

综述与专论

剩余污泥中磷的回收利用

孙连鹏¹, 谭锦欣¹, 叶挺进², 罗旺兴², 欧伟松¹

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275;

2. 佛山市水业集团有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 基于我国磷资源的短缺和城市污泥处理处置的现状, 针对磷元素的流动特性, 分析了城市污泥中磷回收的必要性。探讨了污泥中磷由固相释放至液相的厌氧消化法、臭氧氧化法、热处理法、超声波溶胞法和焚烧溶出法等方法, 并对回收污泥中磷的化学沉淀法、吸附解析法、焚烧热处理法、纳滤法等原理和研究现状进行了综述, 对城市污泥中磷释放与回收技术的研究、开发与应用前景进行了展望, 为城市污泥中磷的资源化回收利用提供指导。

关键词: 城市污泥; 磷资源; 磷释放; 磷回收

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2014)01-0008-05

RECOVERY AND UTILIZATION OF PHOSPHORUS IN EXCESS SLUDGE

SUN Lian-peng¹, TAN Jin-xin¹, YE Ting-jin², LUO Wang-xing², OU Wei-song¹

(1. School of Environmental Science and Engineering of Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Foshan Water Industry Group Co., Ltd. Foshan 528000, China)

Abstract: Based on the shortage of phosphorus resources, the status of sewage sludge disposal and the flow characteristics of phosphorus in life, the necessity of recycling phosphorus from sewage sludge is analyzed. The methods of releasing phosphorus by solid phase to liquid phase from sewage sludge were discussed, such as anaerobic digestion, ozone oxidation, heat treatment, ultrasonic dissolution and burning extraction, etc. Furthermore, the theories and research status of methods in recovering phosphorus from sewage sludge were summarized, including chemical precipitation, adsorption-desorption, burning heat treatment and nanofiltration. Finally, the research, development and application prospects of release-recovery technology of phosphorus from sewage sludge were discussed.

Keywords: sewage sludge; phosphorus resources; phosphorus release; phosphorus recovery

磷是重要的难以再生的非金属矿资源, 在我国快速发展的工农业当中具有重要的经济价值。目前, 世界上超过 90% 的磷肥来自磷酸盐矿, 全世

界的磷资源只能使用 60~130 年^[1]。近年来国际磷矿石价格更是一路飙升, 较 10 年前翻了 6 倍。据资料统计, 我国现有 27 亿 t 折标磷矿储量, 仅够维持我国再使用 70 年左右, 其中还包含 90% 以上的非富磷矿。如果仅以富磷矿磷储量计算, 则仅能维持我国使用 10~15 年, 磷矿已被列为我国 2010 年后不能满足国民经济发展需要的 20 种矿产之一^[2]。

收稿日期: 2013-04-18

基金项目: 广东省科技计划项目 (2010B031700023, 2010B020413003), 佛山市产学研专项 (2011BC100051), 中山大学先进技术研究院项目 (900353283324), 高校基本科研业务费 (2010380003161540) 资助
第一作者简介: 孙连鹏 (1973.8), 中山大学环境科学与工程学院, 副教授, 博士, 从事水污染治理技术研究。

另一方面,当前氮、磷等营养元素随污水排放所引起的水体富营养化现象日益加重^[3]。而在污水处理的过程中,由于磷元素具有单向流动的特点,不能被分解消耗,大部分的磷只能以必要元素的形式储存在生物体中,最终以剩余污泥的形式进行排放,使得生活中相当大一部分磷资源无法进行回用。研究发现,生物除磷工艺产生的富磷剩余污泥中磷质量分数约为4%~9%^[4]。因此,采用合适的技术将会从城市污泥回收大量的磷,为城市污水处理厂污泥处理处置和资源化开辟了一个新的方向,在保证污水厂的正常运行,减轻水体富营养化程度和污泥处置的二次污染问题的同时,可实现磷资源的可持续利用^[5]。

本文综述了污泥中磷回收利用的研究现状,展望了污泥中磷释放与回收技术的研究、开发与应用前景,为实现污泥中的磷的资源化利用提供参考。

1 污泥中磷的释放途径

污泥中磷主要以无机磷的形式存在于生物体内^[6],同时在污水处理过程中剩余污泥往往含有重金属、致病菌等有害物质,如直接利用污泥,其所含的磷化合物纯度会非常低,且存在一定的风险。安全可靠的方法是先将污泥中的磷释放到上清液中,再通过相应的物理、化学等方法得到纯度高、安全无害的沉淀产物(如磷酸钙、鸟粪石等),继而以工业原料的形式加以利用,从而实现磷资源的有效回收利用。因此,稳定高效的释磷方法是实现剩余污泥磷回收的首要前提。目前释磷的相关研究主要集中在以下方面。

1.1 厌氧消化

污泥厌氧消化是指污泥在无氧条件下,由兼性细菌和厌氧细菌将污泥中的可生物降解的有机物分解成二氧化碳、甲烷和水等,使污泥得到稳定的过程,是污泥减量化、稳定化的常用手段之一^[7]。该过程分为三个阶段,即水解发酵、产氢产乙酸、产甲烷,而磷的释放主要集中在前两个阶段,特别是第二阶段产生的VFAs(如乙酸、丙酸等)可作为碳源直接被聚磷菌利用,大大的促进厌氧条件下磷的大量释放。毕东苏、郭小品等人^[8]对富磷剩余污泥厌氧消化过程的研究发现,经过18d的常温厌氧消化后,剩余污泥上清液磷含量从0.90mg/L上升到102.90mg/L。苑宏英、张华星等人^[9]发现中

性或不调pH情况下,剩余污泥厌氧发酵溶出磷酸盐浓度最低,而酸性条件更能促进磷元素的释放,在pH=5情况下4d和20d厌氧时间溶出的 $PO_4^{3-}-P$ 浓度分别达到110mg/L和250mg/L。

采用厌氧消化的方法对剩余污泥中的磷进行释放,具有操作简单,释磷效果明显,运行稳定、费用低廉等优点。同时也具有反应时间长,反应装置体积大,初期投资高等缺点。

1.2 臭氧氧化法

臭氧氧化法是通过臭氧溶解细胞作用强化细菌的自身氧化,破坏不容易被生物降解的细胞膜等,从而使细胞内物质能较快地溶于液相中,如此既能够实现污泥的减量化又可以促进细菌细胞内磷的释放^[10]。王正^[11]研究臭氧条件下污泥中各物质的释放情况发现,在1L浓度为12000mg/L的污泥中通入浓度、气量分别为2.232mg/L和0.1m³/h的臭氧气体反应220min后,上清液TP浓度量从1mg/L上升到了42mg/L。Zhang等人^[12]研究发现,在污泥浓度为3550mg/L的污泥中加入投入比为50mgO₃/gSS的臭氧反应105min后,污泥上清液TP浓度上升了69mg/L。可见,臭氧氧化法可使污泥中磷元素得到大量释放。

臭氧氧化法优点在于臭氧氧化能力强,污泥破解效果好,装置设备占地面积少;缺点在于污泥破解能力取决于臭氧投入比,在大规模应用的情况下高投入比会导致耗能偏高^[13]。

1.3 热处理法

热处理法是利用外加热源致使污泥絮体结构解体,使污泥中一部分细胞物质从不溶态转化为溶解态,从而使其中的磷元素更为快速的释放出来^[14]。Akio Kuroda等人^[15]研究了活性污泥的热处理特性,结果表明对于浓度为3500mg/L的活性污泥,在70℃下加热60min后,污泥总磷释放浓度达到110mg/L以上,而温度越高,释磷速率也越高。Liao等人^[16]对含固率为0.36%~0.39%的污泥进行微波加热处理,在100℃加热5min后放置1h的条件下,污泥上清液总磷含量从7.7mg/L上升到74.6mg/L,同时氨氮从17mg/L上升到98.6mg/L。薛涛等人^[17]研究中发现,对于浓度为8200mg/L左右的剩余污泥,处理温度为50℃的,反应时间为1h,污泥净释磷浓度为81.8mg/L。

热处理法优点在于释磷效果好,反应时间短;缺点在于在加热过程中,耗能较大。

1.4 超声波溶胞法

超声波溶胞法是利用超声波作用于液体中产生的一系列物理和化学反应,改变液体中的溶解态和颗粒态物质的特征,破坏污泥细胞结构,使其中有机物、氮、磷等元素从固态中释放出来的方法^[18]。刘勇、郝赞等人^[19]研究了低强度超声波对污泥溶胞的影响,结果在强度为0.05 W/mL能量密度的超声波辐射30min后,接近中性条件的污泥磷释放量为4mg/mL左右。而王晓霞、吕树光等人^[20]对浓度为6500 mg/L、污泥总磷浓度为350mg/L的污泥进行超声波处理,污泥中磷元素的释放随着处理时间的增加而增加,在声能密度为0.330W/mL、超声时间为60min的条件下,污泥中磷的释放率达到了68.1%。

超声波溶胞法反应条件温和,反应时间短,污泥溶解效果好,但能耗消耗较大,且强度和反应时间等条件仍需要进一步优化才能在大规模应用中满足经济性上的要求。

1.5 焚烧溶出法

通过污泥焚烧使污泥变成灰状后添加溶剂使污泥中的磷溶出,从而达到回收利用的目的。Biplob等人^[21]研究了剩余污泥灰中磷元素的溶解析出发现,酸析方法更有效,在硫酸浓度为0.2 mol/L及以上的情况下,磷元素的溶出率已接近100%。Huacheng Xu等人^[22]对普通的城市剩余污泥进行850℃焚烧4h后的灰烬采用0.2mol/L的HCl进行磷溶出实验,获得86%的磷溶出率,而提高HCl投加量后磷溶出率达到98%。

由于焚烧灰烬中磷含量丰富, P_2O_5 含量达到大约为13.7%~25.7%^[23],利用此方法回收磷相当高效。但污泥焚烧的费用昂贵,且由于剩余污泥中往往含有相当比例的重金属,在磷溶出过程中也伴随着重金属的析出,因此在后续磷回收的工作中也必然加入重金属分离的步骤,这就增加了磷回收的处理费用。

2 污泥中磷的回收方法

经过各种有效的释放方法,污泥产生富磷上清液,为后续磷回收工作提供了前提条件。目前富磷上清液主要的回收方法为化学沉淀法和其他回收法等物理化学方法。其中化学沉淀法主要通过加入化学药剂使液相中的磷转化成磷酸盐进行沉淀,如磷酸铵镁、磷酸钙盐等。

2.1 磷酸铵镁结晶法

磷酸铵镁俗称鸟粪石或MAP,为白色正菱形晶体结构,分子式是 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 。鸟粪石中P含量折算成 P_2O_5 标准后可达51.8%,而目前世界上最高品味的磷矿石含量为46%(以 P_2O_5 计)。由此可见,以鸟粪石形式回收磷无异于发现了富磷矿。此外,剩余污泥经过预处理实现磷由固相释放到液相的过程中,往往伴随着相当部分的氮元素释放^[24],利用MAP结晶法可同时回收污泥中的氮磷元素。鸟粪石富含氮、磷成分,是一种缓慢释放的农肥,可直接施用于农田,也可作为原料经进一步加工制成高级或复合磷肥,可见鸟粪石结晶法具有非常重要的应用价值^[25]。磷酸铵镁结晶反应为:



该反应一般在pH为8.5~9.0时易于进行,25℃时鸟粪石的pks为12.6。Wang等^[26]认为MAP结晶的最佳pH值是9.0,但该值会随着N/P比的增加而略微上升。Moerman等^[27]研究发现,钙离子对鸟粪石形成过程中有重要影响,当 Ca^{2+}/PO_4^{3-} 摩尔比在0.27和0.62时除磷效果较好,但是当 Ca^{2+}/PO_4^{3-} 摩尔比为1.25时,几乎没有鸟粪石形成。同时,为了减少或消除钙离子的竞争性,在反应过程中需要添加过量镁盐,一般认为保持 $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$ 在1.3:1.0比较合适。根据以上条件利用MAP结晶法回收剩余污泥水解酸化液中的磷,回收率可达80%以上^[28]。鸟粪石结晶法投入的药剂价格较高,限于纯度,回收的鸟粪石的经济价值也没有被充分开发,因此该方法在反应条件、产物纯度等方面仍需要进一步深入研究。

2.2 磷酸镁钾结晶法

我国城市污水处理厂活性污泥中钾含量(以 K_2O 计)约在0.22%~0.44%^[7]。污泥经消化处理后,磷、钾等元素大量释放到消化液中,可以用磷酸镁钾($KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, KMP)结晶法进行回收,反应式如下:



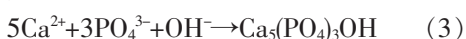
镁源的选择和加入量在此过程很重要^[29],用 $MgCl_2$ 作为镁源时,加入量不能过大,当Mg:P=2:1时,磷酸盐的去除只有75%,而在二者为1:1时且调节pH值至9.1后,磷酸盐的去除率就增加到了95%。选择氧化镁(MgO)作镁源时,由于氧化镁与水作用时能够使pH超过9.0,此条件下能够保

证磷酸盐几乎被完全回收,则不需要添加任何碱性物质以调高碱度。

目前,利用该方法对污泥中磷元素进行回收的研究较少。一方面,由于污泥中磷的释放往往伴随着氨氮等其他物质的释放^[30],在磷酸镁钾的生成过程中会受到磷酸铵镁反应的竞争作用,导致反应产物不纯,反应条件需要进一步的优化;另一方面,该反应在投加镁源的同时,也要进行过量钾源的投加,在经济上阻碍着该技术的推广应用。

2.3 磷酸钙盐类化合物沉淀法

在合适的化学环境下,不同种类的磷酸钙盐类化合物会从溶液中沉淀出来,主要包括以下几种:CaHPO₄·aH₂O, Ca₄H(PO₄)₃·(POO₂O, Ca₃(PO₄)₂和 Ca₅(PO₄)₃OH。其中以 Ca₅(PO₄)₃OH(即羟磷灰石, HAP)最为稳定。其化学反应式如下:



反应过程中,pH一般控制在9.2以上,同时Ca/P比控制在2.0以上,磷的回收率可达90%以上^[31]。汪惠贞^[32]等人从厌氧段末端上清液中以磷酸钙盐形式回收磷,调节pH至9.3~9.5,5min的反应时间后,磷的回收率即可达80%左右。

日本研究者^[33]在小试实验中将EBPR工艺的污泥在70℃时加热1h后,向消化液中添加氯化钙,使Ca/P比等于2:1,结果约85%的磷酸盐以磷酸钙的形式被回收。同时该工艺条件也有利于产甲烷,进一步减少了污泥量。

对于高浓度含磷废水,可以通过投加Ca(OH)₂以磷酸钙盐形式回收污泥中的磷,该方法具有成本低廉、回收效率高特点。然而,投加Ca(OH)₂在虽然可以调节pH、增加原水中的钙浓度,但所需Ca(OH)₂投量较大,投加设备较复杂,若投加NaOH调节pH,则增加了原料的成本,且该方法生成的磷酸钙盐类物质经济价值较低。因此,该方法在实际生产中需要进一步优化运行条件。

2.4 其他磷回收技术

2.4.1 吸附解析法

吸附/解析法是利用吸附剂对富磷溶液进行磷回收的一种物理化学方法。由于传统的磷回收吸附剂如水滑石、水铝英石等吸附容量小,甚至具有毒害作用,因而各种高效的新型吸附剂成为研究热点。Cheng等^[34]研发出了层状复合金属氢氧化物(LDH)-Zn-Al-LDHs,吸附能力高达40.77mg·g⁻¹,被LDHs吸附后的磷酸盐可以用质量分数为

5%的氢氧化钠溶液解吸,解析率高达87%。A.O. Babatunde^[35]等人在研究明矾对磷的吸附过程发现,其在pH=4时吸附能力最大,达到了31.9 mg P/g,同时吸附能力随着pH的上升而下降。此外,对于磷饱和的明矾污泥,H₂O₂是经济高效的一种解析试剂^[36]。

吸附解析法对磷的吸附回收效率高,但吸附剂往往需要在酸性或碱性条件下处理后才能达到很好的磷回收率,且在解析过程需要耗用一定量的酸或碱,这在经济上给该技术增添了不少障碍。

2.4.2 纳滤

利用纳滤对2价或多价离子及分子质量介于200~1000之间的有机物有较高去除率的特点可回收磷。Christoph Blocher^[37]等人利用纳滤技术将处理过后的污泥上清液进行磷和重金属之间的分离,以沉淀的形式成功的回收了其中54%的磷元素,且该沉淀可作为一种清洁无害的肥料得以利用。

纳滤技术作为一种新技术具有一定的发展前景,但目前仍处于实验研究阶段,需要进一步解决其回收率低及降低滤膜的堵塞污染问题。

3 结论

(1)从污泥中回收磷不仅有效的解决污水处理厂剩余污泥的磷的二次污染问题,更重要的是对磷元素的二次开发提供了新的道路,在环境、经济上都具有重要的研究价值。

(2)根据城市污泥磷元素的回收步骤,从污泥中溶解释放出磷元素成为了所有磷回收工艺的必要前提。根据多种磷释放途径,厌氧消化具有成本低、效果好的优点,在实现产业化的过程中可结合其他技术进一步优化改进,使污泥中的磷得到大量的释放。

(3)目前研究较成熟的磷回收工艺是结晶沉积法,其中MAP法具有同时回收氮磷、含磷量高等特点,磷酸钙盐类化合物沉淀法具有成本低、回收效率高等特点,使得这两种方法成为了国内外的研究热点。此外,在未来研究磷回收的过程中不仅要关注各种新型磷回收方法,同时也要在基于污泥磷回收的情况下,对污泥进行资源综合利用,开发污泥资源化、无害化和减量化的新方法、新工艺和新技术。

参考文献

- [1]瓦格纳,赫尔曼.矿物原料和能源支出的经济分析——磷酸盐研究[M].汉诺威:地质学出版社,1999.
- [2]柳正.我国磷矿资源的开发利用现状及发展战略[J].中国非金属矿工业导刊,2006,9(1): 21-23.
- [3]归显扬.水体富营养化及其防治对策研究[J].广州化工,2012,40(13): 12-13.
- [4]Pijuan M, Guisasola A, Baeza J A, et al. Aerobic phosphorus release linked to acetate uptake: Influence of PAO intracellular storage compounds [J]. Biochemical Engineering Journal,2005,26 (2/3):184-190.
- [5]梅翔,陈林,等.城市污泥中磷的释放与回收[J].环境科学与技术,2010,33(1): 80-84.
- [6]王超,冯士龙等.污泥中磷的形态与生物可利用磷的分布及相互关系[J].环境科学,2008,29(6): 1593-1597.
- [7]张自杰,林荣忱,金儒霖.排水工程(下册)[M].第四版.北京:中国建筑工业出版社,2000.
- [8]毕东苏,郭小品,陆烽.富磷剩余污泥厌氧消化过程中的水解与生物释磷机制[J].环境科学学报,2010,30(12): 2446-2449.
- [9]苑宏英,张华星,陈银广,等.pH对剩余污泥厌氧发酵产生的COD、磷及氨氮的影响[J].环境科学,2006,27(7): 1358-1361.
- [10] Saktaywin W, Tsuno H, Nagare H, et al. Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery[J]. Water Research, 2005, 39: 902-910.
- [11]王正.污泥臭氧氧化影响因素及组合工艺污泥减量化效果研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
- [12]Guangming Zhang, Jing Yang, et al. Sludge ozonation: Disintegration, supernatant changes and mechanisms [J]. Bioresource Technology, 100(2009): 1505-1509.
- [13]赵玉鑫,尹军等.污泥臭氧氧化破解影响因素研究[J].吉林农业大学学报,2010,32(5): 523-527,543.
- [14]肖本益,阎鸿,魏源送.污泥热处理及其强化污泥厌氧消化的研究进展[J].环境科学学报,2009,29(4): 673-682.
- [15]Akio Kuroda, Noboru Takiguchi, et al. A simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2002, 78 (3): 333-338.
- [16]P.H.Liao, W.T.Wong, K.V.Lo. Release of phosphorus from sewage sludge using microwave technology [J]. Environmental Engineering and Science, 2005, 4(1): 77-81.
- [17]薛涛,黄霞,郝王娟.剩余污泥热处理过程中磷、氮和有机碳的释放特性[J].中国给水排水,2006,22(23): 22-25.
- [18]张宁宁.超声破解污泥的研究应用[D].陕西:陕西师范大学,2007.
- [19]刘勇,郝赞,张书廷等.低强度超声波与酸、碱协同对污泥溶胞的影响[J].环境科学学报,2009,29(4): 683-688.
- [20]王晓霞,吕树光等.超声波处理、热处理及酸碱调节对剩余污泥溶解效果的对比研究[J].环境污染与防治,2010,32(8): 56-61.
- [21]Biplob Kumar Biswas, Katsutoshi Inoue, et al. Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(2009): 1753-1760.
- [22]Huacheng Xu, Pinjing He, et al. Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(8): 1533-1538.
- [23]Adam C, Peplinski B, et al. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery[J]. 2009, 29(3): 1122-1128.
- [24]胡述龙,秦毓茜.剩余污泥厌氧发酵过程中氮、磷的释放及其回收研究[J].河南师范大学学报,2011,39(3): 105-107.
- [25]勒德智,程丽华等.鸟粪石沉淀法回收废水中磷的研究及应用进展[J].青岛理工大学学报,2011,32(1): 58-62.
- [26]Wang J, Song Y, Yuan P, et al. Modeling the crystallization of magnesium ammonium phosphate for phosphorus recovery [J]. Chemosphere, 2006, 65: 1182-1187.
- [27]Moerman W, Carballab M, Vandekerckhovec A, et al. Phosphate removal in agro-industry: pilot and full-scale operational considerations of struvite crystallization [A]. London: IWA Publishing, 2009: 245-256.
- [28]佟娟,陈银广.剩余污泥水解酸化液磷去除的影响因素研究[J].环境工程学报,2007,1(4): 1-5.
- [29]Wilensach J A, Schuurbiens C A H, van Loosdrecht M C M. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation [J]. Water Research, 2007, 41: 458-466.
- [30]毕东苏,郑广宏,陆烽.剩余污泥厌氧发酵过程中氮的转化规律和计量关系[J].生态环境,2008,17(4):1403-1406.
- [31]程振敏,魏源送,刘俊新.磷酸钙法回收污泥中磷的主要影响因素[J].中国给水排水,2009,25(7): 22-25.
- [32]汪惠贞,王绍贵.以磷酸钙盐形式从污水厂回收磷研究[J].中国给水排水,2006,22(9): 93-96.
- [33]Takiguchi N, Kishino M, Kuroda A, et al. A laboratory scale test of anaerobic digestion and methane production after phosphorus recovery from waste activated sludge[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2004, 97(6): 365-368.
- [34]Cheng X, Huang X, Wang X, et al. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using Zinc-Aluminum layered double hydroxides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(2009): 958-964.
- [35]A.O.Babatunde, Y.Q.Zhao. Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(2010): 746-752.
- [36]X.H.Zhao, Y.Q.Zhao. Investigation of phosphorus desorption from P-saturated alum sludge used as a substrate in constructed wetland [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(2009): 71-75.
- [37]Christoph Bloher, Claudia Niewersch, Thomas Melin. Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration[J]. Water Research, 2012, 46(2012): 2009-2019.