

污水处理领域磷回收技术及其应用

贾永志^{1,2}, 吕锡武¹

(1. 东南大学环境工程系, 江苏 南京 210096; 2. 江苏省水利厅, 江苏 南京 210029)

摘要 介绍了国内外从污水中磷回收研究与应用现状, 多以含磷丰富的污泥脱水上清液、厌氧污泥消化液以及富磷废水为磷源, 鸟粪石、磷酸钙等沉淀是目前广泛采用的回收形式。简述污水处理领域的磷回收技术有沉淀法、结晶法、电渗析法、离子交换等。沉淀法中鸟粪石、磷酸钙等的研究相对较为成熟, 应用较多。最后展望了我国污水处理领域磷回收前景, 2005 年我国污水中的磷量相当于 2000 年全国磷矿开采量的 42.7%, 具有广泛的回收前景和环境经济效益。

关键词 污水处理; 磷循环; 磷回收; 综述

中图分类号 X703 **文献标识码** B **文章编号** 1004-693X(2007)05-0059-04

Phosphorus recovery techniques and their applications in wastewater treatment

JIA Yong-zhi^{1,2}, LU Xi-wu¹

(1. Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. Water Resource Department of Jiangsu Province, Nanjing 210029, China)

Abstract Research and applications of the phosphorus recovery techniques at home and abroad were reviewed. The supernate of sludge dewatering which has abundant phosphorus, the digested liquid of anaerobic sludge and other wastewater of phosphorus are the main sources of phosphorus, and the struvite and calcium phosphate sedimentation are the main recovery matters. The phosphorus recovery techniques, such as sedimentation, crystallization, electrodialysis, ion exchange were presented. The study on struvite and calcium phosphate, which has been applied extensively, is thorough as compared with studies on other sedimentation methods. The phosphorus recovery techniques in wastewater treatment in China were prospected. The quantity of phosphorus in wastewater in 2005 corresponds to 42.7% of the total phosphorus output in 2000, so it is potential to recover phosphorus from wastewater with environmental and ecological benefits in China.

Key words wastewater treatment; phosphorus circulation; phosphorus recovery; review

磷是动植物生长不可缺少的营养元素, 在自然界近乎是一种单向循环^[1]。目前人类对磷资源的需求在不断增加, 世界磷酸盐的消耗量年均增长 2.5%, 到 2050 年, 世界磷酸盐的消耗量将达到 1 亿 t, 是目前消耗量的 3 倍^[2]。据估计, 全世界磷矿储量只能维持 100 年左右, 磷将成为人类和陆地生命活动的限制因素。同时, 磷又是水体富营养化的重要因素^[3]。在广泛采用的生物脱氮除磷污水处理工艺中, 需要花费很高代价, 而回流污泥、剩余污泥、厌氧

消化污泥等磷含量均较高, 因此通过技术手段使磷从污水中回收利用, 实现再生循环, 是值得深入研究的课题。

1 国内外从污水中磷回收研究与应用现状

自瑞典政府提出 2010 年前 75% 的磷应被回收利用以来, 从污水中回收磷已成国外学者研究的重点, 并取得了许多成果。荷兰、日本等国的磷回收生产工艺研究比较成熟, 并且已有生产性应用的实例。

作者简介: 贾永志(1975—), 男, 内蒙赤峰人, 工程师, 博士研究生, 主要从事水资源保护工作。E-mail: jiayz@jswater.gov.cn

我国这方面的研究尚处于起步阶段,一些学者开始关注这一研究领域,国内出现了介绍相关研究理论和技术的文献^[4-5],王绍贵等^[6]开展以鸟粪石形式回收磷的小试,陈瑶等^[7]开展了以磷酸钙形式回收磷的试验。

意大利、日本、英国、荷兰、澳大利亚等许多国家的污水处理厂已有应用于生产的磷回收设备,多以含磷丰富的污泥脱水上清液、厌氧污泥消化液以及富磷废水为磷源,鸟粪石、磷酸钙等沉淀是目前广泛采用的回收形式。如意大利 Treviso 污水处理厂,在污泥脱水上清液线路上安装了生产性鸟粪石结晶装置,采用吹脱方法(脱除 CO₂ 提高 pH 值)沉淀磷酸盐^[8];日本岛根(Shimane)污水处理厂(4.5 万 t/d),安装有 3 套已运行的鸟粪石回收装置,目前能实现 90% 的溶解性磷酸盐回收,保证生物除磷达标运行^[9];日本北九州 Hiagari 污水处理厂,安装有 1 个中试流化床鸟粪石沉淀反应器,以海水为鸟粪石沉淀镁源处理污泥脱水上清液,约 70% 的溶解性磷酸盐通过曝气在反应器内完成沉淀,不需投加化学药剂^[10];英国泰晤士水务公司(Thames Water)在 Slough 污水处理厂利用鸟粪石沉淀装置处理污泥脱水上清液,处理能力为 7 m³/h,已从 2002 年开始运行,80% 的溶解性磷酸盐可生成鸟粪石沉淀^[11]。

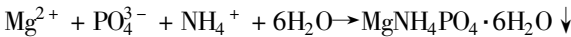
1998 年 欧洲磷酸盐工业组织认为污水中回收的磷酸钙是其可利用的第二磷源,而目前鸟粪石已被看做是磷回收的可行方向,2004 年第三届国际磷回收研讨会的主题也被定为“鸟粪石的利用”。许多国家已在探索回收磷的再利用,包括鸟粪石作为农业原料的试验,用于园艺生产和工业循环利用等。日本已有公司将回收的磷酸盐作为肥料卖出,用于水稻和蔬菜的种植;荷兰伊丹(Edam)的一个污水处理厂把回收的磷酸钙用作磷酸盐工业生产的原料。

2 污水处理领域的磷回收技术

2.1 沉淀法

生物除磷脱氮工艺如 A²/O、UCT、SBR、VIP 以及各种改良工艺,其除磷的基本原理都是利用除磷菌过量摄取废水中的磷,以聚磷酸盐的形式积累于胞内,然后作为剩余污泥排出。因此,在某些环节(如厌氧池或污泥消化池)能产生高浓度溶解性磷酸盐的污泥,某些设有生物除磷脱氮的污水处理厂内,浓缩池和消化池等存在厌氧状态的构筑物内富磷上清液的含磷质量浓度达到 10 至几十 mg/L,甚至 100 mg/L 以上^[12]。通过添加铝盐、铁盐、镁盐和石灰等,使磷酸根物质以鸟粪石、磷酸钙、磷酸铝、磷酸铁等形式沉淀分离。

鸟粪石是一种白色晶体状物质,正菱形晶体结构,化学成分为 MgNH₄PO₄·6H₂O,英文缩写为 MAP,其 P₂O₅ 含量约为 58%。鸟粪石的溶解度极低,0℃ 时 1 L 水中仅能溶解 0.023 g,常温下在水中的溶度积为 2.5 × 10⁻¹³。通过投加化学试剂,可使废水中的氨和磷酸盐形成鸟粪石,实现对氮磷污染物的同时去除。其沉淀反应表达式如下:



浓缩污泥及消化污泥上清液中含有丰富的磷酸根及铵离子,因此只要补充适量的镁离子,一般要求 Mg²⁺:PO₄³⁻ 在 1.3:1 左右^[13],曝气吹脱 CO₂ 提高 pH 值,必要时添加适量碱液,即可出现鸟粪石沉淀。见图 1。反应器底部的曝气装置主要起搅拌作用,将入流的消化池上清液、pH 值调节剂 NaOH 和镁源 MgCl₂ 充分混合搅拌以使 MAP 晶体析出。混合液上升过程中晶体颗粒的直径不断增大,然后进入澄清区,固体颗粒与液体分离,MAP 颗粒在重力作用下沉到反应器底部,间歇排出。

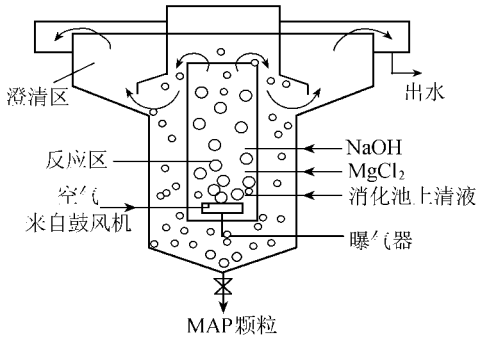
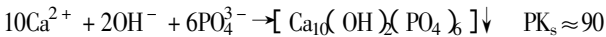


图 1 MAP 反应器示意图

目前费用相对较低且有实用价值的有铝、钙和铁等均能与磷生成不溶性沉淀物。一般说来,其除磷程度是开始磷浓度、沉淀用阳离子浓度、与磷争夺阳离子产生沉淀的其他阴离子浓度以及废水的 pH 值等因素的函数。具体反应式为



由上式看出,石灰沉淀法的脱磷率远高于铝、铁盐混凝法。但该法需控制 pH 值至少大于 9,当 pH 值在 11 左右时重碳酸盐接近完全去除,除磷率可达 90%。

2.2 结晶法

当废水呈碱性且 Ca²⁺、OH⁻ 和 PO₄³⁻ 在水中浓度相对较低时呈亚稳定状态,已投加 Ca(OH)₂ 的含磷废水流经含磷晶种的固定床反应器,在晶体表面生成羟基磷酸钙结晶并析出,从而将磷去除^[14]。脱磷固定床反应器一般使用磷矿石或骨碳作为晶种,

因其均含有磷、钙组分,会优先吸附水中的 Ca^{2+} 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等在晶粒表面形成吸附浓缩层,其离子积 $[\text{Ca}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}][\text{OH}^-]$ 局部达到羟基磷酸钙的浓度积时,即可形成 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 沉积。晶粒起到催化反应的作用,加速结晶反应速度。常用的载体有沙子、无烟煤、多孔陶粒等^[15]。使用石英砂作滤料时起始阶段除磷效果较差,当表面形成沉淀即 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 时,砂粒进入“成熟”阶段也能取得一定的除磷效果^[16]。

2.3 电渗析法

电渗析是一种膜分离技术,它利用施加在阴阳膜对之间的电压去除水溶液中的溶解固体。除磷电渗析器的两股出水中,一股的废水中磷的浓度较低,另一股的含磷浓度较高。磷回收主要回收浓废水中的磷,可以利用石灰、铁和铝盐使磷酸盐发生化学沉淀,或采用蒸发干燥或喷雾干燥将浓废水中的盐蒸干。电渗析设备的基建费用,随着水厂的规模、厂址和其他因素的不同而有较大变化。一般基建费用投资约 105 ~ 132 美元/ m^3 ,运行和维修费用约 0.4 ~ 0.8 美元/万 m^3 之间,视用途和水量大小而定^[17]。其后续磷回收的药剂、设备等投资也较大。

2.4 其他技术

离子交换、从污泥焚烧灰中回收磷等方法也有相关研究。离子交换法的基本原理是利用离子交换树脂的吸附作用从污水中回收磷。日本武田制药采取该技术回收磷很成功,但成本很高。美国使用聚合物的离子交换装置除磷,采用一种特殊设计的磷酸盐选择树脂,并将树脂与铜一同装入,以克服硫酸盐与磷酸盐的竞争,增加磷酸盐和树脂的亲水性。这种树脂从低浓度含磷污水(2.5 mgP/L 左右)中能去除 95% 左右的磷酸盐,并产生适合于鸟粪石或磷酸钙沉淀的浓缩液^[18]。脱水污泥干化焚烧后,无机残余物中磷含量接近于普通磷矿石。通过添加硫酸或者盐酸控制 pH 值在 2.0 左右,将残余物盐分溶解,加入碱液控制 pH 值在 4.0 左右使磷酸铝等磷酸盐沉淀分离,继续加入碱液可以使重金属沉淀分离^[19]。该工艺可回收约 90% 的磷,但是工艺流程复杂,需消耗大量的能量和化学药剂。

3 我国污水处理领域磷回收前景展望

我国目前每年城镇污水排放量为 524.5 亿 $\text{t}^{[20]}$ 。污水含磷量一般在 3 ~ 6 mg/L,按平均 4.5 mg/L 计,仅城镇地区每年污水中排放磷量为 23.6 万 t。而我国 2/3 人口在农村,如果包括农村的污水排放,由此估算每年污水中磷的排放量为 70.8 万 t。按照全国磷矿石平均含 P_2O_5 为 17% 计,由此推算出每年污水

磷排放量折合 954 万 t 磷矿石。据国土资源部统计,2000 年全国共有磷矿生产企业 511 个,开采磷矿 2231.8 万 $\text{t}^{[21]}$,污水每年磷排放量相当于 2000 年磷矿开采量的 42.7%。由此可见,随污水流失的磷量是巨大的,若尽快加以回收利用,是对磷资源的严重浪费。

目前我国的水体富营养化问题十分突出。从环境与生态角度看,磷回收可以减少水体中的磷浓度,对控制水体富营养化会产生积极效果,同时还能够实现磷资源的可持续循环利用,符合当前我国建设环境友好型和资源节约型社会的要求。对污水处理厂而言,磷回收可以减少污水处理厂的污泥量,明显改善污泥特性(如焚烧)。有研究认为^[22],对生物营养物去除污泥回收 75% 的磷可减少 3% ~ 3.8% 的污泥干固体重量,污泥焚烧后灰分的产量大约减少 12% ~ 48%。同时,磷回收还具有一定的经济价值。鸟粪石可直接作为缓慢释放磷肥或在肥料生产中被利用,磷酸钙能被工业磷酸盐利用再循环,磷酸铝可被特种磷回收工艺用原料利用。目前已有被回收的磷酸盐产品以满意的价格出售给磷酸盐工业或化肥工业的实例。

4 结 语

实现磷资源的可持续利用是人类发展面临的重大课题。污水中含有大量的磷,排放到水体中易引起水体富营养化,而在污水处理领域需要较高代价除磷。因此,利用磷在污水处理过程的迁移转化规律,采用适当的技术回收磷资源并加以综合利用,正在引起国内外污水处理界的广泛重视,是实现磷资源可持续利用的重要途径。对我国而言,磷的回收可以减少排入水体中的磷浓度,减轻水体富营养化程度,取得综合的环境和生态效益。因此,磷的回收理论与技术应引起污水处理领域的高度重视。然而,由于目前磷回收的成本仍较磷矿开采要高得多,回收磷产品的经济价值并不具有竞争性,但鉴于磷回收的巨大环境和生态效益,我国应尽快制定或出台鼓励磷回收的政策,并在充分吸收国外已有研究成果的基础上,研究加强我国在这一领域的科研和技术推广,研究出适合我国国情的高效磷回收技术。

参考文献:

[1] 李博,杨持,林鹏,等.生态学[M].北京:高等教育出版社,2000:251-252.
[2] STEEN I. Phosphorus availability in the 21st century: management of a non-renewable resource[J]. Phosphorus & Potassium, 1998, 217: 25-31.

[3] 金相灿. 湖泊富营养化控制和管理技术[M]. 北京 : 化学工业出版社 2001.

[4] 郝晓地 , 甘一萍. 排水研究新热点——从污水处理过程中回收磷[J]. 给水排水 , 2003 , 29(1) : 20-24.

[5] 荆肇乾 , 吕锡武. 污水处理中磷回收理论与技术[J]. 安全与环境工程 , 2005 , 11(1) : 29-32.

[6] 王绍贵 , 张兵 , 汪慧贞. 以鸟粪石的形式在污水处理厂回收磷的研究[J]. 环境工程 , 2005 , 23(3) : 78-80.

[7] 陈瑶 , 李小明 , 曾光明 , 等. 以磷酸钙盐的形式从污水处理厂回收磷的研究[J]. 环境科学与管理 , 2006 , 31(4) : 110-112.

[8] RAFFAELLA B , MARCHE P. Phosphorus recovery trials at Treviso. [EB/OL]. [2004-6]. <http://www.nhm.ac.uk/research-curation/projects/phosphate-recovery/Treviso2003.pdf>.

[9] UENO Y. Three years operating experience selling recovered struvite from full-scale plants[C]//CD Papers of the Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes , 2001 , 39 : 14.

[10] NAWAMURA Y. Pilot plant using seawater as a magnesium source for struvite precipitation[C]//CD Papers of the Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes , 2001 , 39.

[11] JASMIN J. Slough sewage treatment works-UK potential for struvite recovery[C]//the Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes , CEFIC , CEEP. SCOPE Newsletter 41 , 2001 : 6-7.

[12] BATTISTONI P , PAVAN P , PRISCIANDARO M , et al. Struvite crystallization : affeasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatant[J]. Wat Res , 2000 , 34(11) : 3033-3041.

[13] JAERA Y , CLARK B T A , PEARCE B P , et al. Potential phosphorus recovery by struvite formation[J]. Wat Res , 2002 , 36 : 1834-1842.

[14] (日) 宗功宫. 污水除磷脱氮技术[M]. 北京 : 中国环境科学出版社 , 1987.

[15] 张林生 , 叶峰 , 吴海锁 , 等. 多孔陶粒结晶床除磷试验研究[J]. 东南大学学报 : 自然科学版 , 2003 , 33(5) : 664-667.

[16] 建设省土木研究所. ソン除去汇关する调查[C]//昭和五十七年度下水道关系调查研究年次报告集 , 东京 : 建设省土木研究所 , 1983(昭和 58 年).

[17] EPA. Design Manual : Phosphorus removal[R]. EPA Technology , EPA/625/1-87/001 , 1987.

[18] SENGUPTA A. Ultimate removal and recovery of phosphate with a new class of polymeric sorbents[C]//CD papers of the Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes , 2001.

[19] TAKAHASHI M , KATO S , SHIMA H , et al. Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge[J]. Chemosphere , 2001 , 44 : 23-29.

[20] 国家环境保护总局. 2005 中国环境状况公报[R]. 北京 : 国家环境保护总局 , 2006.

[21] 袁俊宏. 我国磷资源现状及资源保障程度分析[J]. 中国矿业 , 2003 , 12(4) : 4-9.

[22] JEANMAIRE N , EVAQNS T. Refixation of phosphates released during bio-P sludge handling as struvite of aluminum phosphate[J]. Environ Tech , 2001 , 22(11) : 1355-1361.

(收稿日期 2006-03-12 编辑 高渭文)

(上接第 58 页)

[17] SONG M Y , JIANG Q T , XU Y , et al. AhR-active compounds in sediments of the Haihe and Dagu Rivers , China[J]. Chemosphere , 2006 , 63 : 1222-1230.

[18] SONG MaoY , YAN Xu , JIANG Qin-ting , et al. Measurement of estrogenic activity in sediments from Haihe and Dagu River , China[J]. Environment International , 2006 , 32 : 676-681.

[19] YUAN C , JIANG G , LIANG L , et al. Sequential extraction of some heavy metals in Haihe River Sediments , People ' s Republic of China[J]. Bull Environ Contam Toxicol , 2004 , 73 : 59-66.

[20] WANG Ya-wei , YUAN Chung-ang , JIN Xin-long , et al. Application of chemometrics methods for the estimation of heavy metals contamination in river sediments[J]. Journal of Environmental Sciences , 2005 , 4 : 540-544.

[21] SHI Jian-bo , LIANG Li-na , JIANG Gui-bin , et al. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River , China[J]. Environment international , 2005 , 31 : 357-365.

[22] 王胜强 , 孙津生 , 丁辉. 海河沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境工程 , 2005 , 23(2) : 62-64.

[23] 秦保平 , 翟德华 , 袁倩 , 等. 海河水生生态系统的研究[J]. 城市环境与城市生态 , 1998 , 11(1) : 48-51.

[24] 杨军. 海河水环境保护管理研究[D]. 天津 : 天津大学 , 2004.

[25] 徐留发 , 崔春明 , 朱晓东. 海河水中大肠菌群与粪大肠菌群的分布及相关性初步研究[J]. 环境与健康杂志 , 1998 , 15(4) : 192.

[26] 赵静 , 王德荣 , 崔淑贞. 天津海河二道闸以下河段水质溶解氧模型分析[J]. 农业环境保护 , 1996 , 15(1) : 29-31.

[27] 孙韧 , 李玉 , 张瑞芝. 应用模糊数学评价和预测海河的水质状况[J]. 城市环境与城市生态 , 1998 , 11(4) : 33-35.

(收稿日期 2006-12-16 编辑 高渭文)