

述评与讨论

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.04.002

污泥焚烧灰分磷回收潜力分析及其市场前景

郝晓地¹, 于文波¹, 时琛¹, 程忠红²

(1. 北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室 中-荷污水处理技术研发中心, 北京 100044; 2. 苏伊士新创建有限公司, 北京 100026)

摘 要: 磷资源不可替代又不能再生。现代工业攫取磷矿大多用于磷肥生产,通过作物收获的粮食、蔬菜以及饲养畜禽肉类进入人体,而随食物进入人体的大多数磷(90%)会随排泄物进入污水(无粪尿返田情况)。尽管最终进入污水中的磷占开采磷矿的比例很小(<5%),但这是人类除动物粪便与作物秸秆外唯一可能实现磷人工循环的位点,相对于转移进作物中的磷来说该比例超过1/4。因此,在废弃粪尿返田之原生态习惯的情况下,从污水处理过程中回收磷则显得非常重要。目前从污水处理过程中回收磷存在许多方式与产品,而与污泥焚烧灰分相关的磷回收程度最高,可达90%。为此,首先基于全球磷资源危机与我国磷流向及其估算,揭示磷回收的必要性和紧迫性。然后,对与污泥焚烧相关的灰分磷回收技术以及潜在应用进行总结和分析。最后,根据肥效实验与成本估算,认定灰分再生磷肥比传统矿石磷肥具有潜在市场前景,特别是它的可持续意义。

关键词: 污水处理; 污泥焚烧; 污泥灰分; 磷回收; 再生磷肥; 矿石磷肥

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)04-0005-06

Potential Analysis and Market Prospects of Phosphorus Recovery from the Bottom Ashes of Sludge Incineration

HAO Xiao-di¹, YU Wen-bo¹, SHI Chen¹, CHENG Zhong-hong²

(1. Sino-Dutch R & D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment <Ministry of Education>, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. SUEZ NWS Limited, Beijing 100026, China)

Abstract: Phosphorus resources are irreplaceable and non-renewable either. Modern industry grabs phosphorus ores mainly for synthesizing phosphate fertilizers, and most of phosphorus (90%) entering human bodies via the food chains (crops, vegetables and meats) is finally transported into wastewater (without excreta returning to farmlands) discharged by human beings. Although phosphorus entering wastewater only accounts for a small proportion of phosphate ores (<5%) compared to exploited P-ores, this is the only site possibly recovering phosphorus besides animal manure and straws, which takes a share of >25% of phosphorus transported into crops. Under the circumstance of giving up excreta returning to farmlands, thus, recovering phosphorus from wastewater is very important. There are many approaches to recovering phosphorus and its products from wastewater nowadays. Phosphorus recovery relating to the bottom ashes of excess sludge incineration could reach up to the highest extent, up to

90%。Based on the global phosphorus crisis and its flowing patterns and evaluations in China, the article first revealed the importance and urgency of phosphorus recovery, followed by summarizing and analyzing the associated techniques and potential applications of phosphorus recovery from the bottom ashes. According to the fertilizer values and estimated prices, recovered phosphorus fertilizers from the bottom ashes could be finally believed to have a better market prospect than synthesized phosphate fertilizers, in particular which is sustainable.

Key words: wastewater treatment; sludge incineration; bottom ash; phosphorus recovery; recovered phosphate fertilizers; rock phosphate fertilizers

磷(P)是生命所必需的元素,因不可再生而受到国内外学界、管理机构以及工业界的广泛关注。因满足人口激增带来的对食物的需求,磷矿已被过度开采用于化肥生产。与氮不同,仅靠磷的自然循环难以维系人类对食物营养中磷的需求,而人为开采磷矿生产化肥往往又不能融入磷的自然循环。这就需要以人工循环方式最大限度地遏制对磷矿的无序开采,尽可能形成一种较为可持续的用磷方式。

显然,磷肥中的磷进入土地后一部分被作物(粮食、蔬菜与秸秆)吸收,而另一部分则残留在土壤中。残留于土壤中的磷往往因雨水冲刷或农田灌溉而进入水体,从而形成引发水体富营养化的面源污染。唯有转移至作物中的磷方有可能通过人工循环作为(直接或间接)肥料而回归土地,其中,秸秆(或燃烧灰分)还田和(人与动物)粪尿返田是两种重要的方式。

由于现代文明导致的集中式排水与处理系统使得人粪尿不可能像农业文明时那样再靠人工循环回归土地,磷等营养物往往作为污染物从污水中被去除,这就加剧了人类对磷矿的持续开采。因此,从可持续磷循环角度,对污水中磷的回收逐渐受到国际社会的关注。从污水处理中回收磷存在前端、过程、末端三种方式^[1],目前文献中大多介绍前端及过程中磷的回收方式,产品以鸟粪石、蓝铁矿为主^[2]。因污水中的磷最终几乎全部进入剩余污泥,而从污泥焚烧回收磷的机会也最大且回收效率高(可回收原污水中90%的磷),所以,这一末端磷回收途径已开启新的磷回收模式。

基于此,首先从我国磷使用、磷矿开采、化肥生产、作物种植、人畜排泄物等方面分析并总结磷流向以及各个环节磷的转移比例,分别揭示转移至秸秆、动物粪尿、人粪尿中磷的比例,以说明从污水处理中回收磷的作用。其次,通过综述污泥焚烧灰分磷含

量以及回收技术来显示这一末端磷回收途径的潜力。最后,以磷化肥工业原料来源角度分析从污泥灰分中回收磷的潜在市场价值。

1 磷循环与矿石磷流向

1.1 磷循环与磷危机

磷在自然界通过地质运动(无机循环)与生物作用(有机循环)两种路径循环运动。在无机磷循环中,土壤(包括裸露磷矿)中的磷在雨水冲刷、侵蚀等作用下进入水体,最终汇入海洋,沉积在海底沉积层中。显然,沉入海底中的磷只有随地质变迁(如海陆变迁)方有可能成为陆地磷矿,但这一地质过程长达百万乃至上亿年。有机磷循环作用周期较短,一般仅有数周到一年左右的时间;磷为水生或陆生植物吸收后而进入食物链流动,最终可随有机废物(动植物残体与人畜粪尿)而重回土壤。磷的自然与人为流动方式见图1^[3]。



图1 自然及人类活动中磷流动方式

Fig.1 P-cycles in nature and human activities

截至2019年2月,全世界已探明的磷矿石储量约 700×10^8 t,而2018年全球磷开采量便达 2.7×10^8 t/a。接近10年磷矿石开采年平均增长率为5%计算,则约55年后磷资源将消耗殆尽。

1.2 我国磷流向与概算

根据图1显示的磷人为流动方式,参考我国相关部门统计数据及学者研究成果^[4-7],可计算出2017年我国磷流动各个环节的大致数量及其所占比例。计算结果显示,开采磷矿在选矿环节及加工过程中约有1/3的磷被丢弃遗失;再加上出口磷、非化肥类化工产品磷、残留土壤中的磷等,实际进入生物循环的磷(有效磷)只占开采磷矿的20.2%,而最终转移至污水的磷比例更低(3.9%)。

因此,应以进入生物循环的总磷量为基础,计算最终转移至污水/动物粪便中的磷占比,这样才能实际反映出从污水/动物粪便中回收磷的意义与价值。参考自然资源部发布的《中国矿产资源报告2018》,按2017年我国 $12\,000 \times 10^4$ t/a磷矿石(以30% P_2O_5 计)开采量计算,通过磷肥($1\,185.7 \times 10^4$ t/a)转移作物中的磷约 571.6×10^4 t/a。以此为基础,通过食物/饲料转移至污水与动物粪便中的磷分别为 144.1×10^4 和 308.4×10^4 t/a,各占转移至作物中磷的25.2%与54.0%(总计近80%)。可见,从污水以及动物粪便中回收磷的作用。

2 污泥焚烧灰分磷回收

随人体排泄物进入污水中的磷要么去除,要么以某种形式回收。否则,磷进入地表水体后势必引起水体富营养化。其实,回收也是去除,回收需要的

不是技术而是理念的转变。如上所述,从污水处理过程中回收磷存在多种方式,而与污泥焚烧相结合的灰分磷回收潜力最大,可回收的磷也最多。剩余污泥干化后直接焚烧已被视作污泥处理、处置的终极目标,在我国亦有一定的工程实践^[8]。为此,需要对污泥焚烧磷回收方式与涉及的技术进行总结和分析。

2.1 污泥灰分磷回收技术

市政污泥焚烧灰分中磷元素质量分数通常约为总灰分质量的4.9%~11.9%,平均值约为8.9%(折算成 P_2O_5 约为20.4%)^[9],相当于中高品位的天然磷矿。然而,污泥焚烧灰分中所含磷成分仅29.1%可溶于中性柠檬酸铵溶液^[9],即能被植物吸收的磷部分不到1/3。因此,污泥灰分不宜直接作为磷肥使用,而需要类似磷矿那样用作磷肥原料进一步加工。

化工上,常用的灰分磷回收工艺^[10-13]见表1。其中:湿化学工艺,即在pH<2条件下,以强酸溶解灰分中的磷并将其转化为可植物利用的形态,通过后续处理分离与去除无机污染物;热处理工艺,即在极高温环境下,将挥发性重金属(如Zn、Pb等)转化为气相予以分离,并经烟道粉尘收集;将高沸点金属(如Fe、Cu等)转化为液态合金分离;最终可得到低重金属含量的富磷炉渣。

表1 污泥灰分磷回收工艺

Tab.1 P-recovery processes from sludge ashes

工艺名称		进展	分离方法	最终产品	磷回收率/%
湿化学法	SEPHOS	未知	顺序沉淀	磷酸钙盐	90
	SESAL – Phos	小试	顺序沉淀	磷酸钙盐	74 ~ 78
	LeachPhos	中试	顺序沉淀	磷酸钙盐、磷酸铝盐	70 ~ 90
	PASCH	未知	液相萃取	磷酸钙盐、鸟粪石	90
	BioCon	未知	离子交换	磷酸	60
	EcoPhos	运行中	离子交换	磷酸、磷酸氢钙	97
	TetraPhos	中试	保密	磷酸	未知
	RecoPhos	运行中	保密	磷酸钙盐	98
	Edask	中试	离子交换、电渗析	磷酸	未知
	P – bac	中试	生物浸矿	鸟粪石	90
	EasyMining Ash2Phos	运行中	未知	DAP、MAP、SSP 等	> 90
	Phos4life	运行中	未知	磷酸	> 95
热处理法	Mehprec	建设中		富磷炉渣 (P: 5% ~ 10%)	80
	Kubota	运行中		富磷炉渣 (P 约 13%)	> 80
	Ash Dec	中试		富磷炉渣 (P: 5% ~ 10%)	98
	RecoPhos (ICL)	中试		磷酸	89
	EuPhosRe	运行中		富磷灰烬 (P: 5 % ~ 10%)	98

2.2 产品肥效

再生磷肥肥效是决定其能否进入化工市场的关键因素。有研究表明,经湿化学法处理后灰分再生磷肥对作物的增产作用、磷利用效率都有显著提高,甚至略优于从磷矿石生产的过磷酸钙^[13-14]。这是因为矿石磷化肥虽具有较好的水溶性、施用后可迅速散布于土壤之中,但是植物只能吸收其中的一部分,大部分营养会随农田退水(径流)而流失,或在土壤中形成难以吸收的磷络合物^[15]。再生磷肥水溶性虽较差,但可溶于植物根部产生的有机酸中,进而逐步被植物吸收,导致再生磷肥利用效率比化肥高^[14]。

有人针对包括市政污泥在内的各类有机废物焚烧灰分进行了 Meta 分析统计^[16]。结果表明,经过湿化学法及热处理后,各类灰分肥效均显著提高;且在针对各类作物的实验中效果均较好,尤其在油料作物中效果突出。研究亦发现,再生磷肥肥效与地理纬度呈负相关关系:纬度高,再生磷肥肥效则会随之降低;在北纬 50° 以上地区,再生磷肥不再适合施用^[16]。

3 灰分磷回收市场潜力分析

我国人口众多,农业生产乃国民经济的命脉,对磷肥需求极大。随着化肥工业的诞生以及人口数量的攀升,我国磷肥消费量一路走高,磷肥价格亦水涨船高。随着磷矿石渐近耗竭,“磷危机”步步紧逼,磷资源价格上涨势愈演愈烈,这就为磷资源回收行业带来发展契机与潜在市场前景。

目前,再生磷肥尚不能在短期内形成一定市场规模,暂且将其定义为矿石磷肥的替代产品。促进再生磷肥市场发展存在两种推动力:①生产、销售过程产生商业价值的内在动力,这需要有相关政策、法规予以支持的外部环境;②污泥灰分加工磷肥后存在成熟的经销环节,使之以优惠价格销售给农民,用作替代磷肥。

3.1 建设投资

目前,再生磷肥实例还较少,大多尚处在中试阶段。这就需要将其投资建设成本与矿石磷肥投资进行横向比较。矿石磷肥从磷矿石加工而来,目前主要有 3 种工艺[见图 2(a)]。矿石磷肥一般先使用强酸溶解磷矿石以生成磷酸,再通过各类沉淀方式获得不同磷酸盐产品。在较为主流的污泥灰分湿式化学工艺中[见图 2(b)],同样也是先使用强酸溶

解污泥灰分,再通过各类手段分离重金属,从而得到合格的再生磷肥。显然,矿石磷肥与再生磷肥的生产原理及加工工艺极为相似,仅在化工原料的用量上略有差异。因此,两者的建设成本应该相差不多。若将既有矿石磷肥加工工艺稍加改进,用于生产再生磷肥应该并非难事。可见,利用既有矿石磷肥生产工艺或稍微改进,完全可以满足对再生磷肥的加工需要,避免重复建设,使投资减至最低。

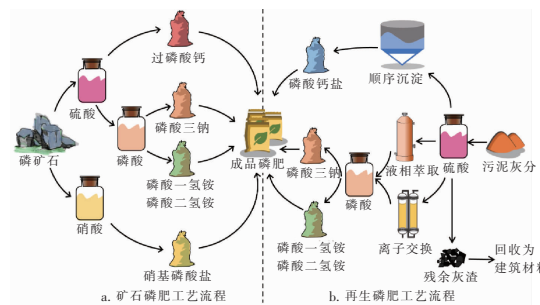


图2 矿石磷肥与再生磷肥生产工艺比较

Fig. 2 Processes comparison between ore-phosphate and ash-phosphate fertilizers

3.2 生产成本

面对日益走高的磷矿石价格,灰分再生磷似乎应该在市场上具有价格上的竞争力。但是,需要对灰分磷肥与矿石磷肥生产估算比较。估算生产成本中暂且包括原料、运输及其生产成本,并不包含设备折旧、维修等费用。以生产 1 kg 磷酸氢二铵(DAP)为计算单位,以 2019 年 9 月各类材料市场公开报价为基准进行估算;其中,灰分磷成本按“0”(不回收则弃之)计,运输成本以公路运输 500 km 计算;再生磷肥选用工艺为强酸溶解—添加硫化物沉淀分离重金属—氨化。估算结果如图 3 所示。

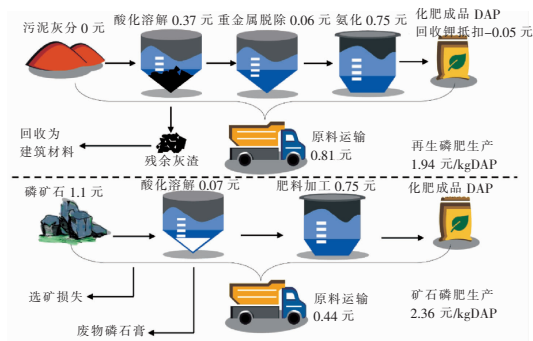


图3 再生磷肥与矿石磷肥生产过程及成本估算

Fig. 3 Production process and estimated prices of ore-phosphate and ash-phosphate fertilizers

图3表明,再生磷肥因原料“零”价格而最终导致生产成本比矿石磷肥便宜许多。即使今后灰分磷变得有利可图,其价格应该也不会贵过矿石磷,这样产生的未来生产成本前者也不会超过后者。进言之,再生磷肥更符合可持续发展理念,今后定会获得政府的认可与扶植,会获得政策优惠与经济补贴,存在潜在获利空间。

3.3 政策法规

磷作为一种不可再生的宝贵资源,目前粗放式开采及管理方式显然难以持续。欧盟最新修订的《磷肥管理法》已于2019年6月5日正式发布,规定无论矿物磷肥或再生磷肥,只要最终产品达到统一的规定标准,即可获得相同的合格标志,这就使得再生磷肥可以在欧盟内部市场自由流通。与市政污泥灰分相关的再生磷循环利用条款于2020年11月18日列入《磷肥管理法》之中。

目前,德国与奥地利已正式将有机废物管理纳入本国法律框架,强制要求从污水处理中产生的污泥单独焚烧,并从灰分中回收磷。奥地利要求全国污水中的磷回收率达到45%,而德国则将这个目标设定为66%^[17]。瑞士早在2016年1月开始实施更高的污水磷回收目标,规定其污水处理应回收80%的磷^[18]。荷兰、比利时、德国等7国对土地施用污泥作为肥料制定了较为严格的污染物标准或干脆就禁用^[17],这就为污泥焚烧与灰分磷回收带来了光明前景。

4 结语

“磷危机”已迫在眉睫,成了时刻悬在人项之上的“达摩克利斯之剑”。若要减缓乃至遏止“磷危机”现象较早出现,必须通过政府政策、法规之“有形之手”与市场调控的“无形之手”双管齐下。一方面,政府管理者应该高屋建瓴,具有忧患意识,超前预感“磷危机”到来之时已回天乏力的窘境,防范于未然地着手磷资源保护与利用,政策鼓励磷的循环利用;另一方面,矿石磷肥生产者应意识到原料来源的有限性和逐渐涨价的趋势,利用政策甚至是经济补贴形式未雨绸缪,及时升级加工工艺,以适应未来再生磷肥的生产需要。

再生磷肥作为矿物磷肥替代品,其肥效与矿物磷肥旗鼓相当,生产成本不计政策与补贴因素也不会高于矿石磷肥。污泥焚烧一旦成为今后污泥处理、处置的终极选择,大量含磷灰分弃之可惜。以此

作为“零”价格的磷原材料生产再生磷肥不仅具有可持续意义,而且市场前景广阔。

虽然人类食物消费中的磷仅占磷矿开采的很小一部分,但人类目前可以像原生文明下“粪尿返田”方式实现人工磷循环(包括动物粪便),也唯有这条途径。因此,最大限度地把流入污水中的磷“捞”出来,这其中,从污泥焚烧灰分中回收磷应该是“捞”磷的极致。

参考文献:

- [1] 郝晓地,王崇臣,金文标. 磷危机概观与磷回收技术[M]. 北京:高等教育出版社,2011.
HAO Xiaodi, WANG Chongchen, JIN Wenbiao. Overview of Phosphorus Crisis and Technologies of Its Recovery[M]. Beijing: Higher Education Press, 2011 (in Chinese).
- [2] 郝晓地,周健,王崇臣,等. 污水磷回收新产物——蓝铁矿[J]. 环境科学学报,2018,38(11):4223-4234.
HAO Xiaodi, ZHOU Jian, WANG Chongchen, et al. New product of phosphorus recovery—vivianite[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(11): 4223-4234 (in Chinese).
- [3] CORNEL P, SCHAUM C. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs[J]. Water Science & Technology, 2009, 59(6): 1069-1076.
- [4] 韩鲁佳,闫巧娟,刘向阳,等. 中国农作物秸秆资源及其利用现状[J]. 农业工程学报,2002,18(3):87-91.
HAN Lujia, YAN Qiaojuan, LIU Xiangyang, et al. Straw resources and their utilization in China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2002, 18(3): 87-91 (in Chinese).
- [5] 毕于运,高春雨,王亚静,等. 中国秸秆资源数量估算[J]. 农业工程学报,2009,25(12):211-217.
BI Yuyun, GAO Chunyu, WANG Yajing, et al. Estimation of straw resources in China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(12): 211-217 (in Chinese).
- [6] 胡小平,郭晓慧. 2020年中国粮食需求结构分析及预测——基于营养标准的视角[J]. 中国农村经济, 2010(6):4-15.
HU Xiaoping, GUO Xiaohui. An analysis and forecast of China's demand for grain and the structure in 2020— with the perspective of nutrition criteria[J]. Chinese Rural Economy, 2010(6): 4-15 (in Chinese).

- [7] LIU X, SHENG H, JIANG S Y, *et al.* Intensification of phosphorus cycling in China since the 1600s [J]. PNAS, 2016, 113(10): 2609–2614.
- [8] 郝晓地, 陈奇, 李季, 等. 污泥干化焚烧乃污泥处理/处置终极方式[J]. 中国给水排水, 2019, 35(4): 35–42.
- HAO Xiaodi, CHEN Qi, LI Ji, *et al.* Ultimate approach to handle excess sludge: incineration and drying [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(4): 35–42 (in Chinese).
- [9] KRÜGER O, ADAM C. Recovery potential of German sewage sludge ash [J]. Waste Management, 2015, 45: 400–406.
- [10] SCHAUM C. Processes for Future Sewage Sludge Treatment – Sewage Sludge Conditioning and Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash [D]. Darmstadt, Germany: Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [11] PETZET S, PEPLINSKI B, CORNEL P. On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both [J]. Water Research, 2012, 46(12): 3769–3780.
- [12] WEIGAND H, BERTAU M, HUBNER W, *et al.* RecoPhos: full-scale fertilizer production from sewage sludge ash [J]. Waste Management, 2013, 33: 540–544.
- [13] VOGEL T, NELLES M, EICHLER-LÖBERMANN B. Phosphorus application with recycled products from municipal waste water to different crop species [J]. Ecological Engineering, 2015, 83: 466–475.
- [14] FRANZ M. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA) [J]. Waste Management, 2008, 28(10): 1809–1818.
- [15] 陆欣春, 韩晓增, 邹文秀. 作物高效利用土壤磷素的研究进展[J]. 土壤与作物, 2013, 2(4): 164–172.
- LU Xinchun, HAN Xiaozeng, ZOU Wenxiu. Advance in the efficient utilization of soil phosphorus by crops [J]. Soil and Crop, 2013, 2(4): 164–172 (in Chinese).
- [16] HUYGENS D, SAVEYN H G M. Agronomic efficiency of selected phosphorus fertilisers derived from secondary raw materials for European agriculture. A meta-analysis [J]. Agronomy for Sustainable Development, 2018, 38(5): 52.
- [17] HUYGENS D, SAVEYN H G M, TONINI D, *et al.* Technical Proposals for Selected New Fertilizing Materials under the Fertilizing Products Regulation [R]. Luxembourg: Publication Office of the European Union, 2019.
- [18] 郝晓地, 宋鑫, Mark van Loosdrecht, 等. 政策驱动欧洲磷回收与再利用 [J]. 中国给水排水, 2017, 33(8): 35–42.
- HAO Xiaodi, SONG Xin, Mark van Loosdrecht, *et al.* Phosphorus recovery and reuse driven by policies in Europe [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(8): 35–42 (in Chinese).

作者简介:郝晓地(1960—),男,山西柳林人,博士,教授,从事市政与环境工程专业教学与科研工作,主要研究方向为污水生物脱氮除磷技术、污水处理数学模拟技术、可持续环境生物技术。现为国际水协期刊《Water Research》区域主编(Editor)。

E-mail: haoxiaodi@bucea.edu.cn

收稿日期: 2019-11-14

修回日期: 2019-12-14

(编辑:丁彩娟)

水利工程补短板,水利行业强监管