



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2022-0760

## 市政污泥热化学处置中磷元素形态转变与回收利用研究进展

王毅斌，冯敬武，谭厚章，李良钰

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室，陕西 西安 710049)

**摘要：**我国市政污泥产量即将突破9000万吨，无害化、减量化和资源化处置非常迫切。干污泥中磷元素含量占2%~6%，回收磷资源的潜力巨大，其可以减少有限磷矿的消耗，缓解全球磷危机。本文从污泥处置技术、脱水污泥中磷元素含量与形态、热化学（热解、焚烧、气化和水热炭化）处理中磷元素形态转变、污泥灰/炭中磷元素回收方法和含磷矿物的植物可吸收性五个方面对污泥中磷资源回收与利用展开论述，详细对比分析了温度、添加剂成分、掺混燃料种类等因素对热处理产物中磷元素形态的影响。最后，归纳分析了热处理产物中磷元素的回收工艺和不同因素的影响以及含磷矿物的植物可吸收性，以期为我国未来污泥资源化利用提供参考。

**关键词：**市政污泥；磷元素；热化学；回收

中图分类号：TK09

文献标志码：A

文章编号：1000-6613（2023）02-0985-15

## Research progress on phosphorus speciation transformation and recovery during thermal chemical conversion of municipal sewage sludge

WANG Yibin, FENG Jingwu, TAN Houzhang, LI Liangyu

(MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China)

**Abstract:** The production of municipal sewage sludge in China is about to reach 90 million tons. Harmless, reduction and resource disposal for them is very urgent. The mass fraction of phosphorus in dried sewage sludge is 2%—6%. The potential is highly great for recycling phosphorus resource from sewage sludge. This not only reduces the consumption of phosphorus ore, but also alleviates global phosphorus crisis. The discussion about the recovery and utilization of phosphorus resource from sewage sludge focuses on five aspects, including sewage sludge disposal technologies, phosphorus content and speciation in dewatering sewage sludge, phosphorus speciation transformation during these thermal treatments (pyrolysis, incineration, gasification, hydrothermal carbonization), phosphorus recovery methods from sewage sludge ash/char and plant absorbability of phosphate minerals. It is also comparatively analyzed in detail that the effect of different factors including temperature, additive components and blending fuel types on phosphorus speciation in thermal treatment products. Finally, it is summarized and contrastively analyzed that the recovery processes of phosphorus from thermal treatment products and different factors influencing on the phosphorus recovery. Meanwhile, the plant availability for the recovered phosphate minerals were also discussed. This review could provide some suggestion for the resource utilization of phosphorus from sludge in China in the future.

收稿日期：2022-04-26；修改稿日期：2022-06-21。

基金项目：国家重点研发计划（2020YFC1910003）。

第一作者：王毅斌（1990—），男，副研究员，研究方向为固废利用。E-mail: ybwang6639@mail.xjtu.edu.cn。

通信作者：谭厚章，教授，博士生导师，研究方向为固体废弃物热化学转化。E-mail: hzt@mail.xjtu.edu.cn。

引用本文：王毅斌, 冯敬武, 谭厚章, 等. 市政污泥热化学处置中磷元素形态转变与回收利用研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(2): 985-999.

**Citation:** WANG Yibin, FENG Jingwu, TAN Houzhang, et al. Research progress on phosphorus speciation transformation and recovery during thermal chemical conversion of municipal sewage sludge[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(2): 985-999.

**Keywords:** municipal sewage sludge; phosphorus; thermal chemical treatment; recovery

随着我国城镇化水平的不断提高, 污泥产量逐年攀升。截至2020年, 我国污泥产量已突破6000万吨(含水率80%), 预计2025年有望达到9000万吨<sup>[1]</sup>。市政污泥的无害化、减量化和资源化处置显得尤为紧迫。我国“十四五”规划中也明确指出:城市污泥的无害化处置率需要达到90%。市政污泥一方面具有高水分和高有机物含量的特点, 污泥中病原体、微生物会迅速繁殖, 极易变质并伴生恶臭, 也含有多种重金属元素, 若没有妥善处置非常容易造成土壤、水体和大气的污染。另一方面, 市政污泥也富含植物生长所需的营养元素(尤其是磷元素), 是一种潜在可用的土地增肥资源。

众所周知, 磷元素是植物体内核蛋白、磷脂、磷酸腺苷的重要组成成分, 植物缺少磷元素会出现植株矮小、叶茎短小等症状。2020年, 我国农业磷肥施用量高达784万吨。磷肥的生产原料主要源于磷矿。世界上74%左右的磷矿资源分布在摩洛哥<sup>[2]</sup>, 欧洲多个国家已将磷确定为战略资源。我国磷矿资源储量约排世界第二, 但高品质磷矿仅占总磷矿储量的12%。大部分磷矿品位较低( $P_2O_5$ 平均含量为16.85%)<sup>[3]</sup>, 开采方式也较为粗放。而且, 我国磷矿资源分布也极不平衡, 大约80%的磷矿资源分布在云南、湖北、贵州、湖南和四川五省, 其余多个省份的磷矿资源仍较为缺乏。作为有限资源, 磷在化工、医药、食品等领域也有着广泛应用。大量研究已经表明, 市政污泥经热处理后固相产物中 $P_2O_5$ 含量可以接近甚至高于我国低品位磷矿。所以, 未来我国发展绿色循环经济, 必须有效解决市政污泥中磷资源回收与利用问题。这样不仅可以有效抑制低品位磷矿的粗放式开采, 还能替代一定比例的市售磷肥, 降低农用磷肥耗量, 实现磷资源的循环利用。

无论是从污泥灰中回收磷元素还是直接利用污泥炭制作富磷肥料, 均需要明确污泥中磷元素形态的转变与富集行为以及含磷物质的植物可吸收性。热化学处理方式显著影响污泥中磷元素的形态和含量, 选择合适的处置技术对于提高磷元素回收的经济性非常重要。为此, 本文详细综述了污泥热化学处置技术、脱水污泥中磷的赋存形态、热化学处理中磷元素形态的转变、磷回收方法以及含磷矿物的植物可用性, 以期为我国未来开展污泥资源化处置提供参考。

## 1 污泥的处置技术研究现状

污泥的处置技术主要包括卫生填埋、堆肥、单独焚烧、炉窑协同焚烧、燃煤锅炉掺烧、园林改造、土地利用和建筑材料利用等<sup>[4-9]</sup>。欧洲地区经过多年污泥相关研究和法案的颁布与更新, 大多数国家已经由原来大规模污泥直接农用逐渐变更为高比例污泥热处理且同时回收能量与资源的方式。早在2003年时, 瑞士已经全面禁止污泥的直接农用。目前荷兰已经100%实现污泥热处置, 瑞士、比利时和德国污泥热处理比例分别为97%、89%和70%<sup>[10]</sup>。当前, 我国采用简单填埋方式处置60%~70%的污泥, 10%的污泥用于堆肥, 其余20%~30%的污泥采用其他方式进行处置<sup>[11]</sup>。如表1所示, 近年来我国北京、上海、广州、重庆等城市开始因地制宜地采取多元化热化学方式处置污泥<sup>[12-20]</sup>, 但整体实现污泥高效资源化利用的目标尚存距离。由于土地资源紧张, 这些城市采用污泥直接填埋处置方式的占比开始逐年骤减, 而水泥炉窑协同焚烧、大型燃煤锅炉混烧和干化焚烧方式的占比相对提高<sup>[8,15-17]</sup>。对于深圳市, 大约60%的污泥需要外运进行处置<sup>[18-19]</sup>。目前我国水泥炉窑的燃料替代率远低于发

表1 我国不同城市污泥的处置技术路线

城市	日产量(含水率80%) / t·d <sup>-1</sup>	污泥处置技术路线	参考文献
广州市	约3313.97	浓缩+深度机械脱水+热干化+建材利用	[12-13]
北京市	6588~7684	中心城区以厌氧消化为主, 周边城区以好氧发酵为主, 多种工艺辅助。土地利用为主, 建材利用为辅	[14]
上海市	4200	以焚烧为主, 土地利用为辅, 卫生填埋应急	[15]
武汉市	约1479.7	板框脱水+水泥/石灰炉窑混烧, 建材利用为主, 土地利用为辅, 混合填埋保底	[16]
重庆市	约3191.59	水泥炉窑协同处置, 建材利用	[17]
深圳市	5323	板框脱水+低温干化、外运处置	[18-19]
昆明市	1059	土地利用和建材利用并行, 填埋处置应急	[20]

发达国家，其协同处置污泥具有一定前景，但该方式仍受制于未来水泥建材行业的发展。不同容量燃煤锅炉混烧污泥（含水率30%~40%）的比例一般为5%~10%，该技术可以实现大比例处置污泥。循环流化床可以直接掺烧湿污泥（含水率80%）焚烧发电，但容易引起燃烧不稳定和降低燃烧效率等问题。此外，污泥还可以用于红砖和陶粒的制作，但含水率显著影响这些产品的质量<sup>[21~22]</sup>，仍需要进行详细研究。

堆肥虽然能够充分利用污泥所含的有机质与营养元素，但由于堆肥周期长和有毒重金属与顽固性有机物无法减量或消除等原因，始终制约该技术的发展。污泥热化学（焚烧、热解、气化）处置技术在减量化和无害化处理目标上呈现一定优势，但是3种技术的经济性、环境风险性与资源化利用率方面仍存在差异。污泥焚烧与气化技术能够提高能量的利用效率，同时也必须面临有机污染物、重金属、NO<sub>x</sub>和SO<sub>x</sub>等污染物脱除以及大量灰渣处理的难题。同焚烧或气化技术相比，污泥热解处置技术直接将污泥转化为污泥生物炭、热解气和生物油3种环境风险性较低的产物。污泥生物炭能够用于改良问题土壤和矿山修复，热解气和生物油可以燃烧供热或经特定化学合成工艺可以转换为工业产品，它们都具备较高的市场应用潜力。污泥水热炭化技术可以提高污泥的脱水性能和干燥特性，但同时也会产生非凝气体和炭化液排放，其工业化应用仍面临诸多挑战。目前发达国家对于污泥处置目标已经由热处理方式转向以磷元素回收为主。除了单一污泥热化学处置技术外，部分研究者也采用水热

炭化+热解的耦合方式处置污泥，即采用水热工艺（1.9MPa、160℃）制备的污泥再进行热解处置<sup>[23]</sup>，已经证实污泥生物炭中氮磷钾总养分（以N+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+K<sub>2</sub>O计）高于我国园林绿化用泥质的最低限值（3%）。Gievers等<sup>[24]</sup>采用全生命周期评价方法，通过考虑污泥的脱水、干燥、热解、副产物的应用途径和污泥炭的不同应用方式和相关运输等方面，最终认为消化污泥热解能够同时实现磷元素回收和生物炭的园艺应用，相较于焚烧处理方式能够实现78%二氧化碳的减排。在我国“30·60”双碳背景下，污泥热解处理是非常有前景的。

## 2 污泥中磷元素含量与形态

据不完全统计<sup>[11, 25~45]</sup>，如表2所示，我国市政污泥中磷元素质量分数约为2%~6%（干燥基），估算可知（按干污泥1200万吨，P按P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>形式计），我国污泥中可用磷含量在54.9万~164.9万吨，其回收潜力非常大。图1给出了污泥灰分与磷元素含量之间的关系，可以发现大部分市政污泥中磷质量分数处于2.5%~3.5%内，个别富磷污泥中磷质量分数大于7%。市政污泥中磷元素含量显著高于工业污泥，德国市政污泥灰中磷元素含量约是工业污泥的3.9倍<sup>[46]</sup>。

污泥中存在无机磷和有机磷两种形式。脱水污泥中无机磷占比为60%~90%以上，其主要以焦磷酸盐、多聚磷酸盐、正磷酸盐和钙/铝-磷酸盐等矿物相存在。无机磷又分为磷灰石和非磷灰石，前者主要为Ca-P形式结合的，而后者主要为Fe/Al/Mn氧化物或氢氧化物同P相结合的。Tang等<sup>[47]</sup>发现北京

表2 不同热化学处理后污泥炭/灰与磷矿中磷元素水平的对比

材料	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 质量分数/%	单质P（干基）质量分数/%	备注
污泥	—	2~6	浙江嘉兴污泥（5.8%） <sup>[11]</sup> 上海竹园干污泥（2.14%） <sup>[51]</sup> 0.2~5.5（德国） <sup>[10]</sup>
污泥灰 (焚烧)	15.6~36 <sup>[53]</sup> (焚烧温度820~890℃)	3.6~13.3	850℃<焚烧温度<950℃ <sup>[50]</sup> 4.8%/5.7%（英国） <sup>[50]</sup> 3.6%~13.3%（德国焚烧灰中磷元素平均值9%） <sup>[46]</sup>
污泥炭 (热解)	—	5~10.6	5.6%（西班牙）热解温度850℃ <sup>[50]</sup> 5.35%~7.08%热解温度300~500℃ <sup>[26]</sup> 9.99%~10.59%热解温度500℃/650℃/800℃ <sup>[54]</sup>
污泥灰 (气化)	—	5.1~14.9	气化温度850~950℃ <sup>[55]</sup>
中国磷矿	33.8 <sup>[56]</sup> 我国磷矿中P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 平均值为16.85 <sup>[3]</sup>	7.4（平均值） <sup>[57]</sup>	
埃及磷矿	28.5 <sup>[56]</sup>	—	
摩洛哥磷矿	34.0 <sup>[56]</sup>	—	
多哥磷矿	35.5 <sup>[56]</sup>	—	

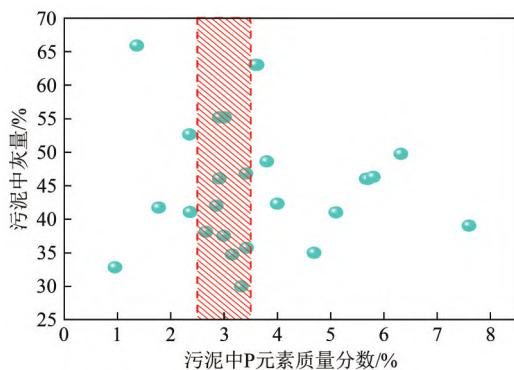


图1 污泥中P元素含量与灰分的关系

市原污泥中焦磷酸盐、银星石和多聚磷酸盐均超过20%，而深圳市原污泥中焦磷酸盐甚至接近40%。而上海市曲阳污水处理厂产生的污泥中包括40%的磷酸八钙<sup>[48]</sup>。由此可见，市政污泥中磷元素形态存在地域与季节差异。污泥中有机磷占总磷含量的10%~35%，其主要以正磷酸盐单酯、正磷酸盐双酯、三磷酸腺苷(ATP)或二磷酸腺苷(ADP) $\alpha$ -磷酸盐等形式存在。污泥中有机磷种类较难区别，其大致分为活性、中活性和稳定性有机磷<sup>[49]</sup>。一般地，根据污水处理厂工艺流程，从初级沉降池、二级沉降池和消解反应器所产生污泥中无机磷占比是逐渐增加的<sup>[2]</sup>。污泥中磷元素赋存形态也同生活污水处理厂采用的磷元素消除方法直接相关。根据Steckenmesser等<sup>[32]</sup>的报道，采用含铁絮凝剂化学沉淀的污水处理厂污泥中磷元素主要以蓝铁矿和复铁天蓝石存在；而采用含铝絮凝剂生物法沉淀的污水处理厂原污泥中未发现含磷结晶相，约47.5%磷元素同Al相结合。此外，污泥干燥处置也会提高污泥中有机磷向无机磷的转化。孟详东等<sup>[41]</sup>发现仅在105℃干燥24h就可将污泥中有机磷比例（占总磷量的质量分数）从15%降至4.3%，无机磷主要以 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ 的形式存在。尹晶<sup>[49]</sup>也发现105℃干燥污泥可以促使磷酸单酯与多聚磷酸盐完全转变为正磷酸盐，磷酸二酯和焦磷酸不完全转化为正磷酸盐。

同脱水污泥中磷含量相比，污泥热化学处理可以不同程度地提高固相产物中磷元素占比。表2也给出了污泥焚烧、热解和气化固相产物中磷元素含量。对比发现，污泥燃烧和气化后灰中磷含量的提升幅度普遍大于相同温度热解处理后污泥生物炭的磷含量。基本上，污泥3种热处理方式固相产物中磷元素富集含量大小依次为气化灰>焚烧灰>热解炭。Kleemann等<sup>[50]</sup>发现污泥灰中磷元素含量是原污

泥的7~8倍，而热解污泥生物炭中磷元素含量仅为原污泥的2.5倍。我国上海某厂污泥焚烧后飞灰和底渣中总磷含量是干燥污泥的2.7倍和3.15倍<sup>[51]</sup>。然而，值得注意的是，气化和焚烧处置后产物灰中重金属元素浓度会出现成倍增加，而热解反而会降低污泥生物炭中部分重金属元素。由表2可知，我国高品位磷矿中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 质量分数约为33.8%，同世界其他国家高品位磷矿的含磷水平相差不大，但高品位磷矿储量占比低。我国大部分磷矿为低品位，其 $\text{P}_2\text{O}_5$ 平均质量分数不足20%。污泥经热处理后固相产物的磷含量可以接近甚至有可能超过20%，因此污泥炭或灰作为磷元素回收的原料是可行的。此外，畜禽粪便也富含磷元素，例如鸡粪中磷元素质量分数约为1.38%，鸡粪350~500℃热解炭中磷元素质量分数为2%~3%，而鸡粪815℃焚烧灰中磷质量分数高达7.3%<sup>[52]</sup>，可以同污泥进行协同处置。

### 3 污泥热化学处理中磷元素形态的转变行为

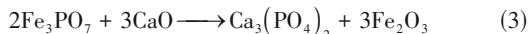
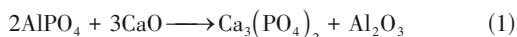
污泥热化学处理方式主要包括热解、焚烧、气化和水热炭化，部分工艺还会采用水热炭化+热解或焚烧相结合的方式。污泥焚烧和气化技术一般选择850~950℃作为温度上限。污泥热解温度范围较为宽泛，处于300~800℃之间。而水热炭化技术一般选择150~300℃。污泥热化学处理中磷元素形态的转变受控于温度、磷元素赋存形态和其他灰分元素种类与含量等因素的共同作用。以下将详细介绍4种热化学处理中磷元素的形态转变。

#### 3.1 污泥热解

污泥热解工艺普遍采用固定床或螺旋加热装置，但大部分实验研究均在管式固定床上开展。污泥热解能够制备出富含微孔、稳定官能团和多种营养成分的污泥生物炭，该产物不仅能用于土壤改良，也可以用于水体中多污染物的吸附-解离脱除。热解温度显著影响污泥生物炭中磷元素的富集与形态转变行为。在350~500℃温度内热解污泥，随温度升高生物炭中磷元素含量的变化较小。据Raj等<sup>[58]</sup>报道，该温度范围内污泥生物炭中磷含量富集倍数仅为1.2。500℃低温热解可以将污泥中有机磷降至低水平，继续升高温度可以促使无机磷中非磷灰石（即Al—P、Fe—P结合）向磷灰石(Ca—P结合)转化<sup>[41]</sup>。然而，陈晶晶等<sup>[59]</sup>发现900℃热解纯污泥后生物炭中磷元素仍然存在 $\text{Al}-\text{P}[\text{AlPO}_4]$ 和 $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{PO}_4$ 形式的非磷灰石。这充分说明非磷灰

石向磷灰石的转化温度区间差异，可能还同原污泥灰分中含钙成分与含量以及 Ca/P 元素的相对比例相关。Qian 等<sup>[60]</sup>也报道 400~600℃热解处理污泥，磷元素更倾向形成含铝或铁的正磷酸盐或焦磷酸盐；更高热解温度（700~800℃）处置，易促进磷元素转变为含钙镁磷酸盐。随着热解温度的提高，热解炭中含磷组分形态发生转变，焦磷酸盐的比例会增加，短支链多聚磷酸盐会出现<sup>[61]</sup>。

添加碱金属或碱土金属化合物有助于污泥中磷元素形态的转变。普遍使用的碱土金属添加剂包括 CaO、CaCl<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、MgO、MgCl<sub>2</sub>。通过掺混添加剂将 Al—P 或 Fe—P 形态调控转化为钾基、钙基、镁基磷酸盐，更有利于植物的吸收利用。相同温度下，提高碱土金属基添加剂的掺混比例能够促进污泥中非磷灰石含磷形态向 Ca—P 型转变。掺混 CaO 可以显著提高污泥炭中羟基磷灰石的生成比例（最大 25%），这主要归功于 CaO 能同多聚磷酸盐或非磷灰石磷酸盐发生相互作用<sup>[62]</sup>，反应如式(1)~式(3)所示。



污泥中掺入钙基添加剂可以促进污泥生物炭中 Al—P 形态转化为羟基磷酸钙，该形态磷酸盐对植物的生长具有促进作用。同时，钙盐也会促进正磷酸盐、正磷酸盐单酯、正磷酸盐双酯和多聚磷等含磷形态生成。CaO 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 的添加有利于正磷酸盐、正磷酸盐单酯和羟基磷酸钙的生成，而 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的添加则更有利于正磷酸盐二酯的生成<sup>[59]</sup>。Xia 等<sup>[63]</sup>发现 PVC、NaCl、MgCl<sub>2</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 四种氯化物分别掺混污泥 700℃共热解，能够强化污泥生物炭中磷元素植物可用形态的比例转变以及促进 Zn、Mn、Cu 和 Pb 重金属元素的脱除。Xiong 等<sup>[64]</sup>采用污泥掺混稻壳的方法来调控污泥 500℃热解炭中有机磷与无机磷的相对比例，发现掺混等比例稻壳可以提升热解炭中无机磷比例至 92%，且大部分以正磷酸盐形式存在。

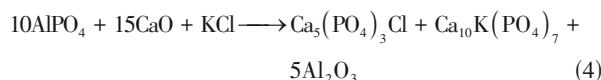
### 3.2 污泥焚烧

污泥焚烧大多数采用流化床燃烧设备，国际上大多采用鼓泡床纯烧污泥，而循环流化床混烧污泥与其他燃料。近年来我国大型煤粉锅炉开始低比例（<10%）掺烧污泥，而循环流化床则掺烧更高比例的污泥（60%左右）<sup>[8]</sup>。虽然燃煤机组掺烧污泥不能

实现磷元素的回收，但是该方式对污泥减量化效果非常显著，产生的污泥灰体积也仅为脱水污泥的 10%。污泥单独焚烧会同时富集磷和重金属元素，所以焚烧灰直接用作肥料需要满足重金属限值。污泥低温燃烧中大部分磷为非磷灰石无机磷，温度升高可以促进磷灰石无机磷的转变。污泥焚烧中无机磷成分较为稳定，不易蒸发析出，提高燃烧温度（<950℃）可以增加灰中总磷元素含量。但温度过高（>950℃）也会降低灰中磷浓度，温度高于 900~1200℃会有 10% 磷元素从固相产物中逃逸。Häggström 等<sup>[65]</sup>对比了低比例污泥混燃生物质，以寻求灰中肥料价值的最大化。污泥灰中结晶相物质主要为磷酸钙，或钙铁或钙铝磷酸盐。低比例混入污泥可以形成钙钾磷酸盐，但如果提高污泥掺混比例，灰中会形成钙、铁、镁复合型磷酸钙盐，影响污泥焚烧灰肥的植物可用性。如果焚烧灰作为磷肥生产源或替代品，不建议高硅生物质掺烧低比例污泥，因为硅酸盐更易结合钾元素甚至转化为无定形含钾硅酸盐。

Falk 等<sup>[39]</sup>开展 20kW 固定床燃烧生物质和污泥混合物的研究，发现亚微米颗粒中含磷物质较少，含磷组分主要存在于渣和底灰中。流化床燃烧方式灰中仅检测到富钙磷酸盐，而固定床燃烧则会生成 Ca-Mg-K 复合磷酸盐。他们还在流化床试验台研究了不同磷源污泥和生物质混燃，发现含磷组分主要富集于粗颗粒。生物质同两种污泥混合燃烧的灰中富集钙磷酸盐并夹杂少量其他阳离子，但生物质同干酒糟、磷酸混合，灰中主要为 K-Ca-Mg 的磷酸盐。这种差异主要与燃料中 P 的赋存形态的差异有关。铝元素同磷结合易生成含磷玻璃体，这意味着污泥同高铝煤混合能够降低混合物的灰熔融温度<sup>[31]</sup>。钙元素组分显著影响污泥燃烧灰成分中含磷矿物的形态，原始污泥中碳酸钙能够同磷元素相结合，而亚硫酸钙仅能在热解阶段捕获磷元素。引入 2% 的水蒸气可以有效促进矿物相捕获磷元素，但是提高水蒸气比例不利于磷元素固定于灰中<sup>[29]</sup>。碱土金属组分的添加可以有效转变污泥中磷元素组分。污泥与麦秆、向日葵壳掺混燃烧实验，发现 800~950℃燃烧高温处理污泥后灰中结晶相含磷矿物呈 Ca、K、Fe、Al 多元素复合形式存在，部分含磷组分也会转变为非晶体形态<sup>[66]</sup>。但是，这些非晶体含磷成分不利于植物直接吸收。污泥同生物质或煤掺混焚烧时，尤其需要关注掺混燃料中灰成分元素同磷发生的低温共融反应，以免造成受热面严重

结焦。污泥同生物质混燃中, 生物质中主要化合物CaO和KCl同污泥中磷酸铝盐的反应见式(4)<sup>[66]</sup>。



污泥单独焚烧中正磷酸盐的形成非常普遍。表3给出了正磷酸盐的熔点数据, 可以发现钙、铝磷酸盐的熔点大于1800℃, 磷酸铁的熔点最低。二元磷酸盐共融物的熔融温度显著低于单一磷酸盐。磷酸钙拥有4种晶型<sup>[67-68]</sup>, 包括 $\alpha'$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\gamma$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 前3种晶型分别在温度>1430℃、1125~1430℃之间和<1125℃是稳定的, 而 $\gamma$ - $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ 也仅易于高压条件下生成。在温度升高过程中,  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 会在1180~1185℃转变为 $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>[69]</sup>; 温度升高至1280℃,  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 会继续转变为 $\alpha'$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。由 $\text{CaNaPO}_4$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\beta)$ 二元相图可知<sup>[70]</sup>, 在磷钠钙石混合质量分数20%~50.5%范围内,  $\text{CaNaPO}_4$ 同 $\text{Ca}_3\text{PO}_4(\beta)$ 会在温度高于980℃以上生成一种固溶体。

表3 不同磷酸盐的熔点

磷酸盐	熔点/℃	参考文献
$\text{CaNaPO}_4$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\beta)$	980	[70]
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	1300±5	[71]
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	1120	[72]
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1810	[73]
$\text{K}_3\text{PO}_4$	1620	[74]
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	1583	[73]
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	1357	[75]
$\text{MgNa}_4(\text{PO}_4)_2$	1655	[75]
$\text{AlPO}_4$	>1800	[76]
$\text{FePO}_4$	1208	[77]

图2给出了CaO-K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>三元相图。根据相图可知<sup>[78]</sup>, 正磷酸盐的熔点一般高于焦磷酸盐和偏磷酸盐, 而偏磷酸盐的熔点最低。流化床混烧污泥和富钠固废燃料时, 应该调整混合燃料比例尽量使灰分中P/Na摩尔比处于0.25左右, 以避免低熔点偏磷酸钠的生成<sup>[79-80]</sup>。不同磷酸盐引起流态化停滞的机制亦不同, 钾、钠磷酸盐容易同床料反应生成熔融态硅酸盐, 进而造成床层发生团聚; 而磷酸二氢钾或磷酸二氢钠则会转变为低熔点的偏磷酸盐, 促使床层颗粒间发生团聚; 磷酸钙和磷酸氢钙能够结合含钾组分, 生成高熔点物质进而抑制床层团聚<sup>[81]</sup>。采用磷酸盐添加剂或污泥调控高碱金属生物质燃料灰成分时, 应该结合磷酸盐类型及磷、硅、钙、钾元素含量相对比例, 选择适合的掺混比例,

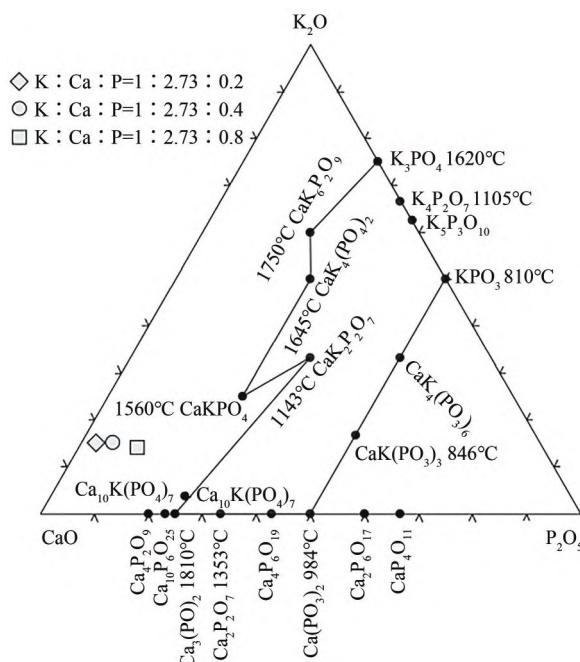


图2 CaO-K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>三元相图<sup>[78]</sup>

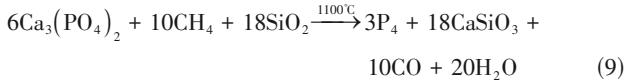
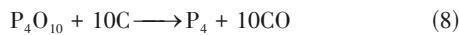
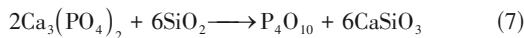
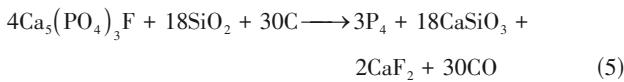
避免焦磷酸盐和偏磷酸盐的生成, 防止低温共融物产生。

### 3.3 污泥气化

污泥添加石灰石共气化可以显著减少重焦油种类和含硫组分浓度(H<sub>2</sub>S和COS)<sup>[82]</sup>, 也会影响磷元素形态。400~600℃超临界水污泥气化技术可以提高气化产物中磷元素富集比例至9%, 原污泥中磷元素质量分数为3%左右<sup>[43]</sup>。

Hannl等<sup>[83]</sup>开展了污泥同富钾生物质的流化床气化中磷元素化学转变的实验, 他们发现纯污泥气化产物中40%~50%含磷物质以非晶体形态存在, 结晶型磷酸盐主要以含铁钙磷石和陨磷钙镁石存在。而且, 污泥掺混高比例生物质有助于减少无定形磷酸盐的生成量, 促进含铁钙磷石向含钾磷灰石的转变, 磷元素除了以Ca-(Mg,Fe)磷灰石形式存在外, 还有约40%的磷会以非晶态形式出现。但是, 气化灰若直接作为土壤磷元素供给剂, 非晶态含磷物质则不能直接被植物吸收, 还容易造成土壤板结。污泥的CO<sub>2</sub>气化实验表明<sup>[31]</sup>, 815℃时污泥气化灰中磷元素主要以Ca<sub>9</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>和AlPO<sub>4</sub>为主, 随着气化温度的升高, Ca<sub>9</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>物相会逐渐于1300℃消失, 而新相陨磷钙镁石会在900℃出现。污泥同富钙煤共气化后渣样中P元素主要以Ca<sub>9</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>和陨磷钙镁石形式存在, 1300℃仅能探测到Ca<sub>9</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>的衍射峰。磷元素的释放比例在温度小于1100℃时仅小于9%, 主要为有机磷的释放, 温度

高于1200℃时释放比例显著增加。考虑到Si、Al、Ca、Fe和Mg无机元素与还原性气体组分对磷元素挥发的影响，认为污泥同富钙煤混合物中磷元素的释放同磷含量呈先增加后减少的趋势，含磷组分气态析出的主要反应式(5)~式(9)<sup>[31, 84]</sup>。

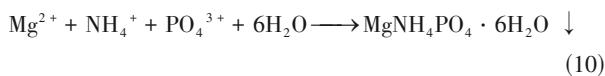


1300℃高温气化灰中磷酸盐主要转变为非晶相，含磷键主要以P—O—P、P—O和P=O存在<sup>[31]</sup>。但是，高温下相关磷元素的释放机制还不是非常清楚。Bourgel等<sup>[85]</sup>采用Factsage对2种不同磷含量污泥气化中不同元素随温度的演变行为进行了模拟，发现一种富磷污泥在1300~1500℃内P元素大部分存在于灰渣冷凝相中，少量以气态PO<sub>2</sub>和(P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>形式释放；另一种富磷污泥于600℃磷元素开始以气态(P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的释放，随着温度升高还会相继发生PO<sub>2</sub>和PO的气相析出。冷凝相磷酸盐主要有Ca<sub>5</sub>HO<sub>13</sub>P<sub>3</sub>、AlPO<sub>4</sub>、Mg<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>，前3种磷酸盐更易在低温(<700℃)存在，随着温度升高逐渐消失，最终高温下污泥气化残留物中磷主要以磷酸钙为最稳定相。同时，采用P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaO和SiO<sub>2</sub>三种模型化合物不同配比1300℃实验证明，随着P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>比例的增加，更多含磷矿物相生成。同硅元素相比，磷元素更易同碱土金属结合，主要以Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>和Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>形式存在。Hannl等<sup>[83]</sup>也采用Factsage开展了污泥同农用废弃物共气化中在700~1100℃范围内磷元素演变的热力学平衡计算。700℃下P元素主要同K、Ca、Mg、Al和Fe元素结合为磷酸盐，随着农用废物的掺混比例提高，污泥中磷元素由Ca—P/Fe—P或Al—P结合方式开始向含钾磷酸盐发生转变，但同时污泥掺混量的降低也会直接导致气化残留物中磷元素含量减少。气化温度提高会促使更多熔融含磷物质的生成，Al与Fe结合的磷酸盐物质比例逐渐减少，尤其是低比例混合富钾生物质高温气化条件。热力学计算已经表明污泥掺混富钾生物质共气化可以改变原有磷元素的化学形态，并利于磷向植物可用形态转变，但同时也会造成非晶态含磷物质的产生。

然而，热力学计算结果仍然同污泥实际气化过程存在一定的差距，尤其在固-固反应速率、二元/三元磷酸盐混合物的热力学数据缺乏、无定形含磷物质的生成等方面，仍然需要展开大量实验。大量污泥和其他燃料共气化实验也已经发现，残留灰的结晶相表征衍射峰中经常会出现复杂二元、三元磷酸盐，如Ca<sub>9</sub>NaMg(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>。Qi等<sup>[86]</sup>开展的900℃两种淮东煤的流化床气化（污泥灰作为床料）实验也发现三种二元磷酸盐Na<sub>3.12</sub>Fe<sub>2.44</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、Na<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>和Na<sub>7</sub>Ca<sub>4.5</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>4</sub>。这些复杂二元/三元磷酸盐的热力学数据仍需要结合实验进一步进行探索，以更有效地预测富磷燃料热化学转化中磷元素的演化行为。

### 3.4 污泥水热炭化

与污泥热解不同的是，污泥水热炭化处理仅会导致水热炭中无机正磷酸盐的产生<sup>[61]</sup>。污泥水热炭中磷元素主要以无机磷形式存在，占比高于90%<sup>[87]</sup>。延长水热时间与提高水热温度均可以促进污泥中有机磷的分解，而温度提高对焦磷酸盐的分解更有效，进而增加水热焦炭中含钙磷酸盐的占比。Shi等<sup>[48]</sup>发现水热温度为320℃时水热炭中焦磷酸盐会消失，并转化为正磷酸盐。Li等<sup>[88]</sup>报道采用FeCl<sub>3</sub>辅助污泥水热炭化处置，在pH=2.5时可以从污泥洗脱88%磷灰石，最大可以实现92.6%总磷以含钾鸟粪石的形式回收。污泥水热炭化中如果添加HCl，将有助于更多磷组分进入液相，当HCl添加量大于6.13%时，污泥中接近80%总磷会被洗脱，而剩余水热炭中无机磷也主要以Ca<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·5H<sub>2</sub>O和AlPO<sub>4</sub>存在。此外，水热液相pH也显著影响污泥水热炭中磷元素形态，酸性给水条件有助于促进磷灰石向非磷灰石转变，有机磷向无机磷转变；而碱性给水条件则相反，但无机磷向有机磷转变的比例较低<sup>[89]</sup>。Wang等<sup>[90]</sup>开展了富铁污泥的水热炭化处理，随着水热温度和停留时间的增加，水热炭中更易生成红磷铁矿，而较低温度和短暂停留时间则更倾向于生成蓝铁矿。污泥水热处置后，液相中含磷组分主要是通过鸟粪石沉淀的方式回收磷资源，见式(10)。



## 4 磷元素的回收

从污泥或污水中直接回收磷元素的效率低于50%，但从污泥焚烧/气化灰或污泥热解炭焚烧灰中磷元素提取率一般高于90%。污泥气化或焚烧后灰中磷元素不易被植物吸收，需要采用生物法、湿

式化学法和热化学法进行提取<sup>[91]</sup>。生物法回收磷元素主要包括生物浸出磷、生物吸磷和生物分离3个过程,但该方法浸出速率偏低,回收周期长。湿式化学法需要消耗大量酸、碱原料且工艺较为复杂,对环境影响较大,但回收效率高。热化学法需要借助高温实现重金属与磷元素的气化分离,但对污泥灰成分比例存在特殊要求<sup>[92]</sup>。此外,污泥中磷元素回收方式还因废水处理厂是否采用磷元素脱除工艺而不同。

亚洲地区日本在污泥热化学产物中磷元素回收方面研究较早。如图3所示,采用碱性条件浸取污泥灰回收提取磷技术,即采用NaOH消解污泥灰,然后添加Ca(OH)<sub>2</sub>致使磷酸钙沉淀。该技术适合于低CaO污泥灰的磷元素回收,可以实现30%~40%回收率<sup>[94]</sup>。Nakagawa等<sup>[93]</sup>报道了岐阜市污水处理厂构建了污泥灰回收P的工业装置,回收工艺见表4,质量分数30%~40%P能够从污泥灰中回收,磷肥年产量约300t。Imai<sup>[53]</sup>提出从富CaO污泥灰中制造矿物肥料,污泥灰中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>质量分数为15.6%~36%,污泥灰同CaCO<sub>3</sub>混合然后在1250~1300℃电加热炉内停留10min,以增强柠檬酸对P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的溶解性和HCl对SiO<sub>2</sub>的溶解度,焚烧污泥灰Cr、Ni、As、Cd、Hg浓度水平满足日本焚烧污泥灰肥的含量要求。Hosho<sup>[95]</sup>提出采用熔融1300℃过程处理污泥,可以回收90%磷,采用柠檬酸溶解熔融工艺产生的灰渣,熔融体内P元素含量同污泥灰中磷元素含量水平

相近,但熔融渣中Cd、Zn和Pb元素含量水平显著降低。基于溶解-沉淀基础理论, Toyama<sup>[96]</sup>提出采用鼓入CO<sub>2</sub>至污泥灰浸取液已实现选择性提取P<sub>i</sub>的方法。羟基磷灰石不溶于水,鼓入CO<sub>2</sub>转变为碳酸氢盐,溶于水。若不鼓入CO<sub>2</sub>,羟基磷灰石则不会释放钙离子。为了进一步验证鼓入CO<sub>2</sub>的作用,该研究者又进一步研究了Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(易溶于水)、Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>和AlPO<sub>4</sub>(不易溶于水)中鼓入CO<sub>2</sub>的影响,钾钠磷酸盐不受CO<sub>2</sub>的影响,而铁和铝磷酸盐无明显释放。但是钙镁磷酸盐中鼓入CO<sub>2</sub>能够显著提高磷酸盐的释放,这主要源于钙镁磷酸盐能够同CO<sub>2</sub>生成可溶于水的碳酸氢盐。相比于污泥灰中磷元素的提取回收, Sano等<sup>[97]</sup>认为含有磷酸铁的污泥回收磷适合采用非加热酸提取技术。

欧洲国家在污泥中磷元素的回收技术方面具有领先优势。瑞士苏黎世州 Morf等<sup>[98]</sup>认为从污泥灰中回收磷的工艺明显优于从污泥和污泥水中回收磷的工艺,磷回收率>95%,相关提取工艺详见表4。荷兰研究者 Langeveld<sup>[99]</sup>认为污泥灰中包含重金属、铁和铝,影响灰的常规处理。鸟粪石结晶技术普遍采用添加一定比例的可溶性镁离子以去除消化污泥液中磷酸根和铵根[式(10)],但是由于鸟粪石没有焚烧处理,晶体中仍可能携带一定的病原体、激素、药物和其他污染物。虽然干燥可以有效除去沉淀物中的病毒,但加热温度高于45~55℃后鸟粪石会释放一定比例的氨气。德国由于本国磷矿稀缺,

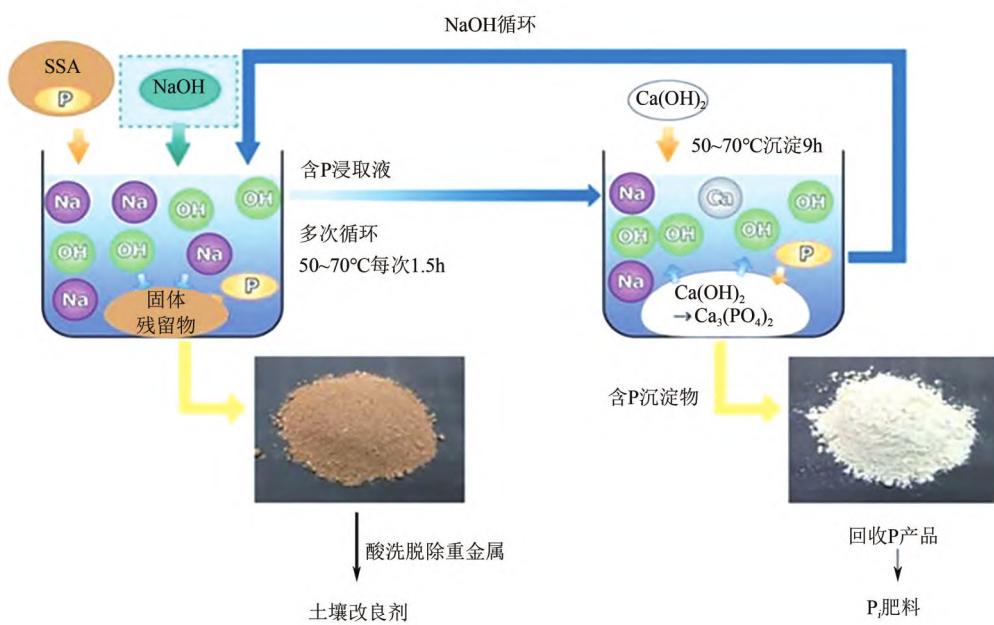


图3 污泥灰碱性浸取提磷技术<sup>[93]</sup>

表4 污泥/污泥灰中磷元素回收工艺

污泥/污泥灰特性	工艺	磷元素回收效率	参考文献
日本岐阜，四个污水处理厂采用生物除磷工 艺污泥灰700吨/年 包含20%~35% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	污泥灰回收磷元素，50~70°C NaOH溶液浸取1.5h+ 20~50°C Ca(OH) <sub>2</sub> 沉淀9h，回收形式为羟基磷灰石	磷回收率30%~40% 磷肥包含25%~30%柠檬酸溶 型P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ，产量300吨/年	[93]
瑞士苏黎世，污泥灰30000吨/年，灰中含有 大于8%的P	96%硫酸浸取，32%盐酸溶剂萃取，获得74%磷酸	磷回收率>95%	[98]
日本千叶市，污泥焚烧温度820~890°C，十 种污泥灰中含有15.6%~36% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	添入CaCO <sub>3</sub> 调整污泥灰中CaO含量至45%，1250°C/ 1300°C焚烧10min，Ca <sub>3</sub> [SiO <sub>4</sub> ](PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )	CaO强化处理污泥灰，提高产 物中P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 的柠檬酸可溶性，利 于植物吸收	[53]
褐色污泥灰，污泥中含有Al(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 、AlPO <sub>4</sub> 、 SiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 和β-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	污泥灰悬浮溶液中鼓入CO <sub>2</sub> 的方式，进一步溶解灰中 碱土金属磷酸盐，回收磷酸根的形式	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 接近30mg·L <sup>-1</sup>	[96]
西班牙，污泥530°C快速热解生物炭的燃烧 灰(600°C/750°C/900°C)和气化灰(820°C)	采用硫酸和乙二酸进行浸取，燃烧灰浸取所用酸浓 度(0.06mol·L <sup>-1</sup> /0.16mol·L <sup>-1</sup> /0.53mol·L <sup>-1</sup> )，气化灰浸取 酸浓度为0.04mol·L <sup>-1</sup>	磷回收率>90%	[38]

严重依赖于进口，该国已经通过立法要求必须从含磷大于2.0%污泥或污泥灰中回收提取磷元素，即所有规模超过5万人口当量的污水厂都必须从污泥或污泥灰烬内进行磷回收，同时禁止污泥土地利用<sup>[100]</sup>。Donatello等<sup>[101]</sup>发现在液固比为20(mL/g)时，采用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.19mol/L)浸取污泥灰约2h，7种英国污泥焚烧灰的磷元素回收率处于72~91%之间。Atienza-Martínez等<sup>[38]</sup>提出采用污泥热解耦合燃烧或气化制备污泥灰的方式，如表4所示，污泥灰中FePO<sub>4</sub>形态的存在会显著影响硫酸的浸取率，但对乙二酸的影响较弱。

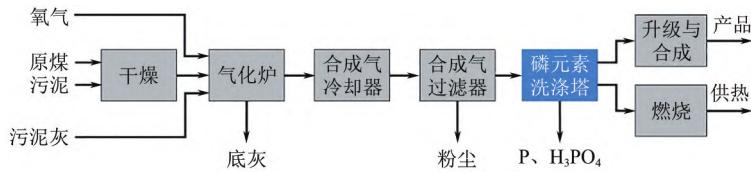
污泥或污泥灰中磷元素的热化学回收产物通常为白磷、工业级磷酸或食品级磷酸。基于磷矿石同焦炭和石英砾在温度高于1200~1500°C时会发生反应并伴随有大量气态P<sub>4</sub>析出的原理，德国RWE公司Ginsberg等<sup>[102]</sup>提出采用污泥混合褐煤高温气化回收磷单质或磷酸的方法，其技术路线如图4所示。由图可知，煤与污泥先进行干燥处置，然后在气化炉中掺混污泥灰进行共气化，进一步增加炉内气态含磷组分，气化产物依次通过烟气冷却器、粉尘过滤器和洗涤器，气化生成的气态磷通过洗涤的方式收集，净化后的气化产物可以用于合成产物或燃烧供热。Arnout和Nagels<sup>[103]</sup>计算了以Si-P-Fe-Ca-Al为主污泥灰同焦炭高温下回收磷元素的矿物相变化，他们发现随着焦炭比例的增加，除了发生磷组

分的气态析出外，在3%和7.5%焦炭添加时会发生铁和硅组分的还原。

我国已在污泥回收磷研究方面取得了长足进展，但仍受制于技术规模化后的稳定、经济与环保性能。剩余污泥中磷的释放可以通过热水解、酸/碱处理、超声、微波、臭氧氧化等方法进行强化<sup>[104~105]</sup>。含磷上清液主要通过鸟粪石、多羟基磷灰石和蓝铁矿沉淀的方法进行回收<sup>[106]</sup>。国内Fang等<sup>[107]</sup>提出采用污泥添加Mg/Ca氧化物和氯化物在300°C/700°C制备污泥生物炭，并在污泥灰浸取液中再次负载含磷物质，可以强化污泥生物炭中磷元素的富集度并可能媲美商业磷肥，最终建议添加MgCl<sub>2</sub>可以更好地回收磷。许劲等<sup>[108]</sup>发现酸浓度、液固比和浸取时间对水热炭中磷的溶出影响显著，盐酸比柠檬酸在磷溶出速率和浸出效率更优。郝晓地等<sup>[109]</sup>对比分析了污泥灰中磷回收技术和成本，认为污泥灰再生磷肥具有市场前景。未来如何将富磷污泥灰或污泥炭转化为磷肥或高纯度磷酸盐仍需要展开大量研究。

## 5 磷酸盐的植物可吸收性

磷肥分为可溶性、枸溶性和难溶性3种，水溶性磷肥主要以无机磷形式存在，可以被植物直接吸收，但是施用土壤后也容易流失。土壤中含磷矿物的移动扩散能力小，植物根系也仅能利用周边1~

图4 煤与污泥共气化掺混污泥灰回收磷元素路线示意图<sup>[102]</sup>

4mm 内的磷素。钙、镁基磷酸盐具有较高的缓释性和较高的植物吸收性, 但肥效慢于水溶性磷肥。植物对磷酸铝盐和磷酸铁盐的吸收性较差, 需要土壤环境酸性或植物分泌酸性物质使之逐步溶解。污泥热化学处理产物所含磷矿物大多为钙、镁、铝、铁型。表5给出了钙、镁、铝和铁磷酸盐的溶度积常数。可以发现, 磷酸氢钙、磷酸二氢钙、镁磷石溶于水<sup>[110-113]</sup>, 它们的肥效较快。剩余磷酸盐均不溶于水<sup>[110-116]</sup>, 但它们会在酸性条件下逐步溶解, 保持较长肥效。由于污水处理厂经常采用铝基或铁基絮凝剂, 这易导致脱水污泥中大部分磷以非磷灰石形式存在, 它们直接施用土壤的肥效其实很低, 反而会损害部分植物根系。所以, 污泥热处理产物适以基肥施用于酸性土壤。Wollmann 等<sup>[117]</sup>对比研究了6种污泥回收的含磷产品(鸟粪石、鸟粪石+含钙磷酸盐、鸟粪石+不溶性含钙磷酸盐、含磷渣、污泥炭和污泥灰)的磷肥功效与植物可用性,

它们的肥效水平同制备过程工艺参数(温度、停留时间、添加剂等)密切相关, 污泥回收含磷产物的水溶性并不能有效表征生物有效性。Figueiredo 等<sup>[118]</sup>采用4种不同萃取剂对污泥生物炭的含磷组分进行溶解, 认为低温热解污泥中含磷组分更有利于植物吸收。刘凯传等<sup>[119]</sup>采用污泥掺混秸秆800℃高温热解制备生物炭, 发现添加30%秸秆后污泥炭化产物的土壤改良效果最好。但是, 他们仅从速效磷的养分方面分析, 未关注炭化产物中元素形态的植物可用性和生物有效性的转变行为。Liu 等<sup>[54]</sup>发现CaO改性污泥炭的磷元素释放显著慢于纯污泥生物炭, 提高热解温度和CaO掺混量有利于污泥生物炭含磷组分的缓释性, 这主要是由于正磷酸钙的形成。大量田间试验研究已经证实, 混合施用氮、磷、钾肥对植物生长的促进作用较单一施用更为显著。草田试验研究发现, 调配氮肥:磷肥:钾肥质量比处于1:1:2时, 紫花苜蓿草的产量较施用两

表5 磷酸盐的溶度积常数

物质	化学式	M <sup>①</sup> /P	溶度积常数(25℃)	lgK <sub>sp</sub>	参考文献
一水磷酸二氢钙	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.5	-1.14	[110]	
磷酸二氢钙	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	-1.14	[111]	
二水磷酸氢钙	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.0	-6.6	[110, 112]	
磷酸氢钙	CaHPO <sub>4</sub>	1.0	-7.03 ~ -6.7	[113]	
α-磷酸三钙	α-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.5	-25.5	[111]	
β-磷酸三钙	β-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.5	-28.9	[111]	
无定形磷酸三钙	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.5	-25.5 ~ -24.8	[114]	
磷酸四钙	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	2.0	-38.0	[114]	
羟基磷灰石	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	1.67	-116.8	[114]	
氟磷灰石	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	1.67	-60.51 ~ -60	[113]	
氯磷灰石	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	1.67	-53.08	[113]	
磷酸八钙	Ca <sub>8</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1.33	-96.6/-46.97	[111, 113]	
羟基磷灰石	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	1.67	-110.2	[110, 112]	
氟磷灰石	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	1.67	-55.9	[110, 112]	
碳酸磷灰石	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.67	-108.3	[110, 112]	
磷镁石	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.5	-27.7 <sup>②</sup>	[111]	
镁磷石	MgHPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1.0	-5.8 <sup>②</sup>	[111]	
鸟粪石	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1.0	-12.7 <sup>②</sup>	[111, 115]	
含钾鸟粪石	MgKPO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.0	-22	[88]	
含钠鸟粪石	MgNaPO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.0	-11.6	[88]	
白磷钙石	Ca <sub>9</sub> Mg(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	1.43	-115.93 ~ -109.48	[113]	
板磷铝矿	AlPO <sub>4</sub>	1.0	-20.0	[113]	
磷酸铝矿	AlPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.0	-30.5 ~ -28.01	[113]	
磷酸铁	FePO <sub>4</sub>	1.0	-24.6 ~ -22.0	[113]	
磷酸亚铁	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.5	-29.88	[113]	
红磷铁矿	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.0	-35.1 ~ -33.6	[113]	
蓝铁矿 <sup>*</sup>	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	1.5	-36.0	[110, 116]	

<sup>①</sup>M为Ca、Mg、K、Na、Al、Fe; <sup>②</sup>为37℃。

种混肥实验组提高20%以上<sup>[120]</sup>。众所周知，我国每年会产生大量的富钾/钙型农业/林业废弃物，如麦秆、玉米秆、棉杆、果木等秸秆类或木质类生物质。所以，污泥配伍富钾/钙生物质，通过低温共热解方式可以将污泥转化为氮磷钾元素协同富集的污泥生物炭复合肥，这非常有利于我国污泥的资源化利用和二氧化碳减排。

## 6 结语

(1) 市政污泥中磷质量分数基本处于2.5%~3.5%，直接从干污泥中回收磷经济性差。污泥热化学处理对提高磷富集程度的顺序为气化>焚烧>热解>水热炭化。污泥焚烧或气化的首要目标应是减少磷损失而非调控磷元素形态，所产生的灰需要结合湿化学或热化学法提高含磷产品的纯度和降低污染风险性。热解污泥炭若直接用于园林、土壤改良，需要调控磷元素形态且钝化重金属，并结合盆栽实验以准确评估污泥炭的肥效水平。

(2) 污泥高温(>900℃)热处置后灰/炭中容易形成复杂二元/三元磷酸盐，但这些物质的热力学数据缺乏，需要结合实验研究获取Ca、Mg、K、Na、Fe、Al型复合磷酸盐矿物的热力学参数，以更好地预测热处理过程中磷元素的演变行为。

(3) 污泥热处理方式、添加剂类型和工艺参数的选择应该同时考虑下游固相产物中磷回收工艺和含磷副产品的利用方向，以实现最大化能量利用与磷资源的经济高效回收。大型燃煤机组低比例掺烧污泥虽然可以有效实现污泥的减量化和无害化处置，但同时也会损失污泥中可回收的磷资源。

(4) 污泥同富钙、富钾生物质、厨余等固废的低温共热解处置方式，不仅能够同时实现两种固体废物的减量化处置，同时还能充分利用两种固体废弃物元素富集特点，实现有效调控污泥中磷元素向植物可用形态转变和生物质中钾元素同含磷物质结合，未来需要进一步展开研究其产物的肥效性与施用原则。

## 参考文献

- [1] 戴晓虎. 我国污泥处理处置现状及发展趋势[J]. 科学, 2020, 72(6): 30~34.
- [2] DAI Xiaohu. Applications and perspectives of sludge treatment and disposal in China[J]. Science, 2020, 72(6): 30~34.
- [3] WITOLD Kwapinski, IVA Kolinovic, LEAHY James J. Sewage sludge thermal treatment technologies with a focus on phosphorus recovery: A review[J]. Waste and Biomass Valorization, 2021, 12(11): 5837~5852.
- [4] 刘文彪, 黄文萱, 马航, 等. 我国磷矿资源分布及其选矿技术进展[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(12): 19~25.
- [5] LIU Wenbiao, HUANG Wenxuan, MA Hang, et al. China's phosphate ore resources distribution and the progress of phosphate ore dressing technology[J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49(12): 19~25.
- [6] 戴晓虎, 张辰, 章林伟, 等. 碳中和背景下污泥处理处置与资源化发展方向思考[J]. 给水排水, 2021, 57(3): 1~5.
- [7] DAI Xiaohu, ZHANG Chen, ZHANG Linwei, et al. Thoughts on the development direction of sludge treatment and resource recovery under the background of carbon neutrality[J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 57(3): 1~5.
- [8] 王涛, 宿宇. 污泥处理处置技术路线综述[J]. 中国环保产业, 2020(1): 51~55.
- [9] WANG Tao, SU Yu. Analysis on stabilization, reducing, harmlessness and resource levels of sludge treatment and disposal technical route[J]. China Environmental Protection Industry, 2020(1): 51~55.
- [10] 车悦驰, 颜蓓蓓, 王旭彤, 等. 污泥堆肥技术及工艺优化研究进展[J]. 环境工程, 2021, 39(4): 164~173.
- [11] CHE Yuechi, YAN Beibei, WANG Xutong, et al. Research progress of technical optimization of sewage sludge composting[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(4): 164~173.
- [12] 赵玉刚, 朱海宾, 赵鹤清. 水泥窑协同处置无机污泥技术的实践[J]. 水泥技术, 2022(3): 56~62.
- [13] ZHAO Yugang, ZHU Haibin, ZHAO Ruiqing. Practice of inorganic sludge co-disposal technology in cement kiln[J]. Cement Technology, 2022(3): 56~62.
- [14] 王飞, 张盛, 王丽花. 燃煤耦合污泥焚烧发电技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(3): 82~94.
- [15] WANG Fei, ZHANG Sheng, WANG Lihua. Research progress of coal-fired coupled sludge incineration power generation technology[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(3): 82~94.
- [16] 吴云生, 汪国梁, 银正一, 等. 市政污泥热解炭化工程应用及运行分析[J]. 给水排水, 2022, 58(6): 43~48.
- [17] WU Yunsheng, WANG Guoliang, YIN Zhengyi, et al. Application and operation analysis of sewage sludge pyrolysis carbonation project[J]. Water & Wastewater Engineering, 2022, 58(6): 43~48.
- [18] SCHNELL Matthias, HORST Thomas, QUICKER Peter. Thermal treatment of sewage sludge in Germany: A review[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 263: 110367.
- [19] 孟详东. 基于低温热转化的污泥中磷的迁移转化及回用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [20] MENG Xiangdong. Research on the transformation and recovery of phosphorus based on low-temperature thermal treatment of sewage sludge[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [21] 黄春桃, 徐晴晴. 2019年广州市城镇污水污泥处理处置现状分析[J]. 山东化工, 2021, 50(14): 247~248, 251.
- [22] HUANG Chuntao, XU Qingqing. Analysis of sewage sludge treatment and disposal in Guangzhou in 2019[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(14): 247~248, 251.
- [23] 林奕明, 方益民, 许冠英. 广东省污泥无害化处置情况及技术政策探讨[J]. 中国给水排水, 2017, 33(12): 19~23.
- [24] LIN Yiming, FANG Yimin, XU Guanying. Current situation of harmless treatment and disposal of sewage sludge and discussion on relevant technical policies in Guangdong Province[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(12): 19~23.
- [25] 李雪怡, 梁远, 方小峰, 等. 北京市污泥处理处置现状总结分析[J]. 中国给水排水, 2021, 37(22): 38~42.
- [26] LI Xueyi, LIANG Yuan, FANG Xiaofeng, et al. Summarization and analysis of sludge treatment and disposal in Beijing[J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(22): 38~42.

- [15] 安叶, 张义斌, 黎攀, 等. 我国市政生活污泥处置现状及经验总结[J]. 给水排水, 2021, 57(S1): 94–98.
- AN Ye, ZHANG Yibin, LI Pan, et al. Current situation and experience summary of municipal sewage sludge treatment and disposal in China[J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 57(S1): 94–98.
- [16] 李尔, 曾祥英. 武汉市主城区污水厂污泥处理处置现状及展望[J]. 中国给水排水, 2021, 37(18): 8–13.
- LI Er, ZENG Xiangying. Current situation and prospect of sludge treatment and disposal of WWTPs in the main urban area of Wuhan[J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(18): 8–13.
- [17] 蔡洪英, 王娟, 张曼丽, 等. 重庆市城市污水处理污泥产生及处置现状分析[J]. 资源再生, 2018(9): 40–42.
- CAI Hongying, WANG Juan, ZHANG Manli, et al. Present situation analysis and treatment of municipal sewage sludge in Chongqing[J]. Resource Recycling, 2018(9): 40–42.
- [18] 蓝文军. 深圳市观澜水厂污泥处理工艺升级改造工程实践[J]. 净水技术, 2021, 40(1): 121–128.
- LAN Wenjun. Engineering practice of upgrading sludge treatment process in Shenzhen guanlan WTP[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(1): 121–128.
- [19] 颜莹莹, 孟春霖, 臧星华, 等. 深圳市污泥深度脱水应急工程的设计与运行[J]. 中国给水排水, 2022, 38(4): 120–124.
- YAN Yingying, MENG Chunlin, ZANG Xinghua, et al. Design and operation of the emergency project for deep dewatering of sludge in Shenzhen[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(4): 120–124.
- [20] 朱启凤, 吴雪, 张英, 等. 昆明市污泥处理处置现状及对策研究[J]. 给水排水, 2021, 57(12): 20–25.
- ZHU Qifeng, WU Xue, ZHANG Ying, et al. Present situation and countermeasures of sludge treatment and disposal in Kunming city[J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 57(12): 20–25.
- [21] 章维维, 林敏, 郁志杰, 等. 杭州余杭区污水厂污泥制砖利用分析研究[J]. 资源节约与环保, 2021(3): 118–119.
- ZHANG Weiwei, LIN Min, YU Zhijie, et al. Analysis and research on utilization of sludge from wastewater treatment plant in Yuhang district, Hangzhou[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2021(3): 118–119.
- [22] 马雯. 污水处理厂污泥在建材用砖中的应用研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2011.
- MA Wen. A study on application of the urban sewage sludge in the process of building bricks production[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2011.
- [23] 李智伟, 王兴栋, 林景江, 等. 污泥生物炭制备过程中氮磷钾及重金属的迁移行为[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1392–1399.
- LI Zhiwei, WANG Xingdong, LIN Jingjiang, et al. Transformation of nitrogen, phosphorus, potassium and heavy metals during sewage sludge biochar preparation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(3): 1392–1399.
- [24] GIEVERS Fabian, LOEWEN Achim, NELLES Michael. Life cycle assessment of sewage sludge pyrolysis: Environmental impacts of biochar as carbon sequestator and nutrient recycler[J]. Detritus, 2021, 16: 94–105.
- [25] HUANG Jingchun, WANG Zhenqi, QIAO Yu, et al. Transformation of nitrogen during hydrothermal carbonization of sewage sludge: Effects of temperature and Na/Ca acetates addition[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2021, 38(3): 4335–4344.
- [26] LIU Qingsong, TIAN Tian. Co-pyrolysis of iron-rich sewage sludge and potassium phosphate to prepare biochars: P fractionation and alleviated occlusion[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 159: 105285.
- [27] 王涛. 城市污泥(水)热处理固体产物中磷的迁移转化及释放回收研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- WANG Tao. Hydrothermal carbonization of municipal sewage sludge: Investigation on the transformation release and recovery of phosphorus in hydrochar[D]. Changsha: Hunan University, 2018.
- [28] 丁竹红, 胡忻. 南京市城市污泥和工业污泥中典型矿质元素含量和形态分布研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(1): 57–60.
- DING Zhuhong, HU Xin. Contents and distribution of mineral elements in urban and industrial sludges in Nanjing[J]. Journal of Safety and Environment, 2006, 6(1): 57–60.
- [29] XIAO Yi, ZHAO Ruihua, XIONG Zhongpu, et al. Transformation of phosphorous during incineration of sewage sludge: influence of steam and mineral[J]. Fuel, 2021, 303: 121307.
- [30] MENG Xiangdong, HUANG Qunxing, GAO Huaping, et al. Improved utilization of phosphorous from sewage sludge (as Fertilizer) after treatment by low-temperature combustion[J]. Waste Management, 2018, 80: 349–358.
- [31] ZHANG Qiang, LIU Haifeng, LI Weifeng, et al. Behavior of phosphorus during co-gasification of sewage sludge and coal[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(5): 2830–2836.
- [32] STECKENMESSER Daniel, VOGEL Christian, ADAM Christian, et al. Effect of various types of thermochemical processing of sewage sludges on phosphorus speciation, solubility, and fertilization performance[J]. Waste Management, 2017, 62: 194–203.
- [33] TRINH Trung Ngoc, JENSEN Peter Arendt, DAM-JOHANSEN Kim, et al. Influence of the pyrolysis temperature on sewage sludge product distribution, bio-oil, and char properties[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(3): 1419–1427.
- [34] THOMSEN Tobias Pape, SÁROSSY Zsuzsa, AHRENFELDT Jesper, et al. Changes imposed by pyrolysis, thermal gasification and incineration on composition and phosphorus fertilizer quality of municipal sewage sludge[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 198: 308–318.
- [35] TANG Siqi, YAN Feng, ZHENG Chunmiao, et al. Novel calcium oxide-enhancement phosphorus recycling technique through sewage sludge pyrolysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(7): 9167–9177.
- [36] REN Ziyan, ZENG Wei, LIU Hongjun, et al. Enhanced bioavailability of phosphorus in sewage sludge through pyrolysis aided by calcined clam shell powder[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 156: 121–133.
- [37] KUPKA Tomasz, MANCINI Marco, IRMER Michael, et al. Investigation of ash deposit formation during co-firing of coal with sewage sludge, saw-dust and refuse derived fuel[J]. Fuel, 2008, 87(12): 2824–2837.
- [38] ATIENZA-MARTÍNEZ M, GEA G, ARAUZO J, et al. Phosphorus recovery from sewage sludge char ash[J]. Biomass and Bioenergy, 2014, 65: 42–50.
- [39] FALK Joel, SKOGLUND Nils, GRIMM Alejandro, et al. Systematic evaluation of the fate of phosphorus in fluidized bed combustion of biomass and sewage sludge[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(4): 3984–3995.
- [40] 徐杰. 钙基添加剂对城市污泥在热处理过程中磷转化的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- XU Jie. Effect of calcium-based additives on phosphorus transformation of municipal sludge during thermal treatment[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [41] 孟详东, 黄群星, 严建华, 等. 磷在污泥热解过程中的迁移转化[J]. 化工学报, 2018, 69(7): 3208–3215, 3303.
- MENG Xiangdong, HUANG Qunxing, YAN Jianhua, et al. Migration

- and transformation of phosphorus during pyrolysis process of sewage sludge[J]. CIESC Journal, 2018, 69(7): 3208–3215, 3303.
- [42] 杨艳琴. 市政污泥与农林废弃物共热解制备生物炭及其对土壤中重金属迁移转化的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
- YANG Yanqin. Biochar preparation by co-pyrolysis of municipal sludge and agricultural and forestry waste and its impact on the migration and transformation of heavy metal in soil[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.
- [43] ACELAS Nancy Y, LÓPEZ Diana P, BRILMAN D W F (Wim), et al. Supercritical water gasification of sewage sludge: gas production and phosphorus recovery[J]. Bioresource Technology, 2014, 174: 167–175.
- [44] HANNL Thomas Karl, HÄGGSTRÖM Gustav, HEDAYATI Ali, et al. Ash transformation during single-pellet gasification of sewage sludge and mixtures with agricultural residues with a focus on phosphorus[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 227: 107102.
- [45] TOMASI MORGANO Marco, LEIBOLD Hans, RICHTER Frank, et al. Screw pyrolysis technology for sewage sludge treatment[J]. Waste Management, 2018, 73: 487–495.
- [46] OLIVER Krüger, ANGELA Grabner, CHRISTIAN Adam. Complete survey of German sewage sludge ash[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(20): 11811–11818.
- [47] TANG Siqi, ZHENG Chunmiao, YAN Feng, et al. Product characteristics and kinetics of sewage sludge pyrolysis driven by alkaline earth metals[J]. Energy, 2018, 153: 921–932.
- [48] SHI Yan, LUO Gang, RAO Yue, et al. Hydrothermal conversion of dewatered sewage sludge: Focusing on the transformation mechanism and recovery of phosphorus[J]. Chemosphere, 2019, 228: 619–628.
- [49] 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.
- [50] KLEEMANN Rosanna, CHENOWETH Jonathan, CLIFT Roland, et al. Comparison of phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and pyrolysed sewage sludge char (PSSC) [J]. Waste Management, 2017, 60: 201–210.
- [51] 纪莎莎, 黄瑾. 污泥焚烧工程中的磷形态分布与磷迁移研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(5): 26–30.
- JI Shasha, HUANG Jin. Phosphorus forms distribution and migration in sludge incineration project[J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(5): 26–30.
- [52] BERGFELDT Britta, TOMASI MORGANO Marco, LEIBOLD Hans, et al. Recovery of phosphorus and other nutrients during pyrolysis of chicken manure[J]. Agriculture, 2018, 8(12): 187.
- [53] IMAI T. Calcination technology for manufacturing mineral fertilizer using CaO-enriched sewage sludge ash[M]// Phosphorus Recovery and Recycling. Singapore: Springer, 2018: 179–187.
- [54] LIU Qiang, LI Jiayi, FANG Zheng, et al. Behavior of fast and slow phosphorus release from sewage sludge-derived biochar amended with CaO[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(22): 28319–28328.
- [55] PARÉS VIADER Raimon, JENSEN Pernille Erland, OTTOSEN Lisbeth M, et al. Comparison of phosphorus recovery from incineration and gasification sewage sludge ash[J]. Water Science and Technology, 2017, 75(5/6): 1251–1260.
- [56] GORAZDA K, TARKO B, WERLE S, et al. Sewage sludge as a fuel and raw material for phosphorus recovery: Combined process of gasification and P extraction[J]. Waste Management, 2018, 73: 404–415.
- [57] 付雄, 刘敏, 陈澧. 污泥灰中磷的湿化学法回收技术研究进展[J]. 化工环保, 2017, 37(3): 276–281.
- FU Xiong, LIU Min, CHEN Ying. Research progresses on recovery of phosphorus from sewage sludge ash by wet chemical method[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2017, 37(3): 276–281.
- [58] RAJ Abhay, YADAV Ashutosh, ARYA Shashi, et al. Preparation, characterization and agri applications of biochar produced by pyrolysis of sewage sludge at different temperatures[J]. Science of the Total Environment, 2021, 795: 148722.
- [59] 陈晶晶, 艾克来木·艾合买提, 张作泰. 磷强化污泥生物炭对土壤特性及玉米生长的影响[J]. 环境卫生工程, 2021, 29(6): 27–33.
- CHEN Jingjing, AIKELAIMU Aihemaiti, ZHANG Zuotai. The effect of P-enhanced sludge biochar on soil properties and corn growth[J]. Environmental Sanitation Engineering, 2021, 29(6): 27–33.
- [60] QIAN Tingting, JIANG Hong. Migration of phosphorus in sewage sludge during different thermal treatment processes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(6): 1411–1419.
- [61] HUANG Rixiang, TANG Yuanzhi. Speciation dynamics of phosphorus during (hydro)thermal treatments of sewage sludge[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(24): 14466–14474.
- [62] LI Rundong, ZHANG Ziheng, LI Yanlong, et al. Transformation of apatite phosphorus and non-apatite inorganic phosphorus during incineration of sewage sludge[J]. Chemosphere, 2015, 141: 57–61.
- [63] XIA Yunxue, TANG Yuanyuan, SHIH Kaimin, et al. Enhanced phosphorus availability and heavy metal removal by chlorination during sewage sludge pyrolysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121110.
- [64] XIONG Qiao, WU Xiang, LYU Hang, et al. Influence of rice husk addition on phosphorus fractions and heavy metals risk of biochar derived from sewage sludge[J]. Chemosphere, 2021, 280: 130566.
- [65] HÄGGSTRÖM Gustav, HANNL Thomas Karl, HEDAYATI Ali, et al. Single pellet combustion of sewage sludge and agricultural residues with a focus on phosphorus[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(12): 10009–10022.
- [66] ZHAO Yazhou, REN Qiangqiang, NA Yongjie. Phosphorus transformation from municipal sewage sludge incineration with biomass: Formation of apatite phosphorus with high bioavailability[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(10): 10951–10955.
- [67] ZHAI Shuangmeng, AKAOGI Masaki, KOJITANI Hiroshi, et al. Thermodynamic investigation on  $\beta$ - and  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and the phase equilibria[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2014, 228: 144–149.
- [68] MATHEW M, SCHROEDER L W, DICKENS B, et al. The crystal structure of  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1977, 33(5): 1325–1333.
- [69] KUMAR P N, FERREIRA J M F, KANNAN S. Phase transition mechanisms involved in the formation of structurally stable  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(8): 2953–2963.
- [70] ANDO Junpei, MATSUNO Seiichi. Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-CaNaPO<sub>4</sub> system[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1968, 41(2): 342–347.
- [71] CARRODEGUAS Raúl García, DE AZA Antonio H, GARCÍA-PÁEZ Ismael, et al. Revisiting the phase-equilibrium diagram of the Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(2): 561–569.
- [72] ANDO J. Phase diagrams of Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-CaNaPO<sub>4</sub> systems[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1958, 31(2): 201–205.
- [73] JUNGOWSKA Wanda. The system LaPO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[J]. Solid State Sciences, 2002, 4(2): 229–232.

- [74] PIOTROWSKA D, ZNAMIEROWSKA T, SZCZYGIEŁ I. Phase equilibria in the  $\text{ErPO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$  system[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 113(1): 121–126.
- [75] PODHAJSKA-KAŽMIERCZAK Teresa. Phase equilibria in the ternary system  $\text{MgO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ , The partial system  $\text{MgO}-\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2-\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3-\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [J]. Thermochimica Acta, 2002, 385(1/2): 163–169.
- [76] VEKSLER Ilya V, THOMAS Rainer, WIRTH Richard. Crystallization of  $\text{AlPO}_4-\text{SiO}_2$  solid solutions from granitic melt and implications for P-rich melt inclusions in pegmatitic quartz[J]. American Mineralogist, 2003, 88(11/12): 1724–1730.
- [77] ZHANG Liying, SCHLESINGER Mark E, BROW Richard K. Phase equilibria in the  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(5): 1605–1610.
- [78] NOVAKOVIĆ Aleksandra, VAN LITH Simone C, FRANDSEN Flemming J, et al. Release of potassium from the systems  $\text{K}-\text{Ca}-\text{Si}$  and  $\text{K}-\text{Ca}-\text{P}$ [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(7): 3423–3428.
- [79] LIN Kunsen, KUO Jiahong, XIONG Kun, et al. Effect of phosphorus concentration on alkali and heavy metals transformation under agglomeration/defluidization during fluidized bed simulated sludge co-combustion[J]. Waste and Biomass Valorization, 2020, 11(12): 6903–6916.
- [80] LIN Kunsen, KUO Jiahong, LIN Chiou-Liang, et al. Sequential extraction for heavy metal distribution of bottom ash from fluidized bed co-combusted phosphorus-rich sludge under the agglomeration/defluidization process[J]. Waste Management & Research, 2020, 38(2): 122–133.
- [81] SEVONIUS Christoffer, YRJAS Patrik, LINDBERG Daniel, et al. Agglomeration tendency of a fluidized bed during addition of different phosphate compounds[J]. Fuel, 2020, 268: 117300.
- [82] SCHMID Max, HAFNER Selina, BIOLLAZ Serge, et al. Steam-oxygen gasification of sewage sludge: Reduction of tar,  $\text{H}_2\text{S}$  and COS with limestone as bed additive[J]. Biomass and Bioenergy, 2021, 150: 106100.
- [83] HANNL Thomas Karl, SEFIDARI Hamid, KUBA Matthias, et al. Thermochemical equilibrium study of ash transformation during combustion and gasification of sewage sludge mixtures with agricultural residues with focus on the phosphorus speciation[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2021, 11(1): 57–68.
- [84] GINSBERG Tobias, HANNES Jens, KLEEBERG Jörg, et al. Gasification of sewage sludge and recovery of phosphorus – R&D-activities at RWE[J]. Klärschlammkonferenz, 2019.
- [85] BOURGEL Christine, VÉRON Emmanuel, POIRIER Jacques, et al. Behavior of phosphorus and other inorganics during the gasification of sewage sludge[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(12): 5707–5717.
- [86] QI Xiaobin, SONG Guoliang, SONG Weijian, et al. Combustion performance and slagging characteristics during co-combustion of Zhundong coal and sludge[J]. Journal of the Energy Institute, 2018, 91(3): 397–410.
- [87] 郑晓园, 蒋伟正, 陈伟, 等. 污水污泥水热炭化过程中磷的迁移转化特性[J]. 化工进展, 2020, 39(5): 2017–2025.
- ZHENG Xiaoyuan, JIANG Zhengwei, CHEN Wei, et al. Migration and transformation of phosphorus in sewage sludge during hydrothermal carbonization process[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(5): 2017–2025.
- [88] LI Shuaishuai, ZENG Wei, JIA Ziyue, et al. Phosphorus species transformation and recovery without apatite in  $\text{FeCl}_3$ -assisted sewage sludge hydrothermal treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399: 125735.
- [89] WANG Tao, ZHAI Yunbo, ZHU Yun, et al. Feedwater pH affects phosphorus transformation during hydrothermal carbonization of sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 182–187.
- [90] WANG Qian, JUNG Haesung, WAN Biao, et al. Transformation kinetics of phosphorus and nitrogen in iron-rich sewage sludges during hydrothermal treatment and recovery of nutrients from process water[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(31): 10630–10641.
- [91] 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.
- [92] PETZET S, CORNEL P. Towards a complete recycling of phosphorus in wastewater treatment—Options in Germany[J]. Water Science and Technology, 2011, 64(1): 29–35.
- [93] NAKAGAWA H, OHTA J. Phosphorus recovery from sewage sludge ash: A case study in Gifu, Japan[M]//Phosphorus Recovery and Recycling. Singapore: Springer, 2018: 149–155.
- [94] SONODA Ken ichi. Alkaline leaching of phosphate from sewage sludge ash[M]// Phosphorus recovery and recycling. Singapore: Springer Singapore, 2018: 143–148.
- [95] HOSHO Fumiki. Phosphorus recovery from sewage sludge by high-temperature thermochemical process (KUBOTA process) [M]// Phosphorus Recovery and Recycling. Singapore: Springer, 2019: 189–199.
- [96] TOYAMA Takeshi. Phosphorus extraction from sewage sludge ash by the  $\text{CO}_2$  blowing method[M]// Phosphorus Recovery and Recycling. Singapore: Springer, 2019: 201–207.
- [97] SANO Akira, KANOMATA Makoto, INOUE Hiroki, et al. Extraction of raw sewage sludge containing iron phosphate for phosphorus recovery[J]. Chemosphere, 2012, 89(10): 1243–1247.
- [98] MORF L, SCHLUMBERGER S, ADAM F, et al. Urban phosphorus mining in the canton of Zurich: Phosphoric acid from sewage sludge ash[M]// Phosphorus Recovery and Recycling. Singapore: Springer, 2019: 157–177.
- [99] LANGEVELD Kees. Phosphorus recovery into fertilizers and industrial products by ICL in Europe[M]// Phosphorus Recovery and Recycling. Singapore: Springer, 2019: 235–252.
- [100] 胡维杰, 赵由才, 甄广印. 德国污水污泥处理处置政策及磷回收技术解析与启示[J]. 给水排水, 2020, 56(6): 15–20.
- HU Weijie, ZHAO Youcui, ZHEN Guangyin. Analysis and inspiration of sewage sludge treatment & disposal policy and phosphorus recovery technology in Germany[J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 56(6): 15–20.
- [101] DONATELLO S, TONG D, CHEESEMAN C R. Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA)[J]. Waste Management, 2010, 30(8/9): 1634–1642.
- [102] GINSBERG Tobias, HANNES Jens, KLEEBERG Jörg, et al. Gasification of sewage sludge in the Freiberg COORVED lab scale unit for *in-situ* recovery of Phosphorus[C]//IEC Gasification Conference, 2018.
- [103] ARNOUT Sander, NAGELS Els. Modelling thermal phosphorus recovery from sewage sludge ash[J]. Calphad, 2016, 55: 26–31.
- [104] 何海东, 刘亚利. 剩余污泥中磷的释放和回收技术的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2021, 50(6): 59–63.
- HE Haidong, LIU Yali. Research progress on release and recovery of phosphorus from waste activated sludge[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2021, 50(6): 59–63.
- [105] 马龙, 杨成, 孟凡非, 等. 污泥磷化学回收技术的研究进展[J]. 水处理技术, 2018, 44(6): 15–18, 27.

- MA Long, YANG Cheng, MENG Fanfei, et al. Research progress on phosphorus recovery in sludge by chemical technology[J]. *Technology of Water Treatment*, 2018, 44(6): 15–18, 27.
- [106] 李长玉. 基于蓝铁矿结晶法的污水及污泥中磷回收技术研究[D]. 烟台: 中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2021.
- LI Changyu. Phosphorus recovery from sewage or sludge by vivianite crystallization[D]. Yantai: Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [107] FANG Le, YAN Feng, CHEN Jingjing, et al. Novel recovered compound phosphate fertilizer produced from sewage sludge and its incinerated ash[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8 (17): 6611–6621.
- [108] 许劲, 朱杰东, 李卷利, 等. 湿化学法回收污泥水热炭中磷的潜能研究[J]. 化工学报, 2021, 72(11): 5779–5789, 5894.
- XU Jin, ZHU Jiedong, LI Juanli, et al. Potential of phosphorus recovery from sludge-based hydrochar by wet chemical method[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(11): 5779–5789, 5894.
- [109] 郝晓地, 于文波, 时琛, 等. 污泥焚烧灰分磷回收潜力分析及其市场前景[J]. 中国给水排水, 2021, 37(4): 5–10.
- HAO Xiaodi, YU Wenbo, SHI Chen, et al. Potential analysis and market prospects of phosphorus recovery from the bottom ashes of sludge incineration[J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(4): 5–10.
- [110] MIRETZKY Patricia, FERNANDEZ-CIRELLI Alicia. Phosphates for Pb immobilization in soils: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, 6(3): 121–133.
- SCHAMEL Martha. Novel dual setting approaches for mechanically reinforced mineral biocements[D]. Würzburg: Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2017.
- [112] BOLAN N S, ADRIANO D C, NAIDU R. Role of phosphorus in (im) mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system[J]. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, 2003, 177(2): 1–44.
- [113] OFOEGBU Stanley Udochukwu. Technological challenges of phosphorus removal in high-phosphorus ores: Sustainability implications and possibilities for greener ore processing[J]. *Sustainability*, 2019, 11(23): 6787.
- [114] CHOW L C. Next generation calcium phosphate-based biomaterials[J]. *Dental Materials Journal*, 2009, 28(1): 1–10.
- [115] RAHAMAN M S, MAVINIC D S, BHUIYAN M I H, et al. Exploring the determination of struvite solubility product from analytical results[J]. *Environmental Technology*, 2006, 27(9): 951–961.
- [116] LIU Ruiqiang, ZHAO Dongye. Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles[J]. *Water Research*, 2007, 41(12): 2491–2502.
- [117] WOLLMANN Iris, GAURO Ajay, MÜLLER Torsten, et al. Phosphorus bioavailability of sewage sludge-based recycled fertilizers[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2018, 181(2): 158–166.
- [118] FIGUEIREDO Cícero Célio, SOUZA PRADO JUNQUEIRA REIS Arthur, ARAUJO Alyson Silva, et al. Assessing the potential of sewage sludge-derived biochar as a novel phosphorus fertilizer: Influence of extractant solutions and pyrolysis temperatures[J]. *Waste Management*, 2021, 124: 144–153.
- [119] 刘凯传, 刘佳欢, 孙甲玉, 等. 污泥-秸秆混合基生物炭对土壤性质和植物生长的影响[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2018, 49 (6): 1015–1019.
- LIU Kaichuan, LIU Jiahuan, SUN Jiayu, et al. Effect of sludge-straw mixture biochar on soil properties and plant growth[J]. *Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2018, 49 (6): 1015–1019.
- [120] 何飞, 赵忠祥, 康俊梅, 等. 氮磷钾配比施肥对紫花苜蓿草产量及品质的影响[J]. 中国草地学报, 2019, 41(5): 24–32.
- HE Fei, ZHAO Zhongxiang, KANG Junmei, et al. Effects of N, P and K fertilizer on alfalfa hay yield and quality[J]. *Chinese Journal of Grassland*, 2019, 41(5): 24–32.