008 生活垃圾填埋场污染控制标准 [S].
GB 16889-2008 Standard for pollution control on the landfill site of municipal solid waste [S].

[47] Wang C, Zhang X, Wang W, et al. A stepwise microwave synergistic pyrolysis approach to produce sludge-based biochars: Optimizing and mechanism of heavy metals immobilization [J]. Fuel, 2022,314:122770.

[48] Han X, Wang F, Zhou B, et al. Phosphorus complexation of sewage sludge during thermal hydrolysis with different reaction temperature and reaction time by P K-edge XANES and 31P NMR [J]. Science of the Total Environment, 2019,688:1-9.

[49] Reza M T, Lynam J G, Uddin M H, et al. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics [J]. Biomass and Bioenergy, 2013,49:86-94.

[50] Tong Y, Liu W, Wang Z, et al. Method for preparing high-purity struvite by extracting nitrogen and phosphorus from sewage sludge using a coupled process of hydrothermal carbonization and oxalic acid leaching [J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2025,43:101885.

[51] Dou Y, Du Y, Xu Y, et al. Phosphorus recovery from sewage sludge: Progress, challenges, policies, and future directions [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,520:165735.

[52] Zhu Y, Zhai Y, Li S, et al. Thermal treatment of sewage sludge: A comparative review of the conversion principle, recovery methods and bioavailability-predicting of phosphorus [J]. Chemosphere, 2022,291: 133053.

[53] Ran X, Uppuluri N S T, Deng Y, et al. Comparison of phosphorus species in livestock manure and digestate by different detection techniques [J]. Science of the Total Environment, 2023,874:162547.

[54] Li X, Li N, Yang J, et al. Effects of application of biochar and straw on sustainable phosphorus management [J]. Soil Discussions, 2021,2021: 1-29.

[55] Miranda L S, Ayoko G A, Egodawatta P, et al. Adsorption-desorption behavior of heavy metals in aquatic environments: Influence of sediment, water and metal ionic properties [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,421:126743.

[56] 孙桂芳,金继运,石元亮.土壤磷素形态及其生物有效性研究进展 [J]. 中国土壤与肥料, 2011,(2):1-9.
Sun G F, Jin J Y, Shi Y L. Research advance on soil phosphorous forms and their availability to crops in soil [J]. Soiland Fertilizer Sciences in China, 2011,(2):1-9.

作者简介: 赵 元(2001-),女,河北邢台人,硕士研究生,主要研究方向为废弃生物质能源化与高值定向转化.weekday2026@126.com.