

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.05.004

污泥焚烧工程中的磷形态分布与磷迁移研究

纪莎莎, 黄瑾

(上海市城市建设设计研究总院<集团>有限公司, 上海 200125)

摘要: 以竹园污泥焚烧工程为依托,采用 SMT 方法研究磷在干污泥、炉渣和飞灰中的含量及赋存形态。结果表明,焚烧过程使炉渣及飞灰中的总磷(TP)含量比干污泥提高了 2~3 倍,还使其中的无机磷(IP)含量大幅提升至 TP 总量的 99% 以上,在实现磷富集的同时有效提升了磷的生物可利用性。分析焚烧过程对磷灰石无机磷(AP)和非磷灰石无机磷(NAIP)的影响,发现镁离子与钙离子会与污泥中的 NAIP 发生反应,取代铝离子从而生成钙镁结合形式的 AP;与炉渣相比,飞灰在布袋处受 CaO 添加的影响,此种转化趋势更为明显,AP 已经超过 NAIP 成为优势形态,占 IP 总量的 78.4%。焚烧是上海地区处理污泥的主要方式,该研究结果从营养物回收角度为污泥焚烧飞灰的资源化利用提供了新思路。

关键词: 污泥; 焚烧; 磷形态

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)05-0026-05

Phosphorus Forms Distribution and Migration in Sludge Incineration Project

Ji Sha-sha, HUANG Jin

(Shanghai Urban Construction Design and Research Institute <Group> Co. Ltd., Shanghai 200125, China)

Abstract: Based on Zhuyuan sludge incineration project, contents and forms of phosphorus in dry sludge, slag and fly ash were explored by using SMT method. The total phosphorus (TP) contents in slag and fly ash were 2 to 3 times higher than that in dry sludge, and the inorganic phosphorus (IP) contents in slag and fly ash were increased to more than 99% of the total TP. Therefore, the phosphorus bioavailability was effectively improved while phosphorus enrichment was realized. The effects of incineration process on apatite inorganic phosphorus (AP) and non-apatite inorganic phosphorus (NAIP) were analyzed. It was found that magnesium and calcium ions reacted with NAIP in sludge, replacing aluminum ion to form calcium-magnesium binding AP. Compared with slag, this transformation trend in fly ash was more obvious because of CaO addition in bags, and the AP surpassed NAIP to become the dominant form, accounting for 78.4% of the total IP. As incineration is the main way of sludge treatment in Shanghai, the above conclusions provide a new idea for resource utilization of fly ash created in sludge incineration from the perspective of nutrient recovery.

Key words: sludge; incineration; form of phosphorus

污泥处理方式多种多样,但经过一系列的科研攻关及工程示范,焚烧与厌氧消化两项处理技术发

基金项目:上海市科委项目(18XD1422700)

展最为迅猛,处理占比不断提高^[1],其中上海地区已经明确在 2035 年前将主要采用焚烧方式处理市政污泥。

污泥中的磷主要以无机磷的形式存在,占总磷的 60% 以上,有机磷含量较低,约占 15% ~ 35%。回收污泥中的磷主要用于施肥,肥料中使用的磷都是无机磷,污泥在燃烧过程中,有机污染物基本被摧毁,有机磷转化为无机磷的同时,高度减量化使污泥灰渣富含磷酸盐,其含量甚至高达 24.5%,仅次于 SiO₂^[2-4]。从污泥灰渣中提取磷已经得到了许多国家的重视及认可,德国是欧盟第一个通过法规进行磷回收的国家,经过十多年的修订,德国污水处理厂污泥法于 2017 年 8 月正式宣布生效,新版规范明确规定,在规定的过渡期(12 年或 15 年)之后,所有规模超过 5 万人口当量的污水厂都必须从污泥或污泥灰渣内进行磷回收,同时禁止污泥土地利用^[5]。

从生物可利用性上讲,植物对磷酸铝盐和磷酸铁盐的吸收性较差,制约了磷的生物可利用性,而钙基和镁基的磷酸盐具有较高的缓释性和较强的生物可利用性,同时也是磷肥生产过程中重要的原料,因此无论从工业生产还是生物的可利用性角度上讲,以钙基和镁基回收磷酸盐是最佳的回收方法^[6]。为了使污泥的肥料替代效果扩大化,探索污泥单独焚烧过程中磷的形态及迁移转化规律是磷回收的主要关注点之一。笔者以上海市竹园污泥处理工程为研究案例,分析对比进厂脱水污泥、炉膛炉渣以及布袋飞灰中的磷含量及赋存形态,以期污泥焚烧处理产物的高值化处置提供新思路。

1 实验材料与方法

1.1 背景工程

上海市竹园污泥处理工程目前主要处理竹园片区污水处理厂产生的脱水污泥,建设规模为 150 tDS/d(折合 750 t/d,以含水率为 80% 计),其工艺流程如图 1 所示,主要包括污泥储存系统、输送系统、焚烧系统、预热利用系统、烟气处理系统等。焚烧系统采用鼓泡流化床焚烧炉,正常运行状态下炉膛温度为 850 ~ 900 °C,进料污泥为干化污泥与脱水污泥的混合物,含水率在 60% 左右,其热值可保证污泥的自持燃烧。焚烧后的炉渣由炉底排出,收集外运。余热锅炉出口烟气依次通过静电除尘器、布袋除尘器、洗涤塔并经再热器后达标排放。为捕集烟气中的重金属以及二噁英等有机化合物,在袋式

除尘器前喷入粉末活性炭,并在活性炭中添加石灰以惰化活性炭防止其燃烧或爆炸。布袋除尘器捕集的飞灰通过气力输送至废料仓,作为危险废弃物,委托专业单位外运处置^[7]。

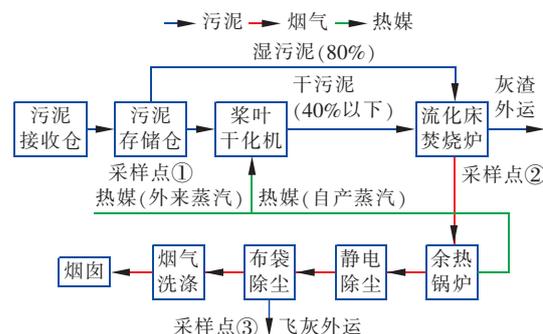


图 1 上海竹园污泥处理工程的工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of Zhuyuan sludge treatment project in Shanghai

1.2 实验样品

本研究中分析的样品为进厂脱水污泥、炉膛炉渣及布袋飞灰,采样时间为 4 月份,采样点见图 1。

将脱水污泥样品置于宽阔通风地方风干 1 周,再置于 105 °C 通风干燥箱中烘干 48 h 至恒质量,手动粉碎,对较大难碎颗粒使用颗粒破碎机进行粉碎,破碎颗粒过 1 mm 筛分设备后用自封袋保存备用。

将炉渣样品进行手动粉碎,对较大难碎颗粒使用颗粒破碎机进行粉碎,破碎颗粒过 1 mm 筛分设备后用自封袋保存备用。

1.3 实验方法

利用 SMT 方法分离样品中 5 种不同形态的磷,详细的分级提取流程如图 2 所示^[8-9]。在连续提取过程中,样品经预处理后,离心得到上清液,取适量上清液并稀释,然后取适量稀释液置于具塞比色管中,稀释液中磷含量由钼蓝比色法测定。依据钼蓝比色法绘制浓度 - 吸光度标准曲线,结果显示,标准曲线回归性良好,磷浓度与吸光度呈显著的正相关关系($R^2 = 0.9992$),可以用于污泥中磷含量的检测。根据稀释液的吸光度,依据标准曲线查出所测稀释液的磷浓度,并由式(1)计算得到污泥等样品中各形态的磷含量:

$$P_i = \frac{c \times V \times \beta}{m} \quad (1)$$

式中: P_i 为样品中不同形态的磷含量,下标 i 代表总磷(TP)、有机磷(OP)、无机磷(IP)、非磷灰石无机磷(NAIP)或磷灰石无机磷(AP),mg/g; V 为具

塞比色管中稀释液的体积, mL; c 为通过标准曲线所查得的稀释液中的磷浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; β 为稀释倍数; m 为待测样品的质量, 一般取其干基质量即 0.2 g。为了保证结果的可靠性, 实验过程中进行了重复测试, 所列结果均为平均值。

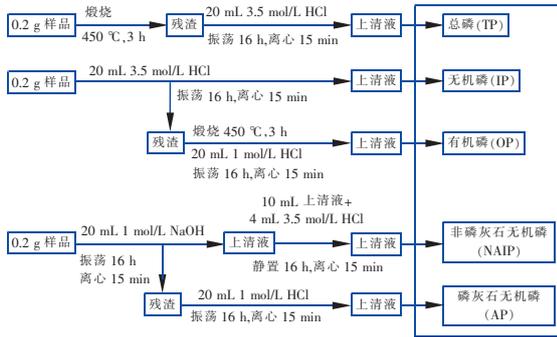


图2 基于 SMT 方法的磷形态分级提取流程

Fig.2 Classification extraction process of phosphorus form based on SMT

2 实验结果与讨论

2.1 数据可靠性分析

通过 SMT 法对于污泥、炉渣和飞灰样品中不同形态的磷含量进行分析, 结果如表 1 所示。

表1 样品中不同形态的磷含量

Tab.1 Different forms of phosphorus contents in samples $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

项目	干污泥	炉渣	飞灰
TP	21.36 ± 0.45	67.24 ± 1.04	57.44 ± 0.96
IP	17.59 ± 1.01	68.82 ± 1.42	55.38 ± 0.48
OP	3.13 ± 0.21	0.39 ± 0.06	0.28 ± 0.03
NAIP	13.24 ± 0.46	36.04 ± 0.75	9.81 ± 0.32
AP	4.01 ± 0.09	32.44 ± 0.48	43.43 ± 0.87

通过 SMT 法测得各形态磷存在以下等量关系: $\text{TP} = \text{IP} + \text{OP}$, $\text{IP} = \text{NAIP} + \text{AP}$ 。由于实际测量过程中误差的存在, 上述等量关系近似成立。因此, 可利用 TP 和 IP 的回收率来验证该方法对样品中磷的分级提取的准确性, 如式(2)和式(3)所示。结果显示, TP 的回收率在 97.2% ~ 103.2% 之间, IP 的回收率在 100.1% ~ 104.0% 之间。一般认为, TP 的回收率在 97.2% ~ 103.2%、IP 的回收率在 95.5% ~ 104.7% 是合理的。本研究中 TP 和 IP 的回收率均在合理范畴之内, 表明实验数据可靠^[10]。

$$\text{TP 回收率} = \frac{\text{TP}}{\text{IP} + \text{OP}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{IP 回收率} = \frac{\text{IP}}{\text{NAIP} + \text{AP}} \times 100\% \quad (3)$$

2.2 污泥中总磷含量及形态分析

2.2.1 TP 含量分析

如表 1 所示, 干污泥中 TP 含量为 21.36 mg/g, 炉渣和飞灰的 TP 含量分别为 67.24、57.44 mg/g, 表明焚烧过程可以在实现污泥减量化的同时实现磷的富集, 当温度控制在 700 ~ 1 000 °C 时, 60% ~ 70% 的磷能够被富集。可能造成焚烧过程中磷损失的原因主要有以下两点: 一是焚烧温度较高时, 容易导致部分磷酸盐挥发; 二是采用流化床焚烧炉时, 部分磷酸盐有可能附着于细颗粒上, 随烟气排放至大气。有研究表明, 当焚烧温度在 850 °C 时, TP 含量最大, 随着温度升高至 950 °C 时, 总磷含量下降近 15%, 此结果表明, 目前竹园污泥焚烧工程的炉膛温度有利于磷回收^[11]。

2.2.2 OP 及 IP 含量分析

干污泥中的 OP 含量占 TP 总量的 14.7%, 焚烧过程会使样品中的 OP 含量大幅降低; 炉渣及飞灰中的 OP 含量仅占 TP 总量的 0.6% 和 0.5%, 即在这两个样品中存在的磷几乎都为 IP, 表明焚烧过程在破坏污泥中生物结构的同时, 会使其中的有机磷向无机磷转变, 提高了污泥中磷的生物可利用性。

2.2.3 无机磷形态分析

不同形态的磷在样品中的分布如图 3 所示, 焚烧过程还会影响样品中 NAIP 和 AP 的含量。

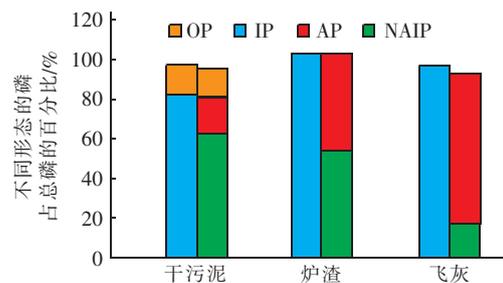


图3 不同形态的磷在样品中的分布

Fig.3 Distribution of different forms of phosphorus in samples

在干污泥中 NAIP 为优势形态, 含量为 13.24 mg/g, 占 IP 总量的 75.3%; 然而, 在炉渣中 NAIP 与 AP 含量已经较为接近, 分别为 36.04、32.44 mg/g; 在飞灰中 AP 已经超过 NAIP 而成为优势形态, 含量为 43.43 mg/g, 占 IP 总量的 78.4%。此结果表明, 焚烧过程中的高温有利于 NAIP 向性质相对更为稳定的 AP 转化, 除此之外, NAIP 的挥发也是造成其含量降低的重要原因之一。

炉渣与飞灰同为污泥燃烧产物, 但飞灰中的 AP

所占比例明显大于炉渣,这可能是因为在竹园污泥处理工程中,在布袋除尘器前喷入的活性炭中含有一定比例的石灰(石灰与活性炭的质量比为1:10),以防止活性炭燃烧或爆炸。有研究表明,添加CaO后,在低温就可以促进NAIP向AP转化^[12],布袋除尘器入口温度为170~180℃,为NAIP持续向AP转化提供了条件。此外,粒径也可能会影响无机磷的形态分布,由于飞灰粒径小、表面积大,因此可提供更大的活性反应面积,促进NAIP向AP转化。

相对于磷酸铝盐和磷酸铁盐,钙基和镁基的磷酸盐具有较高的缓释性和较强的生物可利用性,同时也是磷肥生产过程中重要的原料,因此CaO的添加对于AP的生成具有重要意义,为在后续过程中提取此形态的磷打下了良好的基础。

2.3 焚烧过程对磷迁移转化的影响

利用X射线衍射(XRD)仪对样品进行分析,研究磷的迁移转化,结果如图4所示。

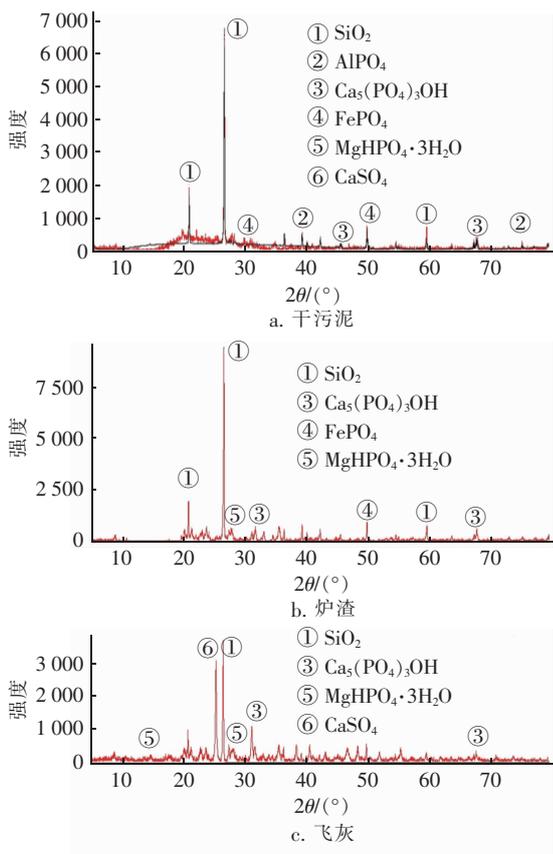


图4 不同样品的X射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction patterns of different samples

在干污泥中检测到的物质主要包括 AlPO_4 、 FePO_4 等,说明磷酸铝盐和磷酸铁盐是磷的主要存

在形式,NAIP占据主导地位。在炉渣和飞灰中,除了磷酸铝盐和磷酸铁盐外,还出现了多种与Ca和Mg结合的磷,如 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等。此结果表明,污泥经过焚烧后,镁离子与钙离子会与污泥中的NAIP发生反应,取代铝离子从而生成钙镁结合形式的AP。有研究表明,热处理状态对污泥中磷的迁移转化有明显的影响,低温有利于磷向碱溶态发生转化,高温有利于磷向生物可利用性高的酸溶态转化,并且高温有利于生产Ca-P,如磷酸钙、羟磷灰石、焦磷酸盐等^[13]。

3 结论

① 干污泥中的TP含量为21.36 mg/g,炉渣和飞灰中的TP含量分别为67.24、57.44 mg/g,表明焚烧过程可以在实现污泥减量化的同时进行磷的富集。

② 焚烧过程使污泥中的IP含量大幅提升,炉渣和飞灰中的IP含量占TP总量的99%以上,表明热处理过程促使了OP向IP转化,有效提升了磷的生物可利用性。

③ 在干污泥中,NAIP占IP总量的75.3%,竹园污泥焚烧工程的炉膛温度在850℃左右,在此高温条件下,无机磷中原本占优势的NAIP向AP进行转化。

④ 与炉渣相比,飞灰在布袋处受CaO添加的影响,NAIP向AP转化的趋势更为明显,AP已经超过NAIP成为优势形态,含量为43.43 mg/g,占IP总量的78.4%,表明工程中加入CaO有助于AP的生成,对后续磷的提取更为有利。

参考文献:

- [1] 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).
- [2] 郭广慧,杨军,陈同斌,等. 中国城市污泥的有机质和养分含量及其变化趋势[J]. 中国给水排水,2009,25(13):120-121.
GUO Guanghui, YANG Jun, CHEN Tongbin, et al. Concentrations and variation of organic matter and nutrients in municipal sludge of China [J]. China Water

- & Wastewater, 2009, 25(13): 120 - 121 (in Chinese).
- [3] HOFFMANN G, SCHINGNITZ D, BILITEWSKI B. Comparing different methods of analysing sewage sludge, dewatered sewage sludge and sewage sludge ash [J]. Desalination, 2010, 250(1): 399 - 403.
- [4] TAN Z, LAGERKVIST A. Phosphorus recovery from the biomass ash: a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(8): 3588 - 3602.
- [5] 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, VAN LOOSDRECHT Mark, *et al.* Phosphorus recovery and reuse driven by policies in Europe [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(8): 35 - 42 (in Chinese).
- [6] LI R D, TENG W C, LI Y L, *et al.* Potential recovery of phosphorus during the fluidized bed incineration of sewage sludge [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 140: 964 - 970.
- [7] 林莉峰, 王丽花. 上海市竹园污泥干化焚烧工程设计及试运行总结 [J]. 给水排水, 2017, 43(1): 15 - 21.
LIN Lifeng, WANG Lihua. Summary of design and trial operation of sludge drying and incineration project in Shanghai Zhuyuan [J]. Water & Wastewater Engineering, 2017, 43(1): 15 - 21 (in Chinese).
- [8] 赵吴琼, 李菊梅, 徐明岗, 等. 长期不同施肥下灰漠土有机磷组分的变化 [J]. 生态环境, 2007, 16(2): 569 - 572.
ZHAO Wuqiong, LI Jumei, XU Minggang, *et al.* Changes of organic phosphorus components in grey desert soil under long-term different fertilization [J]. Ecology and Environment, 2007, 16(2): 569 - 572 (in Chinese).
- [9] AKHTAR M, MCCALLISTER D L, ESKRIDGEK M. Availability and fractionation of phosphorus in sewage sludge-amended soils [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2002, 33(13/14): 2057 - 2068.
- [10] PARDO P, RAURET G, LOPEZ-SANCHEZ J F. Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments: a complementary approach to the standards, measurements and testing harmonized protocol [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 508(2): 201 - 206.
- [11] LI R D, ZHANG Z H, LI Y L, *et al.* Transformation of apatite phosphorus and non-apatite inorganic phosphorus during incineration of sewage sludge [J]. Chemosphere, 2015, 141: 57 - 61.
- [12] 尹晶. 城市污泥热处理过程中磷的迁移转化特性研究 [D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2014.
YIN Jing. Study on the Transformation Characteristics of Phosphorus during Thermochemistry Treatment of Municipal Sludge [D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2014 (in Chinese).
- [13] QIAN T T, JIANG H. Migration of phosphorus in sewage sludge during different thermal treatment processes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(6): 1411 - 1419.

作者简介: 纪莎莎 (1985 -), 女, 江苏睢宁人, 博士, 高级工程师, 从事固体废弃物处理处置及城市水环境改善相关方面的设计及研究工作。

E-mail: 645683471@qq.com

收稿日期: 2019 - 09 - 25

修回日期: 2020 - 02 - 01

(编辑: 刘贵春)

加强地下水管理保护, 防止地下水超采