

# 硫酸盐添加剂对污泥焚烧飞灰煅烧过程中磷形态转化的影响

傅智嘉, 郑晓园\*, 王波

上海理工大学能源与动力工程学院, 上海

收稿日期: 2025年4月3日; 录用日期: 2025年5月14日; 发布日期: 2025年5月23日

## 摘要

污泥焚烧飞灰磷含量较高, 但存在形式复杂且生物利用率低。开发污泥焚烧飞灰磷回收技术成为缓解磷危机的重要途径。采用高温煅烧法探究 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 对污泥焚烧飞灰中磷形态转化及生物有效性的影。结果表明, 添加硫酸盐能显著促进NAIP向AP转化, 最佳 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 添加比均为10%, 此时AP占IP比达到最大, 分别为76.59%和55.41%。当添加比为20%时, 磷的生物有效性达到峰值, 分别为41.8%和48.8%。但AP含量与磷的生物有效性呈现出相反的趋势。XRD分析表明, 硫酸盐添加剂能促使飞灰中生成多种AP矿物, 但部分AP(如 $\text{CaP}_2\text{O}_6$ )因柠檬酸溶解性较差而导致其生物有效性低。综上, 硫酸盐添加剂可以同时提高AP转化效率和生物有效性, 其中 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 在提升磷的生物有效性方面更具优势。该研究结果可为从污泥焚烧飞灰中回收磷资源提供理论参考。

## 关键词

污泥焚烧飞灰, 硫酸盐, 磷形态, 生物有效性, 柠檬酸

# Effect of Sulfate Additives on the Transformation of Phosphorus during the Calcination of Incinerated Sewage Sludge Ash

Zhijia Fu, Xiaoyuan Zheng\*, Bo Wang

School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Apr. 3<sup>rd</sup>, 2025; accepted: May 14<sup>th</sup>, 2025; published: May 23<sup>rd</sup>, 2025

\*通讯作者。

**文章引用:** 傅智嘉, 郑晓园, 王波. 硫酸盐添加剂对污泥焚烧飞灰煅烧过程中磷形态转化的影响[J]. 物理化学进展, 2025, 14(2): 220-228. DOI: 10.12677/japc.2025.142021

## Abstract

The phosphorus content of incinerated sewage sludge ash is relatively high, but it exists in complex forms and has low bioavailability. The development of incinerated sewage sludge ash phosphorus recovery technology has become an important way to alleviate the phosphorus crisis. High-temperature calcination method is used to explore the effects of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  on the transformation of phosphorus forms and bioavailability in incinerated sewage sludge ash. The results showed that the addition of sulfate significantly promoted the conversion of NAIP to AP, with the optimal ratios of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  both being 10%. At this point, the proportion of AP to IP reached its maximum, at 76.59% and 55.41%, respectively. When the addition ratio is 20%, the bioavailability of phosphorus reaches its peak at 41.8% and 48.8%, respectively. However, the AP content showed an opposite trend to the bioavailability of phosphorus. XRD analysis shows that sulfate additives can promote the formation of various AP minerals in fly ash, but some APs (such as  $\text{CaP}_2\text{O}_6$ ) have low bioavailability due to poor citric acid solubility. In summary, sulfate additives can simultaneously improve AP conversion efficiency and bioavailability, with  $\text{K}_2\text{SO}_4$  having a greater advantage in enhancing phosphorus bioavailability. The research results can provide theoretical reference for the recovery of phosphorus resources from incinerated sewage sludge ash.

## Keywords

**Incinerated Sewage Sludge Ash, Sulfate, Phosphorus Forms, Bioavailability, Citric Acid**

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

磷(P)是地球上不可再生的非金属矿产资源[1]。随着人口增长以及人类生活水平不断提高，磷消耗量越来越大。而每年通过污水流失的磷可满足 40%~50% 的农业磷肥需求[2]，使得污水成为“第二磷矿”[3]。污泥焚烧技术能够将污水中约 90% 的磷富集于污泥焚烧飞灰中[4]，相较于直接从污水中回收磷，从污泥焚烧飞灰中回收具有工艺简单、效率高等优势。

污泥焚烧飞灰中磷主要以钙磷化合物( $\text{Ca-P}$ )、铝磷化合物( $\text{Al-P}$ )和铁磷化合物( $\text{Fe-P}$ )等形式存在。从飞灰中回收磷的关键在于实现磷酸盐矿物的相转化和重金属的有效去除，通常包含三个关键步骤：1) 通过化学或物理方法破坏原有磷酸盐矿物结构；2) 将磷元素与重金属等杂质分离；3) 根据实际需求将磷转化为可利用形态。磷提取方法主要有生物浸提法、湿式化学法和热化学法[5][6]。生物浸提法依赖于微生物代谢产生的无机酸或有机酸实现磷释放。湿式化学法通过改变污泥焚烧飞灰浸出的酸碱环境，以增大磷的溶解度，之后将磷与重金属分离并沉淀得到磷产品。在低 pH 环境下，污泥焚烧飞灰中的磷几乎能够被全部提取，但重金属溶解程度也十分显著[7]。热化学法是在高温条件下通过氯化钾、氯化镁、聚氯乙烯等氯供体形成新的矿物相来提高磷的生物利用度[8]-[10]。同时在高温环境中( $1500^\circ\text{C}$ ~ $2000^\circ\text{C}$ )气化重金属及其化合物，再经过分离装置分离磷与重金属，实现磷提取与纯化[11]。与湿式化学法相比，热化学法可在高温下回收磷，减少强酸和强碱试剂的使用，且避免重金属浸出。

本文进一步探讨硫酸盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )对污泥焚烧飞灰高温煅烧过程磷酸盐转化和磷的生物有效性的影响。相较于氯化物，硫酸盐拥有广泛的工业来源，如冶金废渣、脱酸废液等，因此这使得硫酸盐

的资源化利用成为一种具有较高潜力的选择，能实现废弃物的高值化利用。Herzel 等人提出，在还原性气氛下对污泥焚烧飞灰和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在不同温度下进行热化学处理，可以有效去除污泥焚烧飞灰中的重金属，并生成植物可用性良好的  $\text{CaNaPO}_4$  [12]，这为硫酸盐在磷回收中的应用提供了有力支持。本研究旨在探讨在高温条件下，利用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  添加剂对污泥焚烧飞灰进行煅烧处理，分析不同添加比例对磷形态转化及生物有效性的影响，评估其在磷回收中的应用潜力。

## 2. 实验材料与方法

### 2.1. 实验原料

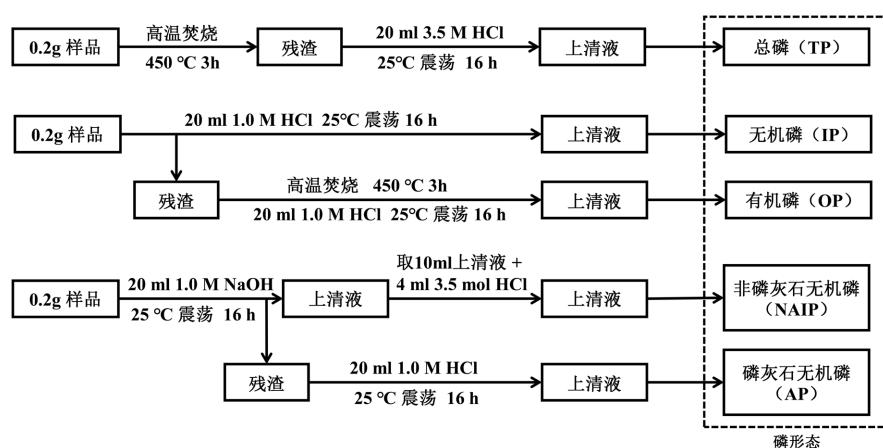
本实验所用污泥焚烧飞灰取自上海某污泥焚烧厂，取样后分装于塑料桶中。污泥焚烧飞灰粒径主要分布于  $1\sim100\ \mu\text{m}$  范围内，外观近似圆球状，呈黄色。采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析了污泥焚烧飞灰的主要化学组成，结果如表 1 所示。

**Table 1.** Main chemical composition of incinerated sewage sludge ash  
**表 1.** 污泥焚烧飞灰主要化学组成

| 化学组成(质量分数)/%   |                         |              |                         |                        |              |
|----------------|-------------------------|--------------|-------------------------|------------------------|--------------|
| $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{MgO}$ |
| 29.83          | 35.22                   | 5.08         | 14.41                   | 8.41                   | 3.39         |

### 2.2. 煅烧实验

在卧式管式炉中进行了污泥焚烧飞灰和硫酸盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )的煅烧实验。分别按照污泥焚烧飞灰质量的 5%、10% 和 20% 添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ，同时设置未添加硫酸盐的空白对照组(0%)。具体操作如下：称取 5 g 污泥焚烧飞灰与硫酸盐添加剂充分混合后，均匀地分散在石英舟内，并将石英舟放置在石英管管口预热。通过可编程控温仪将升温速率设置为  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ，当管式炉升温至设定温度时，通入流量为  $1.5\ \text{mL}/\text{min}$  氮气  $10\ \text{min}$ ，以保证样品推入瞬间管内有充足的氮气，将石英舟推入到管式炉中间部位煅烧  $30\ \text{min}$ ；若推入过程中管式炉温降超过  $10^\circ\text{C}$ ，则重新准备样品进行煅烧。 $30\ \text{min}$  后，等待管式炉冷却至室温后，取出石英舟称重。Herzel 等研究发现，飞灰在  $950^\circ\text{C}\sim1000^\circ\text{C}$  范围内处理能有效促进重金属去除，同时有利于形成生物有效性的磷酸盐[12]，选择  $1000^\circ\text{C}$  作为煅烧温度。



**Figure 1.** Process diagram of P fractions

**图 1.** 磷形态分级提取流程图

## 2.3. 分析方法

### 2.3.1. 磷形态分析

本研究采用 SMT 方法进行磷分级，该方法广泛应用于湖泊沉积物、污泥、污泥衍生的碳氢化合物和污泥焚烧飞灰等[13]-[16]。磷通常被分为 TP、OP、IP、AP(Ca 和 Mg 结合态磷)和 NAIP(Fe 和 Al 结合态磷) [17]。一般地，由 SMT 法测得的 5 种形态磷之间理论上存在着两种等量关系，即  $TP = OP + IP$  和  $IP = AP + NAIP$ 。磷分级的具体操作流程如图 1 所示，将所有得到的上清液进行稀释、过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜，滤液用钼蓝显色法测定其中磷含量。实验中磷酸盐浓度 - 吸光度标准曲线如图 2 所示，其回归方程为： $y = 1.9943x - 0.0148$ ，相关系数  $R^2 = 0.999$ ，说明曲线拟合程度较好，可在后续实验中使用。

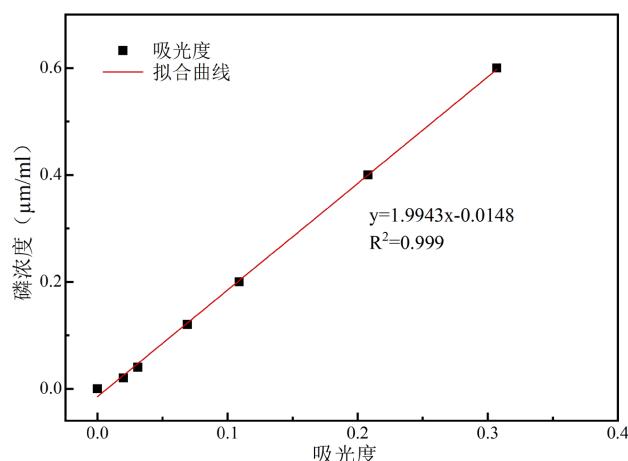


Figure 2. Standard curve for P concentration determination  
图 2. 磷含量测定标准曲线

### 2.3.2. 磷生物有效性测定

采用柠檬酸萃取法评估煅烧灰渣中磷的生物有效性。用天平称取  $0.100 \text{ g}$  样品于  $50 \text{ ml}$  离心管中，添加  $30 \text{ ml}$  2% 柠檬酸溶液( $\text{pH} = 2.11$ )，利用超声分散设备对样品超声分散  $25 \text{ min}$ ，在室温下  $230 \text{ rpm}$  频率下振荡  $1 \text{ h}$ ，振荡过后以  $10000 \text{ rpm}$  转速离心  $25 \text{ min}$  后，利用 Whatman 滤纸过滤上清液，对上清液进行稀释，利用钼蓝比色法对滤液中  $\text{PO}_4^{3-}$  含量进行测量。为保证实验数据的准确性，同时对两组实验样品进行测量分析，作为重复实验。

### 2.3.3. XRD 分析

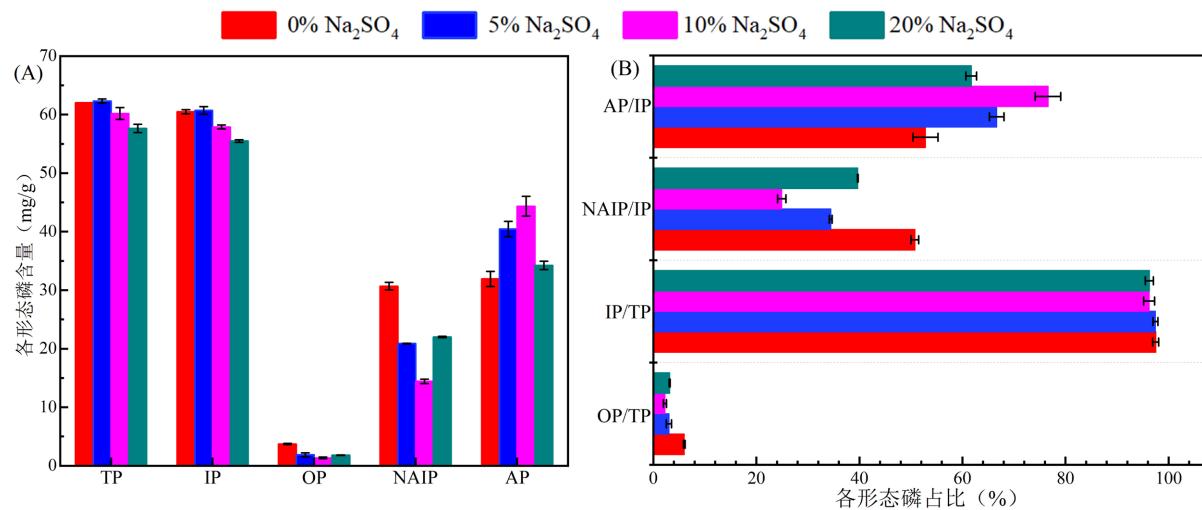
采用 Bruker D8 advance 对固体样品进行 XRD 分析，检测时仪器扫描角度为  $2^\circ/\text{min}$ ，扫描范围为  $5^\circ\text{--}90^\circ$ ，波长为  $0.15206 \text{ nm}$ ，电压为  $40 \text{ KV}$ ，电流为  $40 \text{ mA}$ 。利用 MDI Jade 软件对输出数据进行分析，通过其峰值和对样品物相进行定性分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 对污泥焚烧飞灰磷形态转化的影响

采用 SMT 法分析了  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加比对煅烧过程中污泥焚烧飞灰磷形态转化的影响。各磷形态分布情况如图 3 所示，随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加比增加，煅烧灰渣中 TP 含量呈现下降趋势，具体表现为：从未添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  时的  $62.04 \text{ mg/g}$  降至添加比 20% 时的  $57.14 \text{ mg/g}$ ，这是由于增加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加比会导致在同样质量下污泥焚烧飞灰占比减小，从而产生了稀释效应，使得 TP 含量有所下降。值得注意的是，IP 的变化趋

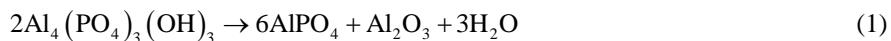
势与 TP 类似, IP 含量由未添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  时的 60.24 mg/g 降至  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加比例为 20% 的 55.33 mg/g。OP 含量略降, 维持在在 1.46 至 3.65 mg/g 的较低范围内波动。与此同时, 添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对无机磷转化的影响最为显著。当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的添加比例达到 10% 时, NAIP 含量由未添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的 30.69 mg/g 降至 14.7 mg/g, 占 IP 比例由 50.72% 降至 24.91%; 与此同时, AP 的含量则达到最大值, 为 43.76 mg/g, 占 IP 比例上升至 76.59%, 这一结果表明了 NAIP 向 AP 的转化。而当添加比例超过 10% 时, AP 含量反而下降, NAIP 含量显著回升, 说明系统出现了 AP 向 NAIP 的逆向转化。这一现象可能与反应平衡的位移以及过量  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  改变体系离子强度有关, 为后续工艺优化提供了定量依据。结果表明, 10% 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加比例展现出最佳的 AP 转化效果。

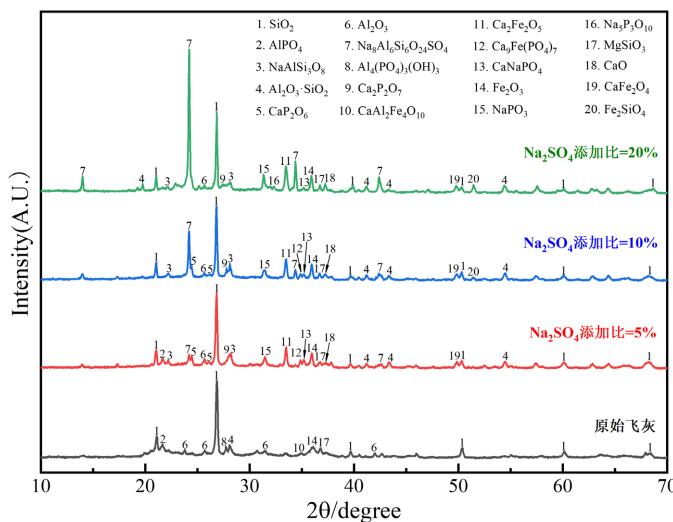


**Figure 3.** The effect of adding  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  on the concentration (A) and proportion (B) of various forms of P during the calcination process of incinerated sewage sludge ash

**图 3.** 添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对污泥焚烧飞灰煅烧过程中各形态磷含量(A)和占比(B)的影响

图 4 为添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  煅烧后灰渣 X 射线衍射图。可以发现,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  存在于每个灰渣中, 且为灰渣主要矿物相。灰渣中存在  $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{CaP}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaNaPO}_4$ 、 $\text{Al}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$  和  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  等主要含磷物相, 还发现  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  等高熔点化合物。在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加比为 5% 和 10% 中,  $\text{AlPO}_4$  和  $\text{Al}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$  的衍射峰强度逐渐消失,  $\text{CaP}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  衍射峰强度逐渐增强, 反应过程如式(1)、(2)和(3) [15] [18] [19]。并同时出现  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  和  $\text{CaNaPO}_4$  物质,  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  的出现是由于  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  在其结构中有 5 个金属位置(M1~M5)和 3 个磷位置(P1~P3), 其中金属位置 M4 和 M5 容易被 Fe 和 Al 等元素占据[20]。所鉴定的含磷矿物  $\text{CaNaPO}_4$  具有高的生物有效性, 这与 Herzl 等人的研究一致, 即在 950°C~1000°C 范围能产生完全生物可利用的  $\text{CaNaPO}_4$  的含磷矿物[12]。上述含磷化合物的出现验证了 SMT 法分析结果煅烧灰渣中 NAIP 向 AP 的转化[21]。当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加比达到 20% 时, 检测出新的含磷物  $\text{NaPO}_3$  和  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , 同时含磷物质  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  和  $\text{CaNaPO}_4$  衍射峰强度降低,  $\text{CaP}_2\text{O}_6$  和  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  衍射峰消失。由 SMT 流程可知(图 1), 在用  $\text{NaOH}$  提取 NAIP 时, 它们率先作为非磷石灰磷被提取出来, 这印证了当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加比超过 10% 时, 会导致 AP 向 NAIP 的逆向转化。

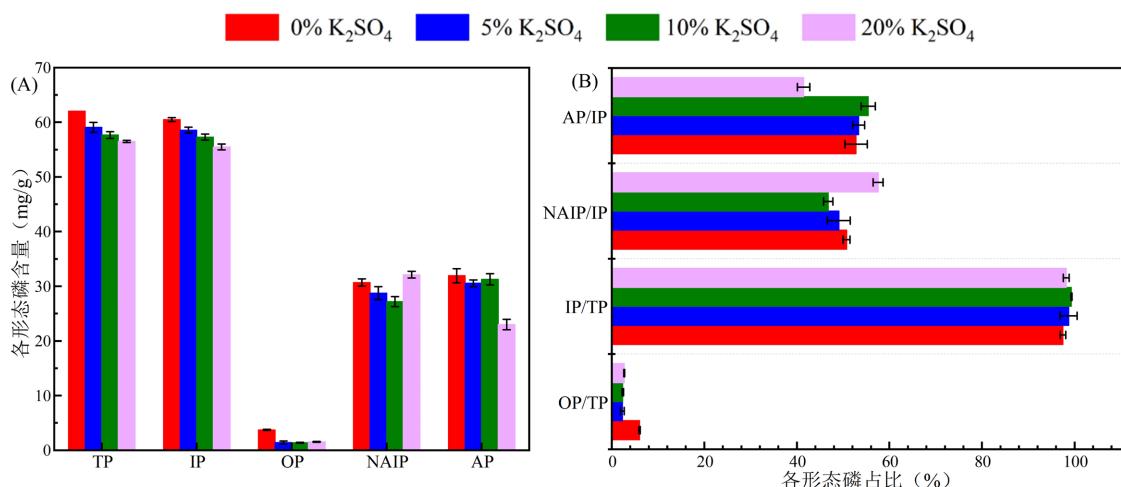




**Figure 4.** X-ray diffraction pattern of ash residue after calcination with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  added  
**图 4.** 添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  煅烧后灰渣 X 射线衍射图

### 3.2. $\text{K}_2\text{SO}_4$ 对污泥焚烧飞灰磷形态转化的影响

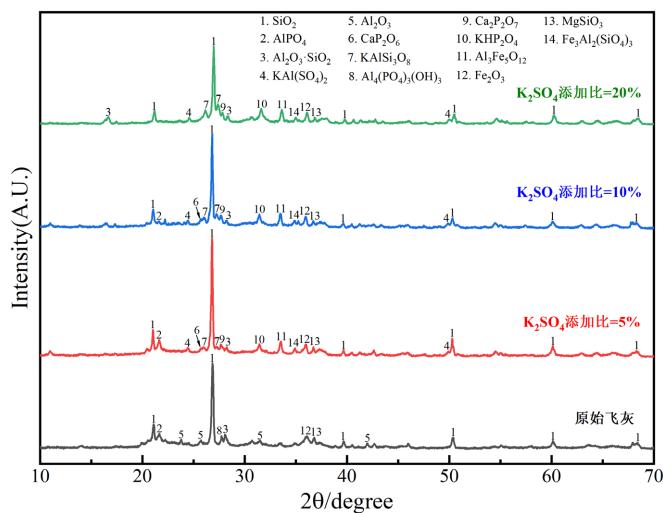
在煅烧过程中,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  添加剂对污泥焚烧飞灰中磷形态转化的影响同样显著。如图 5(A) 所示, TP 含量由于稀释效应从 62.04 mg/g 降至 56.49 mg/g。煅烧灰渣中 IP 含量的变化趋势与 TP 基本一致, 从未添加  $\text{K}_2\text{SO}_4$  时的 60.49 mg/g 降至添加比 20% 时的 55.47 mg/g。OP 含量略降, 保持在 1.53 至 1.38 mg/g 范围内波动, 波动幅度小于 10%, 表明  $\text{K}_2\text{SO}_4$  主要影响无机磷形态的转化。当  $\text{K}_2\text{SO}_4$  添加比例从 0% 增至 10% 时, NAIP 含量显著降低(降至 21.79 mg/g), 同时 AP 含量虽维持在 30.53~31.92 mg/g 的水平, 但其在 IP 中的占比由 51.78% 提高至 55.41%, 反映出较为显著的 NAIP 向 AP 转化趋势。随着  $\text{K}_2\text{SO}_4$  添加比例超过 10% 后, 出现了明显的逆向转化趋势, 添加量提高到 20% 时, NAIP 的含量回升至 32.11 mg/g, 表明 10% 的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  添加比例展现出最佳的 AP 转化效果。这一发现与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  添加剂的研究相类似, 证实了硫酸盐添加剂在促进污泥飞灰中磷形态转化方面存在最佳添加比。



**Figure 5.** The effect of adding  $\text{K}_2\text{SO}_4$  on the concentration (A) and proportion (B) of various forms of P during the calcination process of incinerated sewage sludge ash

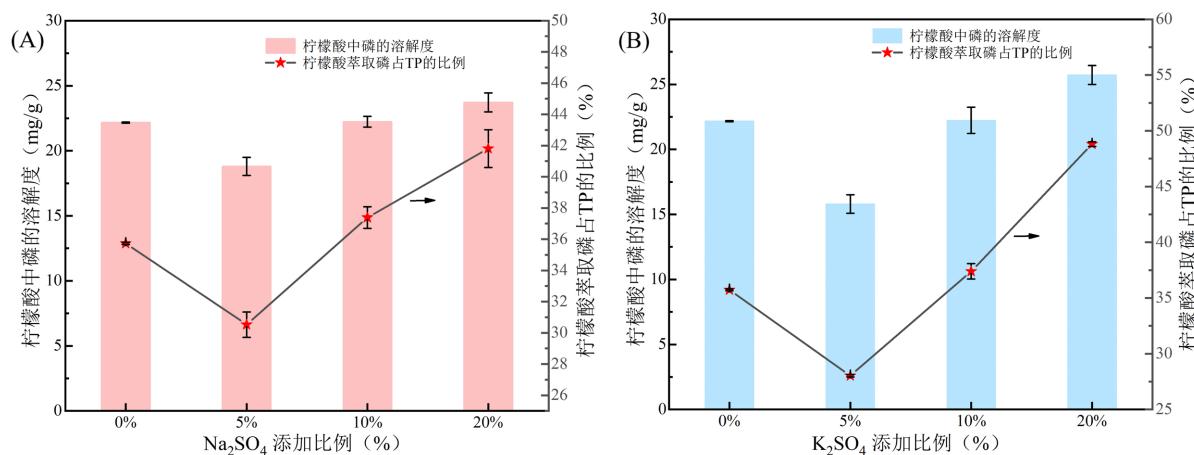
**图 5.** 添加  $\text{K}_2\text{SO}_4$  对污泥焚烧飞灰煅烧过程中各形态磷含量(A)和占比(B)的影响

图 6 为添加  $K_2SO_4$  煅烧后灰渣 X 射线衍射图。原始污泥焚烧飞灰分中含磷物质主要为  $AlPO_4$  和  $Al_4(PO_4)_3(OH)_3$ 。在  $K_2SO_4$  添加比为 5% 和 10% 时，检测出新含磷物相  $CaP_2O_6$  和  $Ca_2P_2O_7$ ，其强度随添加剂比例增加而增强；同时，原始含磷相  $AlPO_4$  衍射峰强度明显减弱， $Al_4(PO_4)_3(OH)_3$  特征峰则完全消失。这表明添加  $K_2SO_4$  促进了铝磷化合物向钙磷化合物转变，与 SMT 法检测到的 NAIP 向 AP 转化趋势相吻合。值得注意的是，当  $K_2SO_4$  添加比例达到 20% 时，X 射线衍射图中检测到新相  $KHP_2O_4$ ，同时  $CaP_2O_6$  和  $Ca_2P_2O_7$  衍射峰强度明显下降，说明 AP 向 NAIP 逆转的机理同样存在，这一现象也与  $Na_2SO_4$  体系中观察到的逆向转化一致。根据 SMT 流程(图 1)，在  $NaOH$  提取 NAIP 过程中， $KHP_2O_4$  以非磷灰石磷的形式被溶出，所以导致 NAIP 含量增加。从物相角度揭示了  $K_2SO_4$  添加量为 20% 时 AP 向 NAIP 转化的机理。



**Figure 6.** X-ray diffraction pattern of ash residue after calcination with  $K_2SO_4$  added  
**图 6.** 添加  $K_2SO_4$  煅烧后灰渣 X 射线衍射图

### 3.3. 磷的生物有效性评估



**Figure 7.** Effect of adding  $Na_2SO_4$  (A) and  $K_2SO_4$  (B) on P bioavailability during the calcination process of incinerated sewage sludge ash

**图 7.** 添加  $Na_2SO_4$  (A)和  $K_2SO_4$  (B)后对污泥焚烧飞灰煅烧过程中磷生物有效性的影响

采用柠檬酸萃取法评估了  $Na_2SO_4$  和  $K_2SO_4$  添加比对煅烧灰渣中磷生物有效性的影响。图 7(A)和图

**7(B)**展示了 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 添加比对磷的溶解度的影响。随着 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 添加比增加，磷的溶解度呈先降后升趋势，溶解度由未添加 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的35.37%下降至 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 添加比为5%时的30.52%。此后，随着 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 添加比进一步增加，磷的溶解度开始上升，并在添加比20%时达到最高值，为41.8%，说明磷的生物有效性提高。**图7(B)**也展示了类似的趋势， $\text{K}_2\text{SO}_4$ 添加比增加同样导致磷的溶解度在5%添加比时最小，随后随着 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 添加比增大，磷的溶解度逐渐上升，并在20%添加时达到高峰，为48.8%。这表明 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 均能提高磷的生物有效性，其最佳效果均在20%添加比下实现。

值得注意的是，**图3**和**图5**中各磷形态转化分析表明，AP含量与磷的柠檬酸溶解度呈现出相反的趋势。在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 添加比为10%时，尽管AP的含量最高，但其生物有效性(柠檬酸溶解度)相对较低。这种现象说明AP并不全是生物有效性磷，不同类型的AP生物可利用度存在差异[22]。从X射线衍射图可知(**图4**和**图6**)， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 添加比为5%和10%时，SMT法提取出的AP主要包括 $\text{CaP}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ，但 $\text{CaP}_2\text{O}_6$ 不溶于柠檬酸，Meng等也报道了类似的现象[23]。添加比在20%， $\text{CaP}_2\text{O}_6$ 衍射峰强度消失，同时分别检测到新的可溶性含磷物相 $\text{NaPO}_3$ 和 $\text{KHP}_2\text{O}_4$ ，其出现使得柠檬酸溶解度显著提高，进而使得磷的生物有效性分别提升至41.8%和48.8%，这一结果表明，尽管两种硫酸盐均能改善飞灰中磷的生物有效性，但最佳效果出现在20%添加条件下，且 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 的效果优于 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

## 4. 结论

本研究探讨了硫酸盐添加剂( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ )对污泥焚烧飞灰中磷形态转化及磷生物有效性的影响，得出以下结论：

- 1)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 能够促进NAIP向AP的转化，在添加比10%时AP占IP比例最佳，达76.59%，但其磷的生物有效性相对较低。
- 2) 当 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 添加比为10%时，AP转化效果最优，AP占IP比例为55.41%，与 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 转化规律相似，同样表现出较低的生物有效性。
- 3)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 添加比为20%时，煅烧灰渣中磷的生物有效性达到最高，分别为41.8%和48.8%。并非所有形式的AP都为生物有效性磷，如 $\text{CaP}_2\text{O}_6$ ，虽以AP形式存在，但在柠檬酸溶液中溶解性较差。

## 参考文献

- [1] Li, B., Ng, S.J., Han, J., Li, M., Zeng, J., Guo, D., et al. (2023) Network Evolution and Risk Assessment of the Global Phosphorus Trade. *Science of the Total Environment*, **860**, Article ID: 160433. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160433>
- [2] Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J. and Zessner, M. (2016) Phosphorus Recovery from Municipal Wastewater: An Integrated Comparative Technological, Environmental and Economic Assessment of P Recovery Technologies. *Science of the Total Environment*, **571**, 522-542. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.019>
- [3] Hu, Y., Guo, J., An, D., Qian, Y., Chen, J. and Zhou, Z. (2024) Phosphorus Recovery from Sewage Sludge via Mg-Air Battery System. *Science of the Total Environment*, **926**, Article ID: 171805. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171805>
- [4] Liang, S., Yang, L., Chen, H., Yu, W., Tao, S., Yuan, S., et al. (2021) Phosphorus Recovery from Incinerated Sewage Sludge Ash (ISSA) and Reutilization of Residues for Sludge Pretreated by Different Conditioners. *Resources, Conservation and Recycling*, **169**, Article ID: 105524. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105524>
- [5] Boniardi, G., Paini, E., Seljak, T., Azzellino, A., Volonterio, A., Canziani, R., et al. (2024) Optimization of Phosphorus Wet Acid Extraction from Sewage Sludge Ashes: Detailed Process Insight via Multi-Variate Statistical Techniques. *Journal of Cleaner Production*, **458**, Article ID: 142491. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142491>
- [6] Jama-Rodzeńska, A., Sowiński, J., Koziel, J.A. and Bialowiec, A. (2021) Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash Based on Cradle-to-Cradle Approach—Mini-Review. *Minerals*, **11**, Article No. 985. <https://doi.org/10.3390/min11090985>
- [7] Fang, L., Zhang, Z., Mei, Y., Xu, L. and Ren, Z. (2023) Phosphorus Recovery and Simultaneous Heavy Metal Removal from ISSA in a Two-Compartment Cell. *Water*, **15**, Article No. 226. <https://doi.org/10.3390/w15020226>

- [8] Liu, J., Fu, J., Ning, X., Sun, S., Wang, Y., Xie, W., et al. (2015) An Experimental and Thermodynamic Equilibrium Investigation of the Pb, Zn, Cr, Cu, Mn and Ni Partitioning during Sewage Sludge Incineration. *Journal of Environmental Sciences*, **35**, 43-54. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.027>
- [9] Nowak, B., Frías Rocha, S., Aschenbrenner, P., Rechberger, H. and Winter, F. (2012) Heavy Metal Removal from MSW Fly Ash by Means of Chlorination and Thermal Treatment: Influence of the Chloride Type. *Chemical Engineering Journal*, **179**, 178-185. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.077>
- [10] Vogel, C., Exner, R.M. and Adam, C. (2012) Heavy Metal Removal from Sewage Sludge Ash by Thermochemical Treatment with Polyvinylchloride. *Environmental Science & Technology*, **47**, 563-567. <https://doi.org/10.1021/es300610e>
- [11] 郝晓地, 于晶伦, 刘然彬, 等. 剩余污泥焚烧灰分磷回收及其技术进展[J]. 环境科学学报, 2020, 40(4): 1149-1159.
- [12] Herzl, H., Stemann, J., Simon, S. and Adam, C. (2021) Comparison of Thermochemical Treatment of Sewage Sludge Ash with Sodium Sulphate in Laboratory-Scale and Pilot-Scale Experiments. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **19**, 1997-2006. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03252-y>
- [13] Ruban, V., López-Sánchez, J.F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H. and Quevauviller, P. (2001) Harmonized Protocol and Certified Reference Material for the Determination of Extractable Contents of Phosphorus in Freshwater Sediments—A Synthesis of Recent Works. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **370**, 224-228. <https://doi.org/10.1007/s002160100753>
- [14] Yang, L., Guo, X., Liang, S., Yang, F., Wen, M., Yuan, S., et al. (2023) A Sustainable Strategy for Recovery of Phosphorus as Vivianite from Sewage Sludge via Alkali-Activated Pyrolysis, Water Leaching and Crystallization. *Water Research*, **233**, Article ID: 119769. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119769>
- [15] Zhao, Y., Ren, Q. and Na, Y. (2019) Potential Utilization of Phosphorus in Fly Ash from Industrial Sewage Sludge Incineration with Biomass. *Fuel Processing Technology*, **188**, 16-21. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.02.005>
- [16] Zheng, X., Jiang, Z., Ying, Z., Song, J., Chen, W. and Wang, B. (2020) Role of Feedstock Properties and Hydrothermal Carbonization Conditions on Fuel Properties of Sewage Sludge-Derived Hydrochar Using Multiple Linear Regression Technique. *Fuel*, **271**, Article ID: 117609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117609>
- [17] Guo, Q., Wang, Y., Zhao, L., Yu, F., Zhang, Z., Zhou, N., et al. (2024) Bioavailability Transition Path of Phosphorus Species during the Sewage Sludge Incineration Process. *Environmental Research*, **247**, Article ID: 118167. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118167>
- [18] Druppel, K., Hosch, A. and Franz, G. (2007) The System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  at Temperatures below 200 °C: Experimental Data on the Stability of Variscite and Metavariscite  $\text{AlPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *American Mineralogist*, **92**, 1695-1703. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2487>
- [19] Tosić, M.B. (2003) The Crystallization of Calcium Phosphate Glass with the Ratio. *Journal of Materials Science*, **38**, 1983-1994. <https://doi.org/10.1023/a:1023585321475>
- [20] Li, L., Ren, Q., Li, S. and Lu, Q. (2013) Effect of Phosphorus on the Behavior of Potassium during the Co-Combustion of Wheat Straw with Municipal Sewage Sludge. *Energy & Fuels*, **27**, 5923-5930. <https://doi.org/10.1021/ef401196y>
- [21] Hu, W., Jin, Z., Qiu, Y., Zhang, P., Feng, Y. and Tang, Y. (2024) Thermochemical Treatment of Fly Ash and Desulfurization Wastewater from Municipal Sewage Sludge Incineration Plant for Phosphorus Recycling. *Journal of Cleaner Production*, **485**, Article ID: 144282. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.144282>
- [22] 徐杰, 黄群星, 孟详东, 等. 钙基添加剂对污水污泥在水热炭化过程中磷形态及生物有效性的影响[J]. 化工进展, 2020, 40(6): 3507-3514.
- [23] Meng, X., Huang, Q., Gao, H., Tay, K. and Yan, J. (2018) Improved Utilization of Phosphorous from Sewage Sludge (as Fertilizer) after Treatment by Low-Temperature Combustion. *Waste Management*, **80**, 349-358. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.034>