

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.14.003

污泥焚烧灰分磷回收 Ash Dec 工艺及其研究进展

郝晓地¹, 郭小媛¹, 时琛¹, 吴远远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-荷未来污水处理技术研发中心, 北京 100044; 2. 北京首创生态环保集团股份有限公司, 北京 100044)

摘要: 地球磷危机时代已经来临,唯有发掘“第二磷矿”才能有效遏制磷的匮乏速度。剩余污泥焚烧灰分是污水的磷汇,是实施磷回收的最佳位点。因灰分中重金属含量较高,实施磷回收需要将其分离并加以利用。否则,回收磷难以与矿物磷形成竞争。比较各种灰分磷回收方法发现,热化学法中的 Ash Dec 工艺可利用金属氯化物实现重金属挥发分离,且可在尾气净化系统中实现重金属回收,从而同步获得具有高生物利用度的富磷相。为此,首先介绍 Ash Dec 工艺原理;继而讨论重金属挥发限制性因素、列举欧洲 Ash Dec 工艺案例以及目前法规与政策、阐述焚烧灰分作为磷肥生产原料的潜力;最后,探讨 Ash Dec 从尾气净化系统中回收重金属的可行性与研究现状。

关键词: 剩余污泥; 焚烧灰分; 热化学法; Ash Dec 工艺; 磷回收; 重金属

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)14-0017-08

Advances in the Ash Dec Process for Phosphorus Recovery from Sludge Incineration Ash

HAO Xiao-di¹, GUO Xiao-yuan¹, SHI Chen¹, WU Yuan-yuan²

(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. Beijing Capital Eco-Pro Group Co. Ltd., Beijing 100044, China)

Abstract: The era of phosphorus crisis has appeared on the earth, and thus exploiting “the second phosphate mine” could effectively inhibit the rate of phosphorus scarcity. The incinerated ash of excess sludge is the phosphorus sink of wastewater and is also the best site for phosphorus recovery. Due to the high content of heavy metals in the ash, separation of heavy metals should be performed from the ash prior to phosphorus recovery. Otherwise, the recovered phosphorus is difficult to compete with mined phosphate. After comparing various phosphorus recovery methods from the ash, the Ash Dec process (thermochemical method) is defined as an effective one, as it can apply metal chlorides to achieve heavy metal volatilization and separation. Moreover, heavy metal recovery could be realized in the exhaust gas purification system. A phosphorus-rich phase with high bioavailability then could be obtained. In this work, discussion on Ash Dec process were performed as following: ① The principles of the Ash Dec process are first introduced. ② Factors limiting heavy metal volatilization is then discussed. ③ Engineering cases applied in Europe is listed. ④ Current directives/laws on recovered phosphorus

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51878022); 北京“未来城市设计高精尖中心”项目(2021)

applications is mentioned. ⑤ The potential of the ash used as a raw material for phosphate fertilizer production is elucidated. ⑥ The state-of-art research for recovering heavy metals from the exhaust gas purification system is stated.

Key words: excess sludge; incineration ash; thermochemical method; Ash Dec process; phosphorus recovery; heavy metals

全球磷资源危机愈演愈烈,权威专家预测到2050年人类对磷(P)的需求量将是2000年的1.6~3.4倍,磷矿产储量只够人类再使用100年左右^[1];对我国而言,一、二级磷矿储备仅够维持70年左右^[2]。因此,唯有发掘“第二磷矿”才有可能最大程度遏制磷的匮乏速度,以缓解“磷危机”现象,实现可持续发展。从污水剩余污泥、动物粪尿中进行磷回收乃可行之举,而含有各种有机物、无机物的剩余污泥则被认为是较为丰盛的“第二磷矿”。污泥干化焚烧不仅会产生可以发电的热量、减少污泥体积,而且可以使进水中90%的磷残留于焚烧灰分中,是磷回收的最佳位点。然而,焚烧灰分中含有较多重金属,不宜直接回归农业使用,亦不能直接作为化肥生产的原料。因此,灰分磷回收的关键在于去除重金属并加以利用,以及相对纯净磷酸盐的回收。

目前,灰分磷回收技术包含生物法、湿式化学法以及热化学法。生物法即依赖微生物生命活动完成磷的提取与纯化,包括生物浸出与生物聚磷。湿式化学法磷回收是通过投加酸或碱改变灰分酸碱环境,以增大磷的溶解度,使磷从固相转移至液相,从而实现磷的提取;进而通过化学萃取等方法对磷进行纯化。热化学法即在900~2000℃高温环境下,对污泥灰分进行加热,使其中的重金属及其化合物以蒸汽形式分离,从而实现灰分与重金属的气、固分离;随后在气体洗涤过程中将挥发性金属予以回收。因热化学法可同步实现磷的提取与纯化,是灰分磷回收相对简单和经济的方法^[3]。

目前,具有代表性的热化学法有Thermphos、Ash Dec、Mephrec等^[3]。其中,Ash Dec工艺利用金属氯化物熔沸点低、挥发性高、易溶于水等特性,可将污泥灰分与环境相容的氯化物($\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2$)予以混合,在高温下进行化学反应,使得铬、铜、铅、锌、锡等重金属与氯形成具有高挥发性的金属氯化物,进而实现与灰分的分离去除;剩余灰分中含磷化合

物大都为植物可吸收磷相(Ca-P、Mg-P),或作为原料供给磷肥生产^[3]。

综述Ash Dec工艺污泥灰分磷回收原理、重金属挥发限制性因素、热处理后污泥灰分作为磷肥使用潜力以及Ash Dec工艺的应用案例;同时,讨论从尾气净化系统中回收重金属的可行性。目的是结合我国剩余污泥未来集中焚烧的趋势,及时储备灰分磷回收技术。

1 Ash Dec 工艺原理

在氧化和还原环境下,有人对剩余污泥焚烧过程中的重金属行为进行了研究,结果表明,还原焚烧环境下底灰中重金属含量低于氧化燃烧环境下底灰。同时,类似于重金属,磷在还原焚烧环境中也会被蒸发。作为氯供体的熔融盐会增强金属热还原并降低反应温度^[4-5];随着氯供体熔盐含量的增加,反应过程由固-气反应转变为固相反应,反应温度随之降低。图1显示了6种重金属氯化物和氧化物的气态组分与温度之间的函数关系^[6]。除Cu外,重金属氯化物在低于1000℃下几乎均在气相中存在。研究还表明,相对于氯化物,除了Cd和Pb氧化物的蒸气压相对较低外,其他重金属氧化物的蒸气压则高出了几个数量级,因此,CdO和PbO是图1中唯一可见的氧化物。

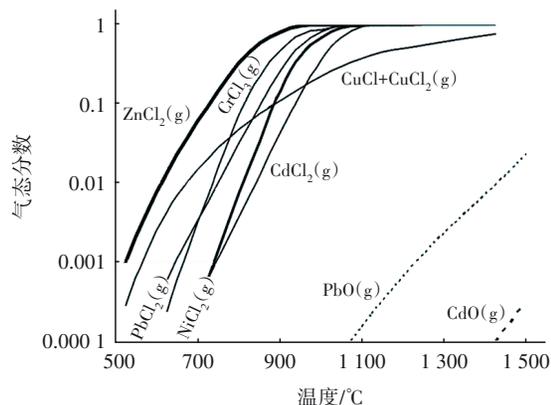


图1 6种重金属氯化物的气体馏分

Fig.1 Gaseous fractions of six heavy metal chlorides

污泥焚烧灰分与氯供体在高温下反应,重金属生成挥发性金属氯化物;其中,磷会根据不同种类的氯供体生成相应磷矿物相。若与 CaCl_2 反应,初期形成 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$,然后在平衡状态下生成稳定的 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$;若与 MgCl_2 反应,则直接得到 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ [7-8]。因此, CaCl_2 、 MgCl_2 都是有效且与环境相容的氯供体。

一般认为,重金属挥发及去除包括 3 个重要步骤(假设重金属在各自温度下以氧化物形式存在):① CaCl_2 与水或氧气反应生成 HCl 和 Cl_2 ;② HCl 和 Cl_2 等中间体与重金属化合物反应,生成挥发性重金属氯化物;③ 重金属与基体化合物(如氧化铁或石英)的副反应会降低重金属去除率 [9]。

大部分 CaCl_2 保持在干燥的空气中,遇到氧气就会释放出少量 Cl_2 ,而在超过 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 潮湿环境中, HCl 则是最重要的含氯化合物。 MgCl_2 在整个温度范围内释放 Cl_2 , Cl_2 在更高温度下解离,如遇水 MgCl_2 会被水解而释放出 HCl ,而 HCl 释放 Cl^- 比 Cl_2 更为容易。因污泥灰分中主要成分 SiO_2 在热力学上有利于 CaSiO_3 形成,故会加速 HCl 和 Cl_2 的形成。在所有实验中, HCl 形成是均匀的,与处理温度和添加量无关。随后, Cl^- 扩散至整个反应器并与金属化合物反应。因此, HCl 和 Cl_2 的扩散速率、 HCl 和 Cl_2 与重金属化合物的反应动力学等直接影响到重金属去除效率。在热力学平衡条件下, Cd 、 Cr 、 Cu 、 Ni 、 Pb 和 Zn 形成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 CdO 、 CrO_2Cl_2 、 $(\text{CuCl})_3$ 、 CuCl 、 NiCl_2 、 PbO 、 PbCl_2 和 ZnCl_2 。同时,重金属与基体化合物的副反应与形成挥发性重金属化合物的主反应也产生了竞争。例如, ZnO 与 SiO_2 形成 ZnSiO_3 , ZnO 与 Al_2O_3 形成 ZnAl_2O_4 等,这些硅酸盐、铝酸盐严重阻碍了 Zn 的蒸发。

污泥灰分中的磷酸盐主要以 Al-P 、 Fe-P 等非磷灰石无机磷(NAIP , non-apatite inorganic phosphorus)形式存在,高温下反应后生成新的矿物相,即 Ca-P 、 Mg-P 等磷灰石无机磷(AP , apatite phosphorus)。 AP 具有高生物利用度,可以直接用于化肥生产,而 NAIP 则不能被植物吸收,不利于农业生产 [10]。污泥灰分热化学处理不仅可去除重金属,而且生成了高生物利用度的磷相,有利于后续化肥生产。

然而,有人认为污泥焚烧灰分二次处理会增加能耗,造成二次污染,遂提出剩余污泥与 CaO 共烧的新思路,以降低剩余污泥焚烧灰中重金属的毒

性,提高磷的生物利用度。剩余污泥焚烧过程直接添加 CaO 进行调节,在金属蒸气未结核之前,使重金属与 CaO 进行吸附和化学反应,可促进污泥燃烧过程中 NAIP 和重金属的汽化,并利于 NAIP 向 AP 转化。通过热重分析,有人模拟了污泥焚烧过程中 AlPO_4 与 CaO 之间的晶相转变,在 $675\sim 850\ ^\circ\text{C}$ 范围内形成稳定的 $\text{AP}[\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaHPO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$,并且在 $950\ ^\circ\text{C}$ 时,总磷中 AP 比例高达 99% [10]。当 O 与 Si 物质的量之比合适时, SiO_2 可以吸附 O^{2-} ,生成线性结构硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$,进而结合 Ca^{2+} 形成硅灰石 (CaSiO_3),从而固定 $\text{Ca}^{[11]}$ 。除此之外,污泥灰分中含量较高的 SiO_2 与 Al_2O_3 易与 CaO 反应形成低熔点共晶体,大大降低污泥灰分的熔点温度 [12]。化肥中的硅酸盐对农业产生积极的影响:① 在水稻和甘蔗中观察到硅酸盐增加了作物细胞壁和表皮的强度;② 细胞壁外皮强度提高了植物对病虫害的抵抗力;③ 硅酸盐可能会降低高铁/铝土壤中磷酸盐的固定;④ 硅酸盐可能增强微量元素(如 Zn)的吸收并防止有毒元素(如 Cd)的吸收 [13-14]。

考虑到剩余污泥焚烧后体积大大减少,污泥灰分中可富集大量的磷,有利于进一步作为磷肥生产而循环使用。因此,污泥灰分热处理方式不应被断然舍弃。

2 重金属挥发限制因素

重金属挥发效率直接影响到污泥灰分磷回收的效率。因此,了解重金属挥发限制性因素很有必要。通过分析氯供体、传质效率、反应温度、停留时间、气体流速等对重金属去除率的影响,以寻找重金属挥发的最佳反应条件,进而找到污泥灰分磷回收的最佳工况。

2.1 氯供体种类及添加量

灰分中的重金属大致可分为非挥发性(Cr 、 Ni)、低挥发性(Cu 、 Zn)及高挥发性(Cd 、 Pb)。有人通过热力学平衡计算发现,高挥发性元素(Cd 、 Pb)去除无需氯化,它们以氢氧化物和/或氧化物形式挥发;而对低挥发性及非挥发性元素,则需要向灰分中添加大量 Cl (质量分数至少 10%)才能使其以氯化物形式挥发。

氯供体不同对重金属挥发亦有影响, MgCl_2 与 KCl 在从污泥焚烧灰分中去除重金属方面存在差异。研究表明,对于高挥发性 Cd 和 Pb , MgCl_2 与 KCl

是等效的;对 Cu 而言, KCl 则是更好的氯供体;而 MgCl₂ 则可对 Zn 实现更高的去除率。在添加 KCl 情况下, 液态 KCl 会暂时形成于颗粒中, 处理温度较低时会在反应初始阶段阻止重金属挥发。

氯供体添加量在一定程度上也会影响重金属去除率。在相同温度与停留时间下, Cl 浓度越高, 痕量金属氯化物生成量就越多, 重金属去除率也就越高。同时, 重金属去除效率也与氯供体粒径大小密切相关, 较高的比表面积会导致反应速率增高, 所以, 磨细的 CaCl₂ 对重金属的去除率高于片状 CaCl₂。然而, Cl 浓度存在上限, 若进一步增加 Cl 浓度并不会对重金属去除率产生明显影响。

2.2 传质效率

图 2 显示了挥发性重金属化合物在整个挥发过程中可能存在的限制步骤^[15]。每种重金属的限制步骤不尽相同, 其中, 步骤 6 与步骤 7 相互竞争, 重金属氯化物可能在反应后开始挥发, 也可能与反应体系内的基质进行二次反应。

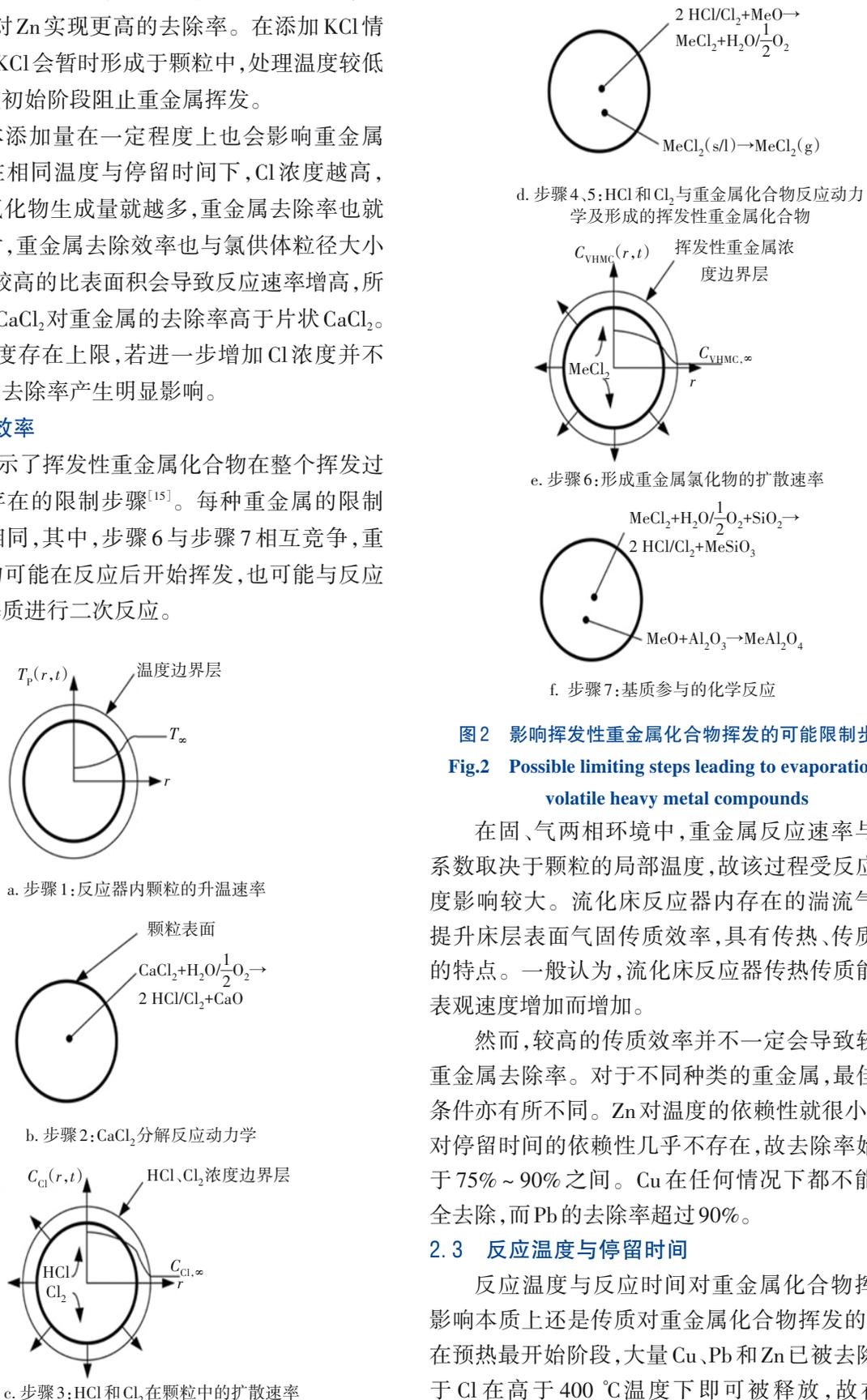


图 2 影响挥发性重金属化合物挥发的可能限制步骤
Fig.2 Possible limiting steps leading to evaporation of volatile heavy metal compounds

在固、气两相环境中, 重金属反应速率与扩散系数取决于颗粒的局部温度, 故该过程受反应器温度影响较大。流化床反应器内存在的湍流气体会提升床层表面气固传质效率, 具有传热、传质高效的特点。一般认为, 流化床反应器传热传质能力随表观速度增加而增加。

然而, 较高的传质效率并不一定会导致较高的重金属去除率。对于不同种类的重金属, 最佳去除条件亦有所不同。Zn 对温度的依赖性就很小, 而且对停留时间的依赖性几乎不存在, 故去除率始终处于 75% ~ 90% 之间。Cu 在任何情况下都不能被完全去除, 而 Pb 的去除率超过 90%。

2.3 反应温度与停留时间

反应温度与反应时间对重金属化合物挥发的影响本质上还是传质对重金属化合物挥发的影响。在预热最开始阶段, 大量 Cu、Pb 和 Zn 已被去除。由于 Cl 在高于 400 °C 温度下即可被释放, 故在前 2

min, Pb 和 Zn 以各自氯化物的形式被去除,其浓度可降低 70%,而 Cu 的去除稍微滞后,只降低 50%。此过程中的重金属去除可用准一级动力学方程来描述^[16]。污泥灰分热处理一般温度可达到 1 000 °C;此时,残留的重金属质量分数较低。通常根据各国既定的各类目标值来调节热处理反应所需的相应最高温度,如德国必须达到 1 000 °C 反应温度才能达到《德国肥料条例》中 Cu 的极限值。

一般来说,更长的停留时间也确实可以更好地去除重金属;特别是 Cu,其去除过程缓慢,且去除效率除受 Cl 扩散速率限制外,通常还需要更长的停留时间。但是,Cd 和 Pb 不受停留时间的影响。反应停留时间通过影响反应器中的颗粒加热速率而影响污泥灰分中重金属的去除效率;同时,还会影响各种磷形态间的转变及 NAIP 生成比率。然而,对于工业应用而言,停留时间会直接影响反应器的单位能耗。所以,应兼顾重金属去除效率与能耗来选择最适宜的反应温度与停留时间。

2.4 气体流速

较高气体流速会产生以下影响^[17]:①较高的气体流速(0.5~4 m/s)会使颗粒边界层变窄,从而提升热量与质量的传递效率,即颗粒内部灰分初始加热速度变大,导致更高的反应和扩散速率,使从颗粒表面到反应器环境的传质效果也得到增强。②反应器中较高的通量可稀释重金属环境,并更快地释放气态重金属化合物,使重金属浓度从颗粒到大气中的梯度变得更大,从而加速了扩散。

一般情况下,较高的气体流速会导致所有元素出现较高的去除率,但过高的气体流速会夹带一定

量的灰尘,从而造成额外的质量损失。当反应温度及停留时间相同时,较高的气体流速势必会导致较高的能耗。所以,在应用该工艺时必须将其一并考量。

3 Ash Dec 工艺应用案例

欧洲项目 SUSAN (Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery) 的目的是制定一项利用热处理从污水污泥中回收养分的可持续安全战略^[6],重点针对可销售磷肥产品。图 3 为 Ash Dec 工艺与物料流程^[18]。经热化学处理后,回收磷肥已达到磷矿所具备的纯度,P₂O₅含量在 12%~25%之间,已成为一种磷产品,且不需要进一步化学处理,可直接作为标准肥料进行农业利用。

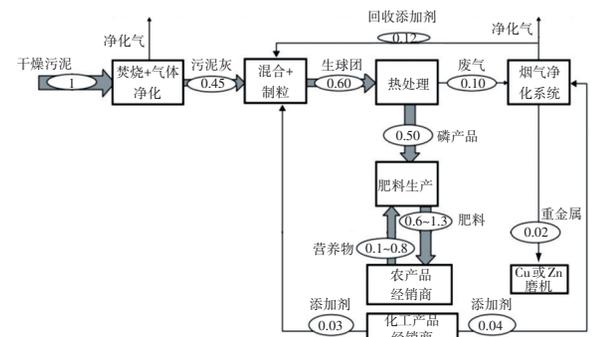


图 3 Ash Dec 工艺与物料流程

Fig.3 Ash Dec process and mass flow diagram

Ash Dec 工艺虽然被认为是磷肥生产工艺而非废物处理工艺,但其仍然遵守各国废物焚烧指令与相应各国法律所规定的废气排放标准。表 1 总结了采用 Ash Dec 工艺小/中试应用案例及相应废气处理系统^[18-21]。

表 1 Ash Dec 工艺磷回收小/中试汇总

Tab.1 Summary of lab/pilot scale phosphorus recovery using Ash Dec process

国家	规模状况	添加剂	炉型/技术要点	废气处理系统	产物(磷含量)
德国	实验室规模	MgCl ₂ /CaCl ₂	气密石英回转炉;反应温度:750~1 050 °C;反应时间:10~120 min	PTFE 管(废气冷却和重金属冷凝);穿孔板洗涤瓶(重金属截留);湿洗涤器(去除 HCl 和 SO ₂)	钙镁磷酸盐(14%~25%)
奥地利	实验室规模	KCl/MgCl ₂	台式间接加热回转窑;反应温度:900~1 100 °C;反应时间:40 min	旋风分离器(分离夹带颗粒);湿洗涤器(去除 HCl 和气溶胶)	富磷原料
	2 000 t/a 中试工厂	CaCl ₂	燃气回转窑;反应温度:1 000 °C;反应时间:10~30 min	四级湿式清洗系统(淬火、酸性洗涤器、碱性洗涤器和文丘里洗涤器)	P、K 肥料/N、P、K 肥料(12%)
德国	中试规模	Na ₂ SO ₄	天然气辅助燃烧回转窑;反应温度:950 °C	冷却器;四级袋式除尘器	CaNaPO ₄ (7.5%~8%)
瑞士	中试规模	K ₂ SO ₄ 、Na ₂ SO ₄	文丘里/旋风预热回转窑系统;反应温度:900~950 °C;反应时间:15~20 min	静电除尘器(ESP);袋式除尘器	Ca-Na-PO ₄ 或以 Ca-K/Na-PO ₄ 为主的 P、K 肥料

德国已经利用 Ash Dec 工艺进行了半工业规模运行,获得的磷酸盐纯度约 15%~25% (以 P_2O_5 计),灰分磷回收率达 95% 以上。将热处理后的灰分进行盆栽试验表明,其肥效可与目前矿物磷、钾肥料或磷肥料相媲美。半工业规模的生产性试验运行发现, Ash Dec 工艺投入及产出材料中无危险化学品、消耗较少的化学药剂、前期投入及运营成本可完全媲美其他处理工艺。目前,德国 Altenstadt-Emter GmbH 污泥焚烧厂运营商和肥料制造商正在建设大型 Ash Dec 示范工厂,计划于 2023 年投产,灰分处理能力为 30 000 t/a。

除热化学过程技术开发外, SUSAN 项目还强调产品施肥性能、产品设计、产品市场和整个生产过程链的可持续性。一般经过 Ash Dec 工艺产生的污泥灰分还需要进行外观优化,使其具有与矿物磷肥相似的圆形且无磨损颗粒,以便储存和处理,也更容易被肥料分销商所接受。经热化学处理的污泥灰分生产肥料目前已在奥地利获得许可,可无限用于农作物和林地;德国议会正在讨论修订其肥料法令,以在符合某些重金属浓度限制的情况下,将污泥灰分用作化肥原料合法化;瑞士与德国将分别在 2026 年和 2029 年宽限期后强制进行磷回收。

4 热处理污泥灰作为磷肥潜力

热化学处理伴随着一系列化学反应,每一种化学反应都有其特性温度区间。所有成分都要至少经历一个分解-再结晶过程,有的成分甚至会结晶几次。这种分解-再结晶过程不仅可以产生新的矿物相,提高磷的可生物利用度,而且还可以有效减少重金属杂质含量。

磷化合物在 2% 柠檬酸中的溶解度是磷生物利用度的指标。污泥焚烧灰分中磷的溶解度为 25%~40%,肥效太低而难以直接用作肥料。与 Fe、Al、Mn 等离子结合的 NAIP 具有较低的生物利用度,而与 Ca、Mg 离子结合的 AP 则易被植物吸收^[6]。热处理后的污泥,按照与磷结合的主要阳离子不同,分为钙系污泥焚烧灰分 (SSA-Ca) 和镁系污泥焚烧灰分 (SSA-Mg) 两大类。其中, SSA-Ca 主要生成 $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 、 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 及 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 等新的矿物相;而 SSA-Mg 主要生成 $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ 和 $Mg_5(PO_4)_3Cl$,甚至与铁反应生成新的镁铁磷酸盐 $(Mg, Fe)_3(PO_4)_2(OH)_{1.5} \cdot 1.5H_2O$ ^[7]。SSA-Mg 施肥性能高于 SSA-Ca,可能是

因为前者所含磷相热力学稳定性较低或结晶度较低^[21]。与常规水溶性磷肥相比, SSA-Mg 在酸性土壤中的相对有效性为 88%,在中性土壤中为 71%,而在碱性土壤中仅为 4%^[22]。受土壤溶液中质子和阳离子的影响,在酸性和中性条件下, SSA-Mg 是替代传统磷肥的最佳选择^[22]。

SSA-Ca 和 SSA-Mg 中重金属含量及所含磷在水中中和 2% 柠檬酸中的溶解度情况^[7]见表 2。

表 2 SSA-Ca 和 SSA-Mg 中重金属含量及所含磷在水中
和 2% 柠檬酸中的溶解度

Tab.2 Heavy metal contents in SSA-Ca and SSA-Mg,
and phosphorus solubility in water and 2% citric acid

项 目	SSA-Ca	SSA-Mg
Al/(g·kg ⁻¹)	55.41	56.14
Ca/(g·kg ⁻¹)	196.80	123.50
Cd/(g·kg ⁻¹)	<0.000 06	<0.000 06
Cr/(g·kg ⁻¹)	0.139	0.137
Cu/(g·kg ⁻¹)	0.114	0.050
Fe/(g·kg ⁻¹)	84.99	92.07
K/(g·kg ⁻¹)	6.45	7.06
Mg/(g·kg ⁻¹)	11.86	57.93
Mn/(g·kg ⁻¹)	0.83	0.90
Na/(g·kg ⁻¹)	4.76	5.06
Ni/(g·kg ⁻¹)	0.08	0.07
Pb/(g·kg ⁻¹)	0.000 6	<0.000 6
Sn/(g·kg ⁻¹)	0.01	0.02
Zn/(g·kg ⁻¹)	0.02	0.06
磷在水中的溶解度/%	0	0
磷在柠檬酸中的溶解度/%	76	96

通常在 800 °C 下,对含磷量足够的污泥灰分进行适当处理就可以获得一个商用肥料的有效磷水平^[7]。一般以商业三过磷酸钙 (TSP) 肥力标准来评估热处理后的污泥焚烧灰分是否能真正取代现有矿物肥料。与三过磷酸钙 (含量 > 90%) 相比,热处理污泥焚烧灰分水溶解度非常低 (0.1%~6.4%)。Ash Dec 工艺热处理污泥灰分的中性柠檬酸溶解度在 23%~85% 之间^[7]。此外,研究表明,在酸性沙土上经过 Ash Dec 处理的污泥灰磷肥率为 20%~30%^[22]。盆栽试验证明,在相似施用水平下,经过 Ash Dec 处理的污泥灰分在磷素植物有效性和促进植物生长方面的表现与 TSP 相似^[23]。

为了确保污水污泥灰分中磷的可用性,进一步研究 Ash Dec 工艺焚烧灰对碱性土壤的有效性,另一种新型的污泥灰热化学处理工艺得到发展。即

在还原条件下,用碱性添加剂(硫酸钠、碳酸盐和氢氧化钠等)代替碱土金属氯化物对污泥灰进行热化学处理,使含磷矿物相转化为植物可用磷酸盐。同时,As以及Cd、Hg、Pb和Zn等金属通过废气处理系统被去除。生成的产品生物利用度高,有毒微量元素质量分数低于《德国肥料条例》的限值,亦可满足磷肥施用的要求。

5 尾气净化系统回收重金属

在资源回收方面的期望:①从污泥灰分中去除高含量重金属并对其进行回收;②应用最少的氯化物获得可接受重金属水平的灰分;③实现热能对外供应。对于需要进一步热处理的污泥灰分,要特别注意其反应温度与氯供体添加量。尽管Ash Dec工厂被认为是生产设施而不是作为废物处理设施,但仍然遵守废物焚烧指令和相应的国家法律规定的废气排放限制。重金属以氯化物形式挥发而进入洗涤器,在此位点可适当回收重金属。若采用单级文丘里洗涤器,因气相到液相传质不完全,导致重金属氯化物液滴不会完全沉淀。所以,一般可分为两级洗涤器,第一级可采用文丘里酸性洗涤器,Cd、Cu、Zn的氯化物在此进入淋洗液,其回收率在80%以上。但由于Pb在酸性环境中溶解度太低,故其回收率也很低。而在第二级洗涤器内,几乎能够完全回收第一级酸性环境中未溶解的重金属。得到的液体溶液经过化学处理,重金属沉淀成氢氧化物,而氯被回收为新的工艺添加剂。一些金属氢氧化物可能会被回收,并有望出售给金属加工行业。

为了达到重金属回收的目的,不同的重金属必须相互分离。采用矿用化学试剂LIX液-液萃取分离法,使重金属以沉淀物的形式从水相中去除。同时,还应考虑的是,提高回收率可能会进一步消耗淋洗液,进而导致能耗增加,这需要在实际应用中多方面考虑。截至目前,从Ash Dec工艺废气净化系统中回收重金属的研究甚少,需要进一步探究。

6 结论

Ash Dec工艺利用金属氯化物高挥发性特点,使污泥焚烧灰分与氯化物进行混合反应生成重金属氯化物而在高温下挥发,从而实现重金属与磷的分离;同时,改变磷矿物相由NAIP向AP进行转变,提高污泥焚烧灰中磷的生物利用度。该方法中所涉及的氯供体种类及添加量、传质效率、反应温度、

停留时间、气体流速等均能影响重金属去除效果及植物可吸收磷的转变量。小/中试表明,针对来源不同的污泥灰分,在优化Ash Dec可控条件后,确实可以得到与矿物磷肥相似的污泥焚烧灰分,说明该工艺能够为污泥焚烧灰分中磷的循环利用创造条件;同时,从尾气中回收重金属也被证明具有可行性。目前欧洲国家针对热处理污泥灰分应用已修订肥料法令,以使磷回收产品顺利进入市场。

参考文献:

- [1] JASINSKI S M. Phosphate Rock, in U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries [M]. Washington: United States Government Printing Office, 2010: 118-119.
- [2] 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: 85-90.
HAO Xiaodi, WANG Chongchen, JIN Wenbiao. Overview of Phosphorous Crisis and Technologies of Its Recovery [M]. Beijing: Higher Education Press, 2011: 85-90 (in Chinese).
- [3] 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.
HAO Xiaodi, YU Jinglun, LIU Ranbin, *et al.* Advances of phosphorus recovery from the incineration ashes of excess sludge and its associated technologies [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(4): 1149-1159 (in Chinese).
- [4] ZHANG Y, FANG Z Z, SUN P, *et al.* Kinetically enhanced metallothermic redox of TiO₂ by Mg in molten salt [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 169-182.
- [5] LIN N, HAN Y, ZHOU J, *et al.* A low temperature molten salt process for aluminothermic reduction of silicon oxides to crystalline Si for Li-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(11): 3187-3191.
- [6] ADAM C, PEPLINSKI B, MICHAELIS M, *et al.* Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery [J]. Waste Management, 2009, 29(3): 1122-1128.
- [7] VOGEL C, ADAM C, PEPLINSKI B, *et al.* Chemical reactions during the preparation of P and NPK fertilizers from thermochemically treated sewage sludge ashes [J]. Soil Science & Plant Nutrition, 2010, 56(4): 627-635.

- [8] PEPLINSKI B, ADAM C, MICHAELIS M, *et al.* Reaction sequences in the thermochemical treatment of sewage sludge ashes revealed by *x*-ray powder diffraction—a contribution to the European project SUSAN [C]// Oldenbourg Wissenschaftsverlag. Proceedings of Eleventh European Powder Diffraction Conference. Germany: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2015: 459–464.
- [9] NOWAK B, PHILIPP A, FRANZ W. Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash—a comparison [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 105: 195–201.
- [10] 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.
- [11] LUAN J, CHAI M, LI R, *et al.* Crystalline phase evolution behavior and physicochemical properties of glass-ceramics from municipal solid waste incineration fly ash [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2017, 19(3): 1204–1210.
- [12] LIN X Q, MAO T Y, CHEN Z L, *et al.* Thermal cotreatment of municipal solid waste incineration fly ash with sewage sludge: phases transformation, kinetics and fusion characteristics, and heavy metals solidification [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 317: 128429.
- [13] BOCHARNIKOVA E A, MATICHENKOV V V. Influence of plant associations on the silicon cycle in the soil-plant ecosystem [J]. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2012, 10(4): 547–560.
- [14] GUNTZER F, CATHERINE K, MEUNIER J D. Benefits of plant silicon for crops: a review [J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2012, 32(1): 201–213.
- [15] NOWAK B, PERUTKA L, ASCHENBRENNER P, *et al.* Limitations for heavy metal release during thermo-chemical treatment of sewage sludge ash [J]. *Waste Management*, 2011, 31(6): 1285–1291.
- [16] NOWAK B, WEGERER H, ASCHENBRENNER P, *et al.* Sewage sludge ash to phosphate fertilizer by chlorination and thermal treatment: residence time requirements for heavy metal removal [J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(21): 2375–2381.
- [17] NOWAK B, PESSL A, ASCHENBRENNER P, *et al.* Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/3): 323–331.
- [18] HERMANN L. P-recovery from sewage sludge ash – technology transfer from prototype to industrial manufacturing facilities [C]//IWA. Proceedings of the International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. London:IWA, 2009:405–415.
- [19] ADAM C, VOGEL C, WELLENDORF S, *et al.* Phosphorus recovery by thermo-chemical treatment of sewage sludge ash – results of the European FP6–project SUSAN [C]//IWA. Proceedings of the International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. London:IWA, 2009:417–430.
- [20] HANNES H, STEFAN A K, TANJA S, *et al.* Herstellung neuer düngemittelausgangsstoffe durch thermochemische Behandlung von Klärschlammaschen [J]. *Verwertung von Klärschlamm*, 2018, 30:495–511.
- [21] HERMANN L, TANJA S. Outotec (AshDec®) process for P fertilizers from sludge ash [J]. *Phosphorus Recovery and Recycling*, 2019. DOI: 10.1007/1978–981–10–8031–9_15.
- [22] NANZER S, OBERSON A, BERGER L, *et al.* The plant availability of phosphorus from thermo-chemically treated sewage sludge ashes as studied by 33 P labeling techniques[J]. *Plant Soil*, 2014, 377:439–456.
- [23] SEVERIN M, BREUER J, REX M, *et al.* Phosphate fertiliser value of heat treated sewage sludge ash [J]. *Plant Soil Environment*, 2014, 60 (12): 555–561.

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:2021-10-16

修回日期:2021-11-06

(编辑:丁彩娟)