

刘畅,魏桃员,邱傲雪,等.以高纯度蓝铁矿回收剩余污泥中磷——基于酸浸-纯化-铁电絮凝三步法[J].中国环境科学,2025,45(1):234-242.

Liu C, Wei T Y, Qiu A X, et al. Phosphorus recovery and high purity vivianite synthesis from residual sludge—Based on acid leaching-purification-electrocoagulation three-stage process [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):234-242.

以高纯度蓝铁矿回收剩余污泥中磷

——基于酸浸-纯化-铁电絮凝三步法

刘畅,魏桃员,邱傲雪,廖武斌,洪辉,邓丹妮,谢世伟* (武汉科技大学城市建设学院,湖北 武汉 430065)

摘要:提出了一种从剩余污泥焚烧灰中回收磷并合成高纯度蓝铁矿的新方法,该方法包括硫酸酸浸、树脂吸附除杂和铁电絮凝结晶3个步骤.本文采用响应曲面法研究了硫酸浸提焚烧污泥灰中磷酸盐(PO_4^{3-})的最优条件,并使用Box-Behnken法优化了铁电絮凝工艺参数.结果表明,在液固比37.60mL/g、硫酸浓度0.125mol/L、酸浸时间90.0min的条件下,酸浸法可提取焚烧污泥灰中92.80%的磷;732阳离子交换树脂在去除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 等干扰磷酸盐沉淀的金属阳离子方面表现出显著效果;在溶液初始pH值为2.00、电流2.00A、反应时间30.0min的条件下,铁电絮凝过程能够去除溶液中所有的磷,并以纯度为97.37%的蓝铁矿形式回收.综上所述,本文提出的三步法可以从剩余污泥焚烧灰中回收磷,其中61.44%的磷可以作为高纯度蓝铁矿回收,且回收成本为14.66元/kg,而利润为30.68元/kg.

关键词:树脂吸附;响应曲面法;焚烧污泥灰;磷酸盐

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0234-09

Phosphorus recovery and high purity vivianite synthesis from residual sludge—Based on acid leaching-purification-electrocoagulation three-stage process. LIU Chang, WEI Tao-yuan, QIU Ao-xue, LIAO Wu-bin, HONG Hui, DENG Dan-ni, XIE Shi-wei* (School of Urban Construction, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1): 234-242

Abstract: An innovative technique for extracting phosphorus and synthesizing high-purity vivianite from incinerated sewage sludge ash was explored in this investigation, which experienced three principal stages, including leaching with sulfuric acid, purification via resin adsorption, and crystallization through iron electrocoagulation. The optimal conditions for acid leaching of phosphate (PO_4^{3-}) from incinerated sewage sludge ash were examined by the response surface methodology, and the optimal operational parameters for the iron electrocoagulation process were determined by the Box-Behnken Design. The results indicate that phosphorus extraction efficiency of 92.80% was achieved at a liquid-to-solid ratio of 37.60mL/g, a sulfuric acid concentration of 0.125mol/L, and an acid leaching duration of 90.0min, the metal cations interfering with phosphate precipitation, such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , and $\text{Fe}^{2+/3+}$ were efficiently removed by 732cation exchange resin, all phosphorus was removed from the solution successfully during the iron electrocoagulation process at an initial solution pH value of 2.00, a current of 2.00A, and a reaction time of 30.0min, meanwhile, vivianite with a purity of 97.37% were synthesized. The outcomes show that the three-step method facilitates phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash. 61.44% of the phosphorus was retrieved as high-purity vivianite through the three steps; the recovery process costs 14.66yuan per kilogram product of vivianite and yields a profit of 30.68yuan.

Key words: resin adsorption; response surface methodology; incinerated sewage sludge ash; phosphate

磷是地球上珍贵的不可再生矿产资源,分布不均匀,储量有限^[1-2].据预测,全球磷资源将在100a后枯竭^[3].磷矿的快速消耗引发了人们对磷可持续利用的关注.废水约占人类磷总排放量的54%^[4-5].污水中的大部分磷(>90%)在污水处理厂中被去除,并保留在剩余污泥中.因此,从剩余污泥中回收磷,不仅可以减少资源浪费,还能促进磷的可持续利用,缓解磷资源稀缺带来的压力.

我国污泥悬浮固体(TSS)中总磷含量为22~

51mg/g TSS,主要以无机磷形式存在^[6].然而,由于剩余污泥中含有多种有机和无机污染物,无法直接将其用作肥料^[7].污泥的焚烧处理是一种有效的减量技术,不仅可以显著减少污泥体积,还可将污泥中的有机磷(OP)转化为无机磷(IP)^[8].焚烧后的污泥灰中磷主要以无机正磷酸盐(>90%总磷)的形式存在^[9].

收稿日期: 2024-06-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51808415)

* 责任作者,副教授, xieshiwei@wust.edu.cn

目前污泥中磷的提取方法主要包括热提取法、生物提取法和湿化学提取法等^[10]。其中湿化学法因其操作简便、回收率高成为应用最广泛、技术最成熟的提取方法,浸出剂中以硫酸为代表的无机酸因其低成本和高浸出效率,已得到广泛应用^[11]。在酸浸过程中,金属元素会共溶于磷提取液中。常见的除杂方法有离子交换法、化学沉淀法和选择性吸附除杂,其中离子树脂交换法因其对溶液中金属阳离子的良好吸附效果和可再生重复使用,已被广泛应用于回收高纯度磷产品^[12]。目前,蓝铁矿($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)结晶法因其高效性、产物高价值和适中的工艺条件,被认为是目前最具有优势的磷回收方法之一^[13-14]。关于污泥提取蓝铁矿的研究主要集中在两个方面:一是通过生化手段活化污泥产生亚铁或水溶性磷,从而促进蓝铁矿沉淀,提升回收效率^[15-16];二是通过创新的结晶方法或去除杂质金属离子,提升产品纯度,实现高纯度蓝铁矿的回收^[17-18]。蓝铁矿的回收效率与溶液 pH 值和溶解氧(DO)含量相关。化学沉淀法回收蓝铁矿,需在合适的 pH 值和 DO 值下进行沉淀反应,通常以硫酸亚铁作铁源,回收成本较高。相比之下,一些研究采用铁电絮凝技术,以更低成本从含磷工业废水中回收蓝铁矿^[19]。其原理是当电源施加电流时,铁阳极失去电子形成亚铁离子,并迅速消耗体系中的 DO 形成缺氧环境。阴极生成的氢氧根使体系中 pH 值逐渐升高至形成蓝铁矿的最佳范围(pH 值 6~8),同时阳极铁片溶出的 Fe^{2+} 与溶液中 PO_4^{3-} 反应产生蓝铁矿。目前,尚未有研究报道采用铁电絮凝技术从剩余污泥中回收磷资源。

因此,本研究提出了一种以蓝铁矿为产物从焚烧污泥灰中回收磷的新工艺,并对其可行性和作用机制进行研究。本文首先利用响应曲面法研究了硫酸浸提焚烧污泥灰中磷酸盐(PO_4^{3-})的最优条件,并采用 Box-Behnken 法优化了铁电凝工艺参数。继而在最佳条件下研究了对焚烧污泥灰采用酸浸-树脂纯化-铁电絮凝三步法回收磷的效率,对所得蓝铁矿的纯度进行了表征分析,并对工艺的经济效益进行了评估。本研究的结果可以为使用蓝铁矿结晶法回收剩余污泥中磷的工艺优化、技术研发及工程应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料与检测方法

实验材料: 硫酸(H_2SO_4)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、732 阳离子交换树脂,以上药剂均为分析纯,购自上海国药集团化学试剂有限公司。铁电极为含铁量 99% 的纯铁片制成。所有溶液均采用电阻率为 $18.2\text{M}\Omega/\text{cm}$ 的去离子水配置。

实验仪器: 烘箱(GXZ-9070)、马弗炉(合肥科晶 ksl-1200x-J)、电源(台湾固纬 GPS-X303/C)、紫外可见分光光度计(上海翱艺 A580)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-OES, 型号 Agilent 5800)、X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker D8Advance)、扫描电子显微镜(SEM, 捷克 TESCAN MIRA LMS)、便携多参数水质测定仪(德国 WTW-Multi 3630)。

检测方法: Fe 浓度检测采用邻菲罗啉分光光度法, P 浓度检测采用钼锑抗分光光度法, 以上检测方法详见《水和废水监测分析方法》(第四版)^[20]。TP 检测参考沉积物磷形态分析方法^[21](SMT 法)。

1.2 焚烧污泥灰制备

取 10.0g 污水处理厂脱水泥饼,置于 110°C 的烘箱中烘烤 24h,以去除泥饼中的残余水分,烘干后的污泥用研钵磨碎,并通过 80 目筛网筛分。将筛分后的污泥粉放入马弗炉(合肥科晶 ksl-1200x-J)中,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C ,在此温度下煅烧 2h,待其冷却后,得到焚烧污泥灰 (ISSA) 样本^[22],10.0g 泥饼经焚烧后获得($3.59\text{g} \pm 0.13\text{g}$)的焚烧污泥灰。

1.3 酸浸提取磷酸盐实验

通过对现有研究的统计分析,发现影响酸浸过程磷提取率的主要因素包括酸浸时间、液固比例、酸浓度^[23]。因此,本研究选择酸浸时间、灰重量和酸浓度作为主要影响因素,以污泥中磷元素的浸出率为目标,采用 Box-Behnken 法设计正交实验,以确定酸浸的最佳条件。实验参数及其取值如表 1 所示。

表 1 酸浸实验影响因素及取值

Table 1 Influence factors and value in the acid leaching experiments

变量	单位	变量	取值范围		
时间	min	A	10.0	50.0	90.0
酸浓度	mol/L	B	0.10	0.20	0.30
灰重量	g	C	1.0	3.0	5.0

实验过程为:称量 ISSA 样品于 50mL 烧杯中,与 H_2SO_4 溶液充分混合,以 500r/min 的速率搅拌,反

应完成后取样,水样经 0.45 μm 滤膜过滤,测定浸出液中磷浓度,根据式(1) 计算浸出效率(以 P 计).使用 Design-Expert 软件对实验数据进行分析,以探寻最优酸浸条件.浸出效率(PEE)计算公式如下:

$$\text{PEE} = C \times \frac{V}{Q \times m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C 为浸出液中磷元素质量浓度, mg/L ; V 为浸出液体积, L ; Q 为焚烧污泥灰中磷的质量分数,本研究中为 33.62 mg/g ; m 为焚烧污泥灰质量, g .

1.4 电絮凝回收磷酸盐实验

电絮凝实验在体积为 500 mL 的高硼硅玻璃反应器中进行.实验所用的阴极和阳极均为尺寸为 $1\text{cm} \times 7\text{cm} \times 0.5\text{mm}$ 的纯铁片.且垂直排列间距固定为 1cm .在实验前,纯铁片用 36%~38% 的 HCl 溶液冲洗以去除锈迹和氧化膜.

影响铁电絮凝实验的主要因素包括电流密度、絮凝时间和初始 pH 值^[24].因此,本文以电流、初始 pH 值、反应时间为影响因素,以沉淀中蓝铁矿相对纯度为目标,采用 Box-Behnken 法设计正交实验.电絮凝实验的参数及其取值如表 2 所示.

表 2 电絮凝实验影响因素及取值

Table 2 Influence factors and value of the electrocoagulation experiments

变量	单位	变量	取值范围		
电流	A	A	0.50	1.25	2.00
初始 pH 值	-	B	2.00	3.00	4.00
时间	min	C	10.0	30.0	50.0

实验过程如下:首先,使用磷酸二氢钠配置浓度为 500 mg/L (以 P 计)的富磷溶液.电解质选用

0.1 mol/L 无水硫酸钠,实验前调节溶液初始 pH 值,采用稳压直流电源的恒定电流模式供电.反应过程中定期取样测定反应器内总铁(总 Fe)、溶解态亚铁($\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$)、溶解态总铁(总 $\text{Fe}(\text{aq})$)和磷(P)元素质量浓度,根据公式(2)计算沉淀 Fe/P 的摩尔比值、公式(3)计算产物相对纯度.最后,使用 Design-Expert 软件对实验数据进行分析以探寻最优的絮凝条件.

蓝铁矿中 Fe/P 的物质的量比值为 1.5.因此,利用固体产物中 Fe 和 P 这两种蓝铁矿核心元素的比例作为相对纯度(K)的参考因子,计算公式如下:

$$x = k \times \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_0 - \rho_3} \quad (2)$$

式中: x 为固体产物中 Fe/P 的物质的量比; ρ_1 为总铁质量浓度, mg/L ; ρ_2 为溶解态总铁质量浓度; $\rho_0 = 500\text{mg/L}$, 为溶液初始磷浓度; ρ_3 为溶解态磷浓度, mg/L ; k 为换算系数, $k = 31/56$.则固体产物中蓝铁矿相对纯度 K 的计算公式为:

$$K = \left(1 - \left| 1 - \frac{x}{1.5} \right| \right) \times 100\% \quad (3)$$

1.5 三步法回收 ISSA 中的磷

酸浸液中杂质元素与磷的分离是实现产品高纯度回收的前提^[25].蓝铁矿回收流程如图 1 所示.酸浸实验在 500 mL 烧杯中进行,按 1.3 节中确定的最优酸浸参数称取 ISSA 样品进行磷提取实验.反应结束后,滤去残渣,加入 250 g 阳离子交换树脂(CER)以 500 r/min 速度搅拌反应 30 min ,分别在 CER 纯化前后取样,经过 0.45 μm 滤膜过滤,用电感耦合等离子体质谱(ICP-OES)测定 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、Ca、Mg、Al、Fe 等主要元素质量浓度.除杂完成后过滤,按 1.4 节中确定的最优回收参数进行铁电絮凝结晶实验.

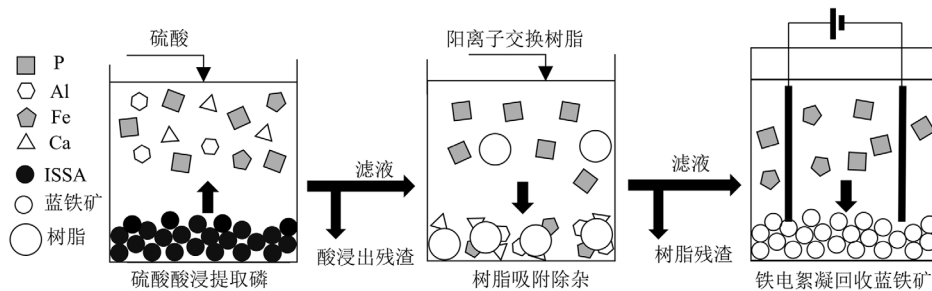


图 1 蓝铁矿回收流程

Fig.1 The flow chart of phosphorus recovery as vivianite

用真空抽滤机分离沉淀物,将其置于 -70°C 冷

冻干燥机中冷冻干燥 24 h ,随后将干燥后的样品研

磨成粉末,并对产物的晶体特征进行 XRD 测试,检测过程中,电压控制在 40kV、电流 30mA、 2θ 角范围为 $5\sim 75^\circ$ 、扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$.回收产物研磨后的粉末通过导电胶固定,用离子溅射镀膜仪在样品表面镀上一层约 100nm 厚的金膜,加速电压设置为 15kV,根据观察点位选取合适的放大倍率,进一步对样品进行 SEM-EDS 测试观察蓝铁矿晶体形态.

2 结果与讨论

2.1 酸浸提取磷酸盐参数优化

为探究硫酸酸浸工艺最优条件,根据表 1 所显示的三因素三水平试验方案,采用 Box-Behnken Design 设计方法,设计 17 次响应面正交实验,实验结果如表 3 所示,表中的预测值根据拟合模型计算得出.

表 3 酸浸正交实验结果

Table 3 Results of orthogonal acid leaching experiments

Run	时间 (min)	酸度 (mol/L)	灰重 (g)	磷提取率(%)	
				实际值	预测值
1	10.0	0.20	5.0	28.69	29.96
2	50.0	0.20	3.0	64.76	64.77
3	50.0	0.10	1.0	53.63	50.51
4	10.0	0.30	3.0	37.08	32.70
5	50.0	0.20	3.0	61.98	64.77
6	90.0	0.10	3.0	26.35	30.74
7	50.0	0.20	3.0	67.55	64.77
8	90.0	0.30	3.0	92.23	93.11
9	50.0	0.20	3.0	62.45	64.77
10	90.0	0.20	5.0	56.48	52.49
11	50.0	0.20	3.0	67.08	64.77
12	90.0	0.20	1.0	82.44	81.17
13	50.0	0.30	1.0	70.57	70.96
14	10.0	0.20	1.0	29.50	33.49
15	50.0	0.30	5.0	68.35	71.46
16	10.0	0.10	3.0	21.83	20.95
17	50.0	0.10	5.0	18.18	17.79

利用 Design-Expert 8.0.6 软件对表 3 中结果进行统计分析,可以得到硫酸酸浸条件和磷酸盐提取率的二次多项式模型为: $Y_1=64.76+17.55A+18.53B-8.05C+12.66AB-6.29AC+8.30BC-11.90A^2-8.49B^2-3.59C^2$ ($R^2=0.9848, P<0.0001$), 模型的 $R^2=0.985$, $R^2_{\text{Adj}}=0.965$, $R^2_{\text{Pre}}=0.804$, $R^2_{\text{Adj}}-R^2_{\text{Pre}}<0.2$, 变异系数 (CV) = $7.78\%<10\%$, 失拟项 $P>0.05$, 表明上述模型拟合度和可信度良好.各因素对磷酸盐提取率的影响

为:酸度(B)>时间(A)>泥重(C).

通过 Box-Behnken 试验设计和回归方程分析,以最大响应值为优化目标筛选最优的酸浸工艺条件为:反应时间 90.0min、酸浓度 0.30mol/L、灰重 1.33g,模型预测最大提取率为 95.65%.在实际工程应用中,过量投加酸会导致经济效益下降.为此,保持初始条件 1.33g 灰重和 90.0min 反应时间不变,研究了 H^+ 浓度(浓度梯度取 0.05mol/L)对释磷率(PEE)的影响.实验结果如图 2 所示.

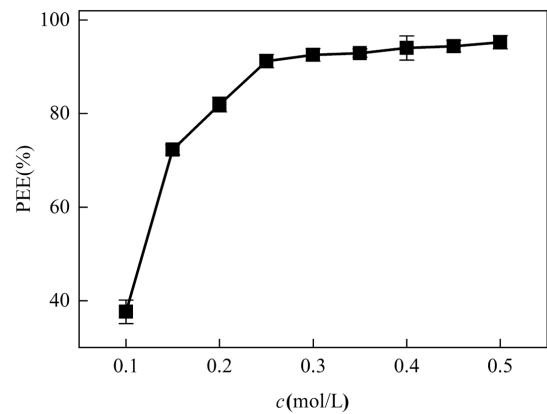


图 2 释磷率随 H^+ 浓度变化

Fig.2 Variation of phosphorus release rate with H^+ concentration

ISSA 的释磷效率随着酸浓度的增加呈现出先增加后稳定的趋势.硫酸浓度为 0.125mol/L 时,释磷效果达到 92.80%,与回归模型预测值(95.65%)的相对标准偏差小于 3%,表明建立的模型具有实际应用价值.在酸性条件下,释磷率难以达到 100%,这可能是因为少量的 $AlPO_4$ 仍然存在于浸出残留物中.已有研究表明 $AlPO_4$ 在碱性溶液中比在酸性溶液中更容易溶解^[26].

综上所述,以 0.125mol/L H_2SO_4 萃取 1.5h,液固比为 37.60mL/g,是该 ISSA 提取磷的最佳条件.根据计算,消耗 0.461kg H_2SO_4 可从 1kg ISSA 中提取 31.20g P,这一结果与其他研究相当^[27].

2.2 电絮凝回收磷酸盐参数优化

为探究电絮凝工艺的最优回收条件.根据表 2 所展示的三因素三水平试验方案,采用 Box-Behnken Design 设计方法,以沉淀相对纯度为响应值,设计 17 次响应面正交实验,实验结果见表 4,表中的预测值根据拟合模型计算得出.

利用 Design-Expert 8.0.6 软件对表 3 中结果进行统计分析,可以得到电絮凝条件和沉淀纯度的二次多项式模型为: $Y_2=73.87+14.48A+8.02B+13.30C-16.85AB-23.76AC-30.22BC-14.69A^2-1.73B^2-22.37C^2$ ($R^2=0.9848, P<0.0001$),模型的 $R^2=0.996, R^2_{Adj}=0.990, R^2_{Pre}=0.928, R^2_{Adj}-R^2_{Pre}<0.2$,变异系数(CV)= 5.18% $<10\%$,表明上述模型拟合度好.各考察因素对磷酸盐提取率的影响为:反应时间(C) $>$ 初始 pH 值(A) $>$ 反应电流(B).

表 4 电絮凝正交实验结果

Table 4 Results of the orthogonal electrocoagulation experiment

Run	pH 值	I(A)	T(min)	纯度(%)	
				实测值	预测值
1	2.00	1.25	10.0	21.97	20.48
2	2.00	1.25	50.0	87.10	87.60
3	2.00	2.00	30.0	99.81	97.80
4	2.00	0.50	30.0	43.57	46.57
5	3.00	0.50	10.0	0.00	-1.51
6	3.00	0.50	50.0	90.03	86.53
7	3.00	1.25	30.0	73.87	73.87
8	3.00	2.00	10.0	75.96	79.46
9	3.00	2.00	50.0	39.11	40.62
10	4.00	0.50	30.0	48.79	50.80
11	4.00	1.25	10.0	34.04	33.54
12	4.00	1.25	50.0	14.12	15.61
13	4.00	2.00	30.0	37.63	34.63
14	3.00	1.25	30.0	73.87	73.87
15	3.00	1.25	30.0	73.87	73.87
16	3.00	1.25	30.0	73.87	73.87
17	3.00	1.25	30.0	73.87	73.87

通过 Box-Behnken 试验得出的结果和回归方程,以响应值最大为优化目标筛选最优的电絮凝工艺条件为:在初始 pH 值为 2.00 的条件下,以 2.00A 电流电絮凝 30.92min,可获得相对纯度 97.84%的磷酸亚铁沉淀.

为探究电絮凝过程蓝铁矿的完全沉淀时间,由 Design Expert V8.0.6 软件筛选的最佳工艺条件(初始 pH 值 2、絮凝电流 2.00A)下以 2.5min 的间隔收集样品,记录反应器内 pH 值跟 DO 浓度,并进行 $Fe^{2+}(aq)$ 、总 $Fe(aq)$ 、总 Fe 、 $P(mg/L)$ 的元素浓度测量,根据 2.3 中公式计算 P 去除率和相对纯度.反应器内磷去除率和产物纯度随反应时间的变化如图 3(a)所示.溶液中的磷酸根从 20.0min 开始沉淀,于 30.0min 时完全沉淀,P 去除率达到 98.19%.同时,蓝铁矿纯度呈现出先上升后降低的趋势,在 30.0min 时沉淀纯度最高,为 96.13%.反应器内 DO 和 pH 值随时间的变化如图 3(b)所示,溶液中 pH 值随时间呈上升趋势,在 20.0min 溶液的 pH 值达到了磷酸亚铁沉淀的 pH 值($pH=6$),在 32.5min pH 值达到了氢氧化亚铁沉淀的 pH 值($pH=8$).随着电絮凝过程中阳极产生亚铁离子氧化对 DO 的消耗,DO 含量逐渐下降,在 10.0min 时形成缺氧条件($DO<0.50mg/L$)、20.0min 达到无氧条件($DO=0.00mg/L$).综上所述,铁电絮凝过程可以创造合适 pH 值和 DO 条件,20.0~30.0min 是回收蓝铁矿的最佳时间.

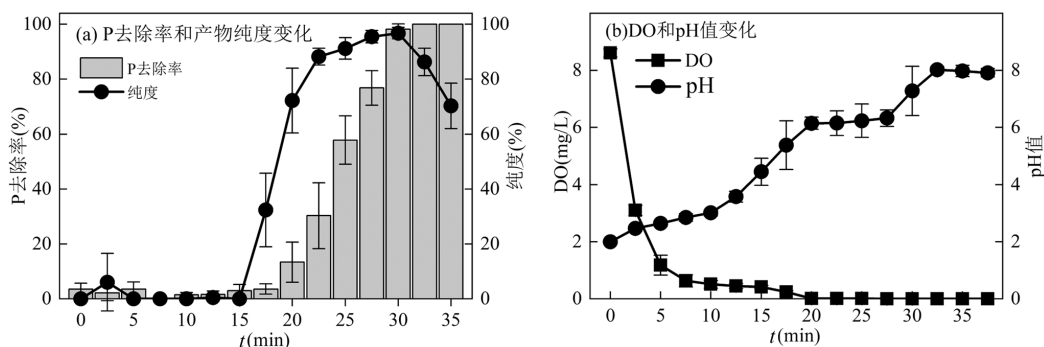


图 3 电絮凝过程中 P 去除率、产物纯度、DO 和 pH 值变化

Fig.3 Variations of removal efficiency of P, product purity, DO and pH values during the electrocoagulation processes

反应器内 Fe 和 P 的浓度变化如图 4 所示.从图中可以看出,总 $Fe(aq)$ 和 $Fe^{2+}(aq)$ 浓度曲线基本重合,表明溶解态铁主要以 $Fe(II)$ 离子形式存在.在 20min

前,总 Fe 、 $Fe^{2+}(aq)$ 和总 $Fe(aq)$ 浓度相同,说明铁元素全部以溶解态 Fe^{2+} 形式存在, PO_4^{3-} 浓度(以磷计)保持初始浓度 500mg/L 不变,反应器内澄清无沉淀生

成,反应器内进行式(4)和式(5)反应.随着式(5)反应中 H^+ 的消耗,溶液 pH 值逐步上升,至 20min 时,反应器内 pH 值上升至 6.00,达到磷酸亚铁沉淀的 pH 值,导致反应器内溶解态铁和 P 浓度下降,此时反应器内发生式(4)、式(5)和式(6)反应,生成磷酸亚铁蓝白色絮凝体.在 32.5min 时,溶液中的 P 元素完全沉淀,P 浓度由 20.0min 时 495.90mg/L 降至 0.00mg/L,P 去除率达到 100.00%.32.5min 后,由于溶液中没有足够 PO_4^{3-} 进行式(6)反应,反应器内进行式(4)、式(5)和式(7)反应,生成的氢氧化亚铁降低了沉淀中蓝铁矿的纯度.因此,为保证回收产物中蓝铁矿的纯度,在三步法中回收蓝铁矿的最佳时间为 30.0min.

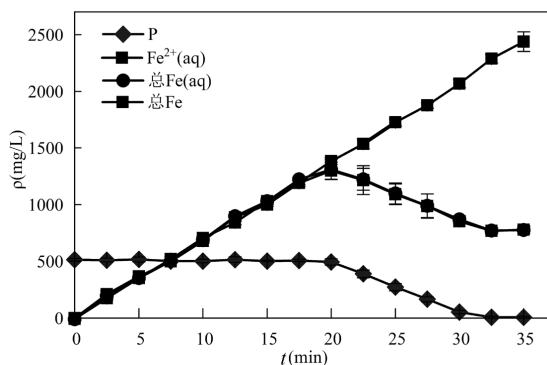
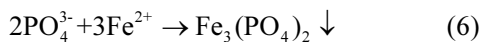


图 4 电絮凝过程中 P、 $Fe^{2+}(aq)$ 、总 $Fe(aq)$ 和总 Fe 浓度变化
Fig.4 Variations of the concentrations of P, $Fe^{2+}(aq)$, total Fe(aq) and total Fe during the electrocoagulation processes

2.3 三步法回收 ISSA 中的磷

在得到酸浸和铁电絮凝的最佳条件后,对焚烧污泥灰按图 1 流程进行蓝铁矿回收.首先对 H_2SO_4 酸浸液纯化除杂前后,溶液中 P、Al、Ca 和 Fe 等主要元素含量进行了分析,结果如表 5 所示.

表 5 CER 处理前后酸浸液中主要离子含量

Table 5 The contents of main ions in acid leaching solution before and after CER treatment

项目	$PO_4^{3-}-P$ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Al^{3+} (mg/L)	总 Fe (mg/L)
CER 前	790.55	399.35	117.00	410.70	258.98
CER 后	537.87	4.62	2.19	0.74	10.13

金属离子中 Al^{3+} 的浓度最高,这可能与污水处理厂在絮凝池工艺中使用铝盐作为絮凝剂有关.由表 5 可知,在纯化处理前,酸浸液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和总 Fe 离子的浓度分别为 399.35、117.00、410.70 和 258.98mg/L,经过 CER 处理后,离子浓度分别降至 4.62、2.19、0.74 和 10.13mg/L.这表明,酸浸液经过 CER 处理后,溶液中的金属离子得到了有效去除.然而,经过 CER 处理后, $PO_4^{3-}-P$ 的浓度有所降低,这可能是由于阳离子交换树脂的含水率为 46%~52%,对酸浸液起到了稀释作用.此外,有研究表明,在酸性条件下,P 主要以 HPO_4^- 的形式存在,该离子会与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子形成复合物^[28],因此 CER 纯化过程导致了 P 元素的损失.

铁电絮凝回收产物的 XRD 结果如图 5-(a)所示,结果表明磷酸亚铁是所得样品中的主要晶相.固体产物晶面(110)、(020)、(200)、(101)、(031)、(-301)、(-321)衍射特征峰的 2θ 分别位于 12.89° 、 15.23° 、 20.98° 、 26.83° 、 32.28° 、 34.82° 、 38.23° 处,其中 12.89° 为蓝铁矿标准图谱(PDF#79-1928)次强峰, 15.26° 为最强峰.经 jade 6 软件定性对比分析,产物 XRD 特征峰与蓝铁矿标准图谱(PDF#79-1928)特征峰一致,表明固体产物的主要成分为蓝铁矿^[29].

通过扫描电镜(SEM)研究电絮凝工艺形成的蓝铁矿粉末的形貌和结构,结果如图 5-(b)所示.可以观察到固体产物呈片状或板状构成的牡丹花状聚集体晶体结构,表面较为光滑,有一些较小的团聚体附着在晶体边缘.较大的花朵状聚集体由片状晶体层叠而成,直径约为 $10\mu m$.与 Wu 等^[30]研究中蓝铁矿的扫描电镜结果相似,证实了产物为蓝铁矿.

为探究产物的元素种类及含量,用 EDS 能谱测定粉末样品的元素组成.结果如图 5-(c)所示,电絮凝 30.0min 形成的沉淀产物中原子百分比为:O 73.44%, P 10.40%,Fe 16.01%,Ca 0.07%, Al 0.08%.固体产物表面以 O、Fe、P 元素为主,符合蓝铁矿的组分特点.铁元素和磷元素的原子质量比可以作为蓝铁矿存在的另一个证据,铁磷元素计量比越接近 1.5,其纯度越高.根据 SEM-EDS 能谱中获得的元素及含量,计算得到 Fe-P 化学计量比为 1.54.根据 1.3 中公式(3)计算得出产物中蓝铁矿纯度为 97.37%.XRD 和 SEM-EDS 结果表明电絮凝产物为高纯度蓝铁矿.

综上所述,在蓝铁矿回收工艺中,酸浸、除杂和

电絮凝工艺的磷元素回收效率分别为 92.80%、68.04%和 97.37%。ISSA 样品中约 61.44%的磷可以作为蓝铁矿回收。表 6 总结了从污泥焚烧灰中提取回收磷的相关研究。与鸟粪石和钙磷相比,以蓝铁

矿作为回收产物具有更高的应用价值。与铁盐化学沉淀法相比,本研究采用了更加经济实用的除杂和回收方法,回收效率和产品纯度得到了进一步提升。

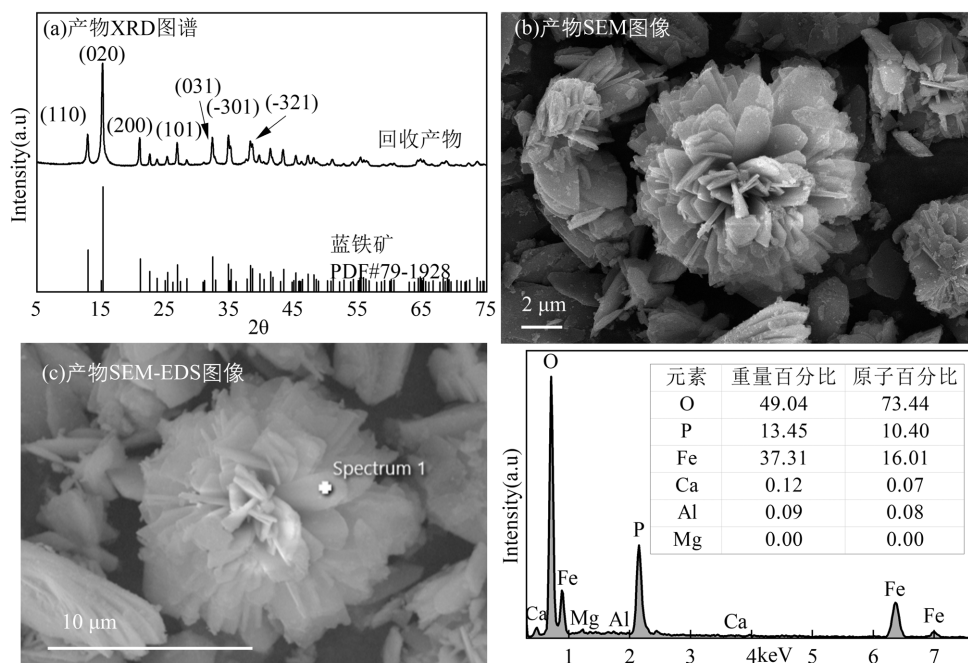


图 5 回收产物的 XRD 图谱以及 SEM 和 SEM-EDS 图像

Fig.5 XRD spectrum, SEM image and EDS results of the recovered product

表 6 从污泥焚烧灰中提取回收磷的相关研究对比

Table 6 Comparison of the researches on extraction and recovery of phosphorus from sludge incinerated ash

参考文献	除杂技术	回收方式	磷回收效率 (%)	磷产品	产物纯度 (%)
[31]	无	投加 CaCl ₂	61.20	钙磷	93.75
[32]	CER	投加 MgCl ₂ 和 NH ₄ Cl	79.00	鸟粪石	98.10
[18]	水滑石吸附	投加 FeCl ₂	51.88	蓝铁矿	95.73
本研究	CER	铁电絮凝	61.44	蓝铁矿	97.37

2.4 成本分析

对污泥焚烧灰合成蓝铁矿的工艺进行成本分析,该工艺运行成本主要涉及药剂、铁电极及电耗,其他可忽略不计。具体核算结果见表 7。

在本实验中,每 1kg 污泥焚烧灰经酸浸提取、树脂纯化和电絮凝回收,可合成 0.167kg 的蓝铁矿。根据表 7 的计算结果,本文提出的三步法回收蓝铁矿的成本约为 14.66 元/kg。为评估该方法的经济性,将成本与康素琴等^[33]研究中采用的酸浸、纯化和化学沉淀法进行比较。化学沉淀法回收 1kg 蓝铁矿

约消耗硫酸 15.18kg、阳离子交换树脂 19.36kg 和硫酸亚铁 1.87kg,总成本约为 119.49 元/kg。相比之下,本研究在酸浸阶段优化了酸浸参数,减少了硫酸和树脂消耗;在回收阶段,采用更经济的铁片和少量电能替代昂贵的铁盐,从而显著降低了磷回收成本。目前蓝铁矿的市场售价为 45.34 元/kg^[28]。三步法回收蓝铁矿的经济效益约为 30.68 元/kg。以上结果进一步表明,该蓝铁矿回收工艺不仅能够有效处理污水厂的剩余污泥,还具有显著的经济效益。

表 7 蓝铁矿回收工艺成本分析

Table 7 Cost analysis of the vivianite recovery process

项目	消耗	价格	费用(元/kg)
硫酸	2.76kg/kg	0.30 元/kg	0.83
阳离子交换树脂	2.47kg/kg	4.00 元/kg	9.88
铁电极片	0.52kg/kg	4.60 元/kg	2.39
电耗	3.05kW·h/kg	0.51 元/kW·h	1.56
合计			14.66

注:参考现有研究^[32],732阳离子交换树脂按循环利用50次计量。

3 结论

3.1 通过 Box-Behnken 试验得出的回归方程能够准确预测酸浸实验的结果,其中酸度是最重要的影响因素.酸浸提取 ISSA 中磷的最佳条件为:硫酸浓度 0.125mol/L、浸取时间 90min、液固比 37.60mL/g,在此条件下 ISSA 中磷提取率可达 92.80%.

3.2 通过 Box-Behnken 试验得出的回归方程能够预测电絮凝实验的结果,反应时间是最重要的影响因素.电絮凝回收蓝铁矿的最佳条件为:初始 pH 值为 2.00、电流 2.00A、反应时间 30.0min.在此条件下,反应液中磷元素完全沉淀并形成相对纯度 96.13%的磷酸亚铁沉淀.

3.3 在“酸浸-纯化-铁电絮凝”三步法回收蓝铁矿流程中,CER 纯化工艺可以去除 H_2SO_4 浸提液中 96.1%以上的干扰金属离子.XRD 和 SEM-EDS 结果表明回收产物为相对纯度 97.37%的蓝铁矿.酸浸、除杂和电絮凝工艺的磷元素回收效率分别为 92.80%、68.04%和 97.37%.三步法可以回收剩余污泥中约 61.44%的磷,成本约为 14.66 元/kg,利润为 30.68 元/kg.

参考文献:

- [1] Luo Y, Li H, Huang Y R, et al. Bacterial mineralization of struvite using MgO as magnesium source and its potential for nutrient recovery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,351:195-202.
- [2] Yi X H, Wang T Y, Chu H Y, et al. Effective elimination of tetracycline antibiotics via photoactivated SR-AOP over vivianite: A new application approach of phosphorus recovery product from WWTP [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,449:137784.
- [3] Zhang J, Chen Z, Liu Y, et al. Phosphorus recovery from wastewater and sewage sludge as vivianite [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022,370:133439.
- [4] van Dijk K C, Lesschen J P, Oenema O. Phosphorus flows and balances of the European Union Member States [J]. *Science of The Total Environment*, 2016,542:1078-1093.
- [5] Egle L, Rechberger H, Krampe J, et al. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies [J]. *Science of The Total Environment*, 2016,571:522-542.
- [6] 王 超,刘清伟,职 音,等.中国市政污泥中磷的含量与形态分布 [J]. *环境科学*, 2019,40(4):1922-1930.
Wang C, Liu Q W, Zhi Y, et al. Contents and forms of phosphorous in the municipal sewage sludge of China [J]. *Environmental Science*, 2019,40(4):1922-1930.
- [7] Liang S, Chen H M, Zeng X H, et al. A comparison between sulfuric acid and oxalic acid leaching with subsequent purification and precipitation for phosphorus recovery from sewage sludge incineration ash [J]. *Water Research*, 2019,159:242-251.
- [8] 桑倩倩.市政污泥预处理强化释磷及磷回收研究 [D]. 兰州:兰州交通大学, 2021.
Sang Q Q. Study on enhanced phosphorus release and phosphorus recovery by sludge pretreatment [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2021.
- [9] 邓红苹.污泥热水解及焚烧过程中磷的迁移转化和浸出回收研究 [D]. 武汉:华中科技大学, 2022.
Deng H P. Study on the transformation and leaching performance of phosphorus during sludge thermal hydrolysis and incineration [D]. Wuhan: Huazhong University Of Science And Technology, 2022.
- [10] 林治宏,唐 婧.湿化学法从污泥焚烧灰中回收磷研究进展 [J]. *辽宁化工*, 2024,53(7):1038-1044.
Lin Z H, Tang J. Research Progress in Phosphorus Recovery from Sludge Incineration Ash Using Wet Chemical Method [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2024,53(7):1038-1044.
- [11] Liang S, Yang L, Chen H, et al. Phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and reutilization of residues for sludge pretreated by different conditioners [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021,169:105524.
- [12] 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 X D, Yu J L, Liu R B, 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.
- [13] 朱红霞,裴立影,乔 楠,等.蓝铁矿结晶法用于污水处理厂回收磷的研究进展 [J]. *应用化工*, 2022,51(10):2985-2990.
Zhu H X, Pei L Y, Qiao N, et al. Research progress of vivianite crystallization method for phosphorus recovery in wastewater treatment plants [J]. *Applied Chemical Industry*, 2022,51(10):2985-2990.
- [14] 赵唯一,操家顺,王苏娜.以蓝铁矿形式从污水或污泥中回收磷的研究进展 [J]. *净水技术*, 2023,42(12):27-34,71.
Zhao W Y, Cao J S, Wang S N. Research progress of phosphorus recovery from wastewater or sludge in the form of vivianite [J]. *Water Purification Technology*, 2023,42(12):27-34,71.
- [15] Wang S, An J, Wan Y, et al. Phosphorus competition in bioinduced vivianite recovery from wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(23):13863-13870.
- [16] Yang L, Guo X, Liang S, et al. A sustainable strategy for recovery of phosphorus as vivianite from sewage sludge via alkali-activated pyrolysis, water leaching and crystallization [J]. *Water Research*, 2023,233:119769.
- [17] Wu G, Zeng W, Li S, et al. Phosphorus recovery from waste activated sludge by sponge iron seeded crystallization of vivianite and process optimization with response surface methodology [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021,28(41):58375-58386.
- [18] 杨怡君,何晶晶,吕 凡,等.污泥焚烧灰磷回收制备蓝铁矿 [J]. *中国科学:化学*, 2022,52(7):1101-1111.
Yang Y J, He P J, Lyu F, et al. Recovery of phosphorus from

- incinerated sewage sludge ash and preparation of vivianite [J]. *Scientia Sinica(Chimica)*, 2022,52(7):1101-1111.
- [19] Martin N, Ya V, Leewiboonsilp N, et al. Electrochemical crystallization for phosphate recovery from an electronic industry wastewater effluent using sacrificial iron anodes [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020,276:124234.
- [20] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法第4版 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002:243-246. Editorial Board of Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods, State Environmental Protection Administration. *Methods for water and wastewater monitoring and analysis 4th ed* [M]. Beijing: China Environmental Sciences Press, 2002:243-246.
- [21] 朱梦圆,朱广伟,钱君龙,等.SMT 法插标分析沉积物中磷的地球化学形态 [J]. *中国环境科学*, 2012,32(8):1502-1507. Zhu M Y, Zhu G W, Qian J L, et al. SMT method for geochemical phosphorus fraction analysis in sediment by reference material inserting [J]. *China Environmental Science*, 2012,32(8):1502-1507.
- [22] Liang S, Chen H, Zeng X, et al. A comparison between sulfuric acid and oxalic acid leaching with subsequent purification and precipitation for phosphorus recovery from sewage sludge incineration ash [J]. *Water Research*, 2019,159:242-251.
- [23] 胡少刚,张 婧,杨武霖.基于湿化学技术从污泥焚烧灰中回收磷的研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2023,37(5):86-98. Hu S G, Zhang J, Yang W L. Research progress on phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash based on wet-chemical techniques [J]. *Energy Environmental Protection*, 2023,37(5):86-98.
- [24] Belibagli P, Isik Z, Mazmanci M A, et al. Phosphate recovery from waste fish bones ash by acidic leaching method and iron phosphate production using electrocoagulation method [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022,373:133499.
- [25] Xu H, He P, Gu W, et al. Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012,24(8): 1533-1538.
- [26] Li J S, Chen Z, Wang Q M, et al. Change in re-use value of incinerated sewage sludge ash due to chemical extraction of phosphorus [J]. *Waste Manage*, 2018,74:404-412.
- [27] Cohen Y. Phosphorus dissolution from ash of incinerated sewage sludge and animal carcasses using sulphuric acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,30(11):1215-1226.
- [28] 陈昊铭.市政污泥焚烧过程磷形态转变及焚烧灰草酸浸出磷回收的研究 [D]. 武汉:华中科技大学, 2020. Chen H M. Study on phosphorus species transformation in municipal sludge incineration process and phosphorus recovery from incineration ash by leaching with oxalic acid [D]. Wuhan: Huazhong University of Science And Technology, 2020.
- [29] Li C Y, Sheng Y Q, Xu H D. Phosphorus recovery from sludge by pH enhanced anaerobic fermentation and vivianite crystallization [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021,9(1):104663.
- [30] Wu Y, Wang C, Wang S, et al. Graphite accelerate dissimilatory iron reduction and vivianite crystal enlargement [J]. *Water Research*, 2021, 189:116663.
- [31] Liu Y, Qu H. Design and optimization of a reactive crystallization process for high purity phosphorus recovery from sewage sludge ash [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016,4(2):2155-2162.
- [32] 余 波,李箫宁,严 寒,等.市政污泥热解残渣中磷回收及鸟粪石合成研究 [J]. *工业水处理*, 2024,44(3):177-183. Yu B, Li X N, Yan H, et al. Study on phosphorus recovery and struvite synthesis from municipal sludge pyrolysis residue [J]. *Industrial Water Treatment*, 2024,44(3):177-183.
- [33] 康素琴,郑亚卿,杨 睿,等.基于酸浸焚烧污泥灰中的磷释放及蓝铁矿生成 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(1):225-233. Kang S Q, Zheng Y Q, Yang R, et al. Phosphorus release and formation of vivianite from acid leaching incineration sludge ash [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(1):225-233.

作者简介: 刘畅(2000-),男,湖北孝感人,硕士研究生,主要研究方向为水处理电化学.发表论文1篇,liuchang7930@163.com.