

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—20XX

生活污水碳氮磷资源富集回收技术导则

Technical Guidelines for Resource Enrichment and Recovery of Carbon,
Nitrogen, and Phosphorus from Domestic Sewage

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中 国 工 业 节 能 与 清 洁 生 产 协 会 发 布

目 次

前 言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 一般要求	2
5 碳资源富集与回收技术	2
5.1 强化预处理	2
5.2 污泥水解发酵	2
5.3 污泥厌氧消化产沼	3
5.4 污泥处理产物去向	4
6 氮资源回收技术	5
6.1 鸟粪石结晶法	5
6.2 吸附法	6
6.3 电容去离子法	7
6.4 电化学氧化法	8
6.5 膜分离法	8
7 磷资源回收技术	9
7.1 鸟粪石结晶	9
7.2 磷酸钙沉淀法	11
7.3 蓝铁矿结晶法	13
7.4 铜系材料吸附	14
7.5 好氧颗粒污泥磷回收	16
8 分散生活污水碳氮磷资源回收技术	17
8.1 黑灰分离时黑水碳氮磷同步资源化回收技术	17
8.1.1 适用条件	17
8.1.2 工艺流程	18
8.1.3 技术要点	18
8.2 黑灰分离时灰水氮磷资源化回收技术	18
8.2.1 适用条件	18
8.2.2 工艺流程	18
8.2.3 技术要点	18
8.3 混合污水的氮磷资源化回收技术	19
8.3.1 适用条件	19
8.3.2 工艺流程	19
8.3.3 技术要点	19
图1 鸟粪石结晶法处理污水工艺流程	6
图2 GAC吸附法处理污水工艺流程	7
图3 电容去离子法处理污水工艺流程	7

图4 电化学氧化法处理污水工艺流程..... 8

图5 反渗透膜分离法处理污水工艺流程..... 9

图6 黑水碳氮磷同步资源化回收工艺流程图..... 18

图7 灰水氮磷资源化回收工艺流程图..... 18

图8 混合污水的氮磷资源化回收工艺流程图..... 19

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件主要起草单位：东南大学、江苏科技大学、。

本文件主要起草人：朱光灿、等。

生活污水碳氮磷资源富集回收技术导则

1 范围

本文件规定了生活污水中碳氮磷资源富集回收技术的适用条件、工艺流程、技术要求等内容。
本文件适用于城镇生活污水和农村生活污水中碳氮磷资源的富集回收。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 5084	农田灌溉水质标准
GB/T 17431.1	轻集料及其试验方法第1部分：轻集料
GB 18918	城镇污水处理厂污染物排放标准
GB/T 18921	城镇污水再生利用 景观环境用水水质
GB/T 23485	城镇污水处理厂污泥处置 混合填埋用泥质
GB/T 23486	城镇污水处理厂污泥处置 园林绿化用泥质
GB/T 24600	城镇污水处理厂污泥处置 土地改良用泥质
GB/T 25031	城镇污水处理厂污泥处置 制砖用泥质
GB/T 25499	农村生活污水处理设施运行、维护及安全技术规范
GB/T 29488	中大功率沼气发电机组
GB/T 31962	城镇污水再生利用 农田灌溉水质
CJJ 60	城镇污水处理厂运行、维护及安全技术规程
CJ/T 314	城镇污水处理厂污泥处置水泥熟料生产用泥质
CJ/T 510	城镇污水处理厂污泥处理稳定标准
HJ 2009	农村生活污水处理工程技术规范
HJ 2028	农村生活污水处理与资源化利用评价技术规范
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ2006-2010	污水混凝与絮凝处理工程技术规范
NY/T 1704	沼气电站技术规范
T/CIECCPA 043—2023	污泥厌氧碳转化与利用技术规范
T/CUWA 70052-2023	城镇污水资源与能源回收利用技术规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

碳氮磷资源化回收 resource recovery of carbon, nitrogen and phosphorus

通过生物、物化或复合工艺，实现生活污水中有机碳、氮、磷的分离、富集与再利用的过程。

3.2

炭基吸附材料 carbon-based adsorbent materials

以生物炭、活性炭或其复合物为主体，具有较高比表面积和阳离子交换容量，可富集回收氮、磷的吸附介质。

3.3

液态有机肥 Liquid organic fertilizer

经无害化处理的黑水上清液或其浓缩液，可直接施用于农田、果园或园林，实现碳氮磷资源回用。

4 一般要求

4.1 城镇生活污水或相对集中的农村生活污水中的碳氮磷资源宜通过适宜的技术先富集再进行资源化回用。

4.2 分散农村生活污水进行资源化回用时，宜黑灰分离后通过适宜的技术实现黑水中碳氮磷资源的同步富集回用，无法黑灰分离时应将混合污水进行预处理后通过适宜的技术实现氮磷资源的富集回用。

4.3 城镇生活污水和农村生活污水中碳氮磷资源的富集回收工作，应以生活污水治理及资源化利用成效为导向，不得造成城乡环境脏乱差和环境污染等情况。

5 碳资源富集与回收技术

污水中碳源回收利用宜采用下列技术措施：

- a) 强化预处理，提高无机组分去除和碳源保留能力，提高污泥有机组分含量和后续碳源利用效率。
- b) 初沉污泥、剩余污泥水解发酵提取碳源，提取的碳源宜用于污水生物处理脱氮除磷单元。
- c) 初沉污泥、剩余污泥厌氧发酵产沼，以回收化学能。

5.1 强化预处理

5.1.1 沉砂池有机无机强化分离技术措施应符合下列规定：

- a) 曝气沉砂池设计水力停留时间不宜小于 9min，曝气系统宜单独控制，并结合出砂效果优化控制曝气强度；
- b) 旋流沉砂池表面水力负荷宜为 $100\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ - $150\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ，宜选择搅拌转速可调节的旋流沉砂池，并结合出砂情况进行调控。

5.1.2 初沉池降低碳源损耗的技术措施应符合下列规定：

- a) 进水固体悬浮物(SS) 浓度大于 150mg/L 或 SS/BOD_5 大于 1.5 的城镇污水处理厂宜设置初沉池，并宜设置超越管线；
- b) 以生活污水为主的污水处理厂，初沉池的设计水力停留时间宜为 1.0h~1.5h；
- c) 宜采用机械排泥，可选择连续或间歇排泥，间歇排泥间隔可按 4h 设计。

5.1.3 污水混凝与絮凝强化碳源回收的技术措施应符合下列规定：

- a) 当处理污水量不大时(如 $Q < 100\text{m}^3/\text{h}$)，混凝工艺宜与沉淀池或气浮池合建；
- b) 投加药剂的种类及数量应根据原水水质 (pH、碱度、SS 等)、污染物性质 (如相对分子质量、分子结构、密度、浓度、疏水性等) 试验确定；
- c) 混凝工艺应合理控制 pH，有条件时应设置 pH 自动控制仪，并与加药计量泵耦合；
- d) 药剂混合设备的选择应根据污水量、污水性质、pH 值、水温等条件综合分析后决定，常用的混合设备有管式混合器、机械混合器、水泵混合装置等；
- e) 反应池类型应根据污水水质、设计生产能力、处理后水质要求，并考虑污水水温变化、进水水质水量均匀程度以及是否连续运转等因素，结合当地条件通过技术经济比较确定；
- f) 当污水 SS 较高或投药量较大时，应在反应设备中设排泥装置。

5.2 污泥水解发酵

5.2.1 污泥水解池的技术措施应符合下列规定：

- a) 初沉污泥水解池的固体停留时间宜为 3d~6d，搅拌功率宜为 $1\text{ W/m}^3\sim 3\text{ W/m}^3$ ；
- b) 剩余污泥水解反应池的进泥量宜为回流污泥量的 5%~10%，水解时间不宜小于 20h，氧化还原电位(ORP) 不宜大于 -250mV，搅拌功率宜为 $1\text{ W/m}^3\sim 3\text{ W/m}^3$ 。

5.2.2 初沉发酵池提取碳源的技术措施应符合下列规定：

- a) 进水 SS 大于 150mg/L 且 SS/BODs 大于 2.0 时，宜设置初沉发酵池替代初沉池，并设置超越管线；
- b) 固体停留时间宜为 1d~5d，水力停留时间宜为 0.5h~1.0h，表面水力负荷宜为 $2.0\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})\sim 2.5\text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；
- c) 泥位宜按有效水深的 60%~80%设计，可设置泥位监测系统；
- d) 宜在刮吸泥机或池壁上设置水下推进器，搅拌功率宜小于 0.5 W/m^3 。

5.2.3 污泥厌氧水解制备短链脂肪酸的技术措施应符合下列规定：

- a) 常用的以提高有机质降解率和短链脂肪酸(SCFAs)产量为目的的剩余污泥预处理技术主要有间歇式热水解、冻融、碱与旋流联合等方法，具体宜根据污水厂污泥性质及需求进行选择；
- b) 污泥发酵产酸工艺一般分为中温发酵($30^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$)和高温发酵 ($50^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$)，宜优先采用中温发酵，对于采用热水解强化预处理的宜采用高温发酵以利用余热；
- c) 污泥发酵产酸工艺一般分为批次、半连续及连续发酵工艺，宜采用半连续运行方式；
- d) 污泥自身 C/N 一般约 7，为强化蛋白质的降解和转化提升 SCFAs 产率，宜采用农业秸秆、餐厨垃圾等含碳废弃有机质对污泥进行调质、使 C/N 比处于 17-70；
- e) 污泥发酵产酸宜根据 SCFAs 的产物组成特性要求，适当调整厌氧发酵工艺的关键参数，包括 pH 值、碳氮比 (C/N 比)、有机负荷率 (OLR) 等。发酵系统 pH 宜在 8-11；
- f) 对于厌氧发酵产酸系统，进料污泥含固率宜处于 5%-10%，搅拌速度设置为 30rpm-60rpm，发酵时间宜小于 7 天；
- g) SCFAs 含量的检测可采用蒸馏后滴定法，具体参考 CJ/T 221-2005。宜采用高效液相色谱和气相色谱法检测；
- h) 对 SCFAs 进行提取和分离，有沉淀法、液液萃取法、电渗析法、膜分离法等，宜采用液液萃取和膜分离法。

5.3 污泥厌氧消化产沼

5.3.1 厌氧消化前可采用碱处理、热水解、超声波等方式进行预处理，与厨余垃圾协同厌氧消化时，应对垃圾进行筛分、除砂、除渣、提油等预处理；

5.3.2 高温热水解温度宜为 $160^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ ，压力宜为 600kPa~1000kPa，水解时间宜为 30min~60min，低温热水解温度宜为 $60^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ ，水解时间宜大于 90min；

5.3.3 应设置换热器对热水解后的污泥进行冷却并余热利用，满足后续消化池的污泥温度要；

5.3.4 厌氧消化池进泥不宜含有粒径大于 0.2mm 的粗砂和长度大于 40mm 的纤维，可采用污泥研磨机、筛分机等进行预处理；

5.3.5 中温厌氧消化温度宜为 $33^\circ\text{C}\sim 38^\circ\text{C}$ ，高温厌氧消化宜为 $51^\circ\text{C}\sim 55^\circ\text{C}$ ，且温度变化不宜大于 1°C/d ；

5.3.6 传统中、高温厌氧消化含固率宜为 3%~5%，高含固厌氧消化含固率宜为 8%~10%，采用热水解预处理的厌氧消化池含固率可为 10%~15%；

5.3.7 传统中温厌氧消化的固体停留时间宜为 20d~30d，高温厌氧消化的固体停留时间宜为 10d~15d，高含固厌氧消化的固体停留时间宜大于 20d，采用热水解预处理时的固体停留时间可按 15d-18d 设计；

5.3.8 中温厌氧消化容积负荷宜为 $0.6\text{ kgVSS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})\sim 1.5\text{ kgVSS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ，高温厌氧消化容积负荷宜为 $2.0\text{ kgVSS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})\sim 2.8\text{ kgVSS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ，高含固厌氧消化挥发性固体容积负荷宜为 $1.6\text{ kgVSS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})\sim 3.5\text{ kgVSS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ，采用热水解预处理时挥发性固体容积负荷宜为 $2.8\text{ gVSS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})\sim 5\text{ kgVSS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ；

5.3.9 厌氧消化池的 pH 值应为 6.6-7.8，挥发性脂肪酸/总碱度 (VFA/ALK) 的比值宜为 0.1-0.3；

5.3.10 宜设置独立的消化液处理设施，处理出水可根据实际情况回流至污水处理厂前端，处理设施对氮、磷的去除率宜大于 80%；

5.3.11 沼气的净化和提纯处理应符合下列规定：

- a) 沼气的净化提纯处理宜采用脱硫、脱水、脱碳等工艺，应根据后续沼气利用要求和现场环境情况等因素综合进行工艺选择；
- b) 沼气脱硫可采用生物脱硫、干法脱硫或湿法脱硫，应根据沼气中的硫化氢含量和去除要求，确定脱硫方案，当一级脱硫后的沼气质量不满足要求时，应采用两级脱硫，第二级宜采用干法脱硫；
- c) 沼气脱水宜采用冷干法脱水装置，也可采用重力法或固体吸附法等；
- d) 沼气脱碳宜采用加压水洗法和变压吸附法。

5.3.12 沼气热电联产应符合下列规定：

- a) 利用沼气进行发电时，应预先对沼气进行脱硫、脱水、过滤等净化处理，净化后的沼气成分应符合国家现行标准《中大功率沼气发电机组》GB/T 29488 和《沼气电站技术规范》NY/T1704 的有关规定；
- b) 沼气发电可选择内燃机、燃气轮机、微燃机等作为动力设备，发电机组功率应大于用电设备总功率的 30%；
- c) 沼气热电联产能源综合利用率不宜小于 60%。

5.3.13 沼气利用应符合下列规定：

- a) 沼气产能宜用于厂内供电、加热生产工艺单元、驱动动力机械等，有条件的污水处理厂可将沼气对外输出或进行网上售电；
- b) 沼气用于锅炉供热时，应进行脱硫和脱水等处理，处理后的硫化氢含量应满足锅炉设备大气污染物排放标准；
- c) 沼气作为锅炉燃料燃烧后可为厂内厌氧消化、热水解、热干化等工艺的增温、保温提供热能及为厂区提供生活热水等，沼气锅炉的能源综合利用效率不宜小于 80%；
- d) 沼气驱动的动力机械宜包括鼓风机、水泵、热泵压缩机等，沼气驱动动力机械的能源综合利用效率不宜小于 55%；
- e) 沼气并网或装罐利用前应进行脱硫、脱水和脱碳等处理，处理后的生物质天然气应符合国家现行相关标准的规定。

5.4 污泥处理产物去向

5.4.1 污泥处理产物的稳定性指标应符合国家现行标准《城镇污水处理厂污染物排放标准》GB18918 和《城镇污水处理厂污泥处理稳定标准》CJ/T 510 的有关规定；

5.4.2 进行土地利用和建材利用是，应进行环境安全性的风险评估，并应开展产品出路稳定性调研，污泥使用地的地下水和土壤的相关指标应符合现行国家标准《地下水质量标准》GB/T 14848 和《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》GB 15618 的有关规定；

5.4.3 污泥好氧发酵后的产物可进行土地利用；

5.4.4 污泥厌氧消化沼渣经热干化、好氧发酵、碳化等稳定处理后可进行土地利用，也可经焚烧等处理后进行建材利用；

5.4.5 污泥低温碳化后的产物可作为生物质燃料利用，污泥中温碳化后的产物可作为生物质燃料或进行土地利用，污泥高温碳化后的产物可进行土地利用或建材利用。碳化工艺应符合下列规定：

- a) 污泥高温碳化温度宜为 600° C 以上，中温碳化温度宜为 350° C~600° C，低温碳化温度宜为 250° C~350° C；
- b) 高温和中温碳化前可采用热处理、热干化、机械脱水等作为预处理工艺，低温碳化可采用热处理、热干化、机械脱水及切碎或造粒预处理工艺，进入碳化炉前含水率宜小于 30% ；
- c) 污泥碳化焦油应进行安全处置，碳化过程产生的烟气应进行脱硝、脱硫和除尘。

5.4.6 湿式氧化最终固相无机产物宜进行建材利用，湿式氧化反应罐应符合下列规定：

- a) 进泥浓度宜为 40g/L~80g/L，pH 值宜为 6.5-8.5；
- b) 反应温度宜为 230° C~260° C，反应压力宜为 4.5MPa~5.5MPa，停留时间宜大于 45min；3 纯氧宜通过水射器注入系统，纯氧消耗宜为 1kg O₂/kg VSS；
- c) 应设置尾气处理设施，处理后的烟气排放值应符合现行国家标准《恶臭污染物排放标准》GB 14554 和《大气污染物综合排放标准》GB 16297 的有关规定。

5.4.7 污泥焚烧后的产物进行建材利用时，可按下列规定执行：

- a) 污泥焚烧炉渣可作为骨料或路基材料掺混到混凝土或其他建筑材料中；
- b) 经检测、鉴定为一般固体废弃物的污泥焚烧飞灰可作为建材利用。

5.4.8 污泥直接建材利用可采用制砖、制轻质骨料或陶粒、制水泥熟料等形式，并应符合下列规定：

- a) 用于制砖的污泥泥质应符合现行国家标准《城镇污水处理厂污泥处置 制砖用泥质》GB/T 25031 的有关规定；
- b) 用于制轻质骨料或陶粒等的污泥泥质及其他原材料应通过试验确定原料配比，制备的陶粒品质应符合现行国家标准《轻集料及其试验方法第 1 部分：轻集料》GB/T 17431.1 的有关规定；
- c) 用于水泥窑协同焚烧的污泥泥质应符合现行行业标准《城镇污水处理厂污泥处置水泥熟料生产用泥质》CJ/T 314 的有关规定。

5.4.9 污泥土地利用可采用土地改良、园林绿化、垃圾填埋场封场用土等形式，并应符合下列规定：

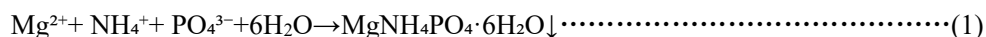
- a) 用于土地改良的泥质应符合现行国家标准《城镇污水处理厂污泥处置 土地改良用泥质》GB/T 24600 的有关规定；
- b) 用于园林绿化的泥质应符合现行国家标准《城镇污水处理厂污泥处置 园林绿化用泥质》GB/T 23486 的有关规定；
- c) 用于垃圾填埋场封场用土的泥质应符合现行国家标准《城镇污水处理厂污泥处置 混合填埋用泥质》GB/T 23485 的有关规定。

6 氮资源回收技术

6.1 鸟粪石结晶法

6.1.1 原理

鸟粪石结晶法，又称磷酸铵镁结晶法，通过向污水中投加镁盐，使氨氮与磷酸盐反应生成名为“鸟粪石”（磷酸铵镁，简称 MAP）的晶体沉淀，鸟粪石结晶的反应式如下式所示，从而通过沉淀分离同时去除并回收氮、磷元素。该过程在溶液中 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的离子浓度乘积超过鸟粪石的溶度积常数（ K_{sp} ）时发生，促使溶解度极低的鸟粪石析出。



6.1.2 工艺流程

鸟粪石结晶法的工艺流程始于对污水预处理后厌氧消化液的收集，因其富含高浓度的氨氮和磷酸盐。首先，将消化液引入专门的反应沉淀池，通过精确投加镁源（如氯化镁、氧化镁）和碱（如氢氧化钠）来调控反应条件，使 pH 值稳定在最佳范围。在此条件下，溶液中的铵离子、镁离子和磷酸根离子会迅速结合，形成鸟粪石微晶。随后，混合液进入沉淀单元，让生成的鸟粪石晶体充分沉降与水分离。最后，通过排泥系统收集底部的鸟粪石污泥，经脱水干燥后即可作为缓释肥料实现资源回收，而上清液则因氮磷含量大幅降低而得以净化。

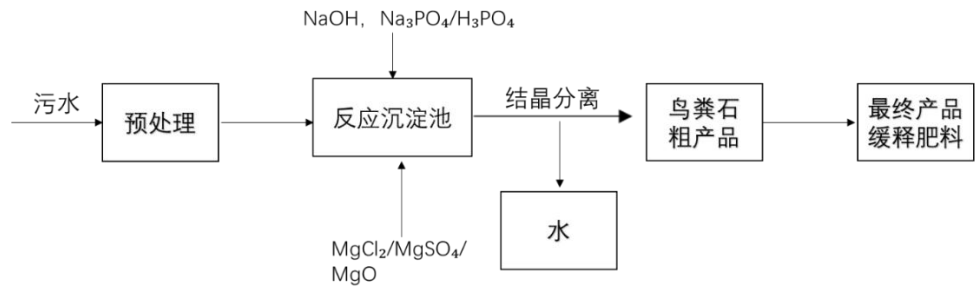


图 1 鸟粪石结晶法处理污水工艺流程

6.1.3 工艺控制参数

pH 值：8.5~9.5
摩尔比： $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{NH}_4^+):n(\text{PO}_4^{3-})$ 约为 1：1：1。
反应时间：15~60 分钟

6.1.4 主要设备

流化床反应器、搅拌式反应釜。

6.1.5 氮资源回收用途

以沙粒为晶种的高纯度鸟粪石球形颗粒，宜用作农业缓释肥；回收的鸟粪石可作为基础原料，进一步加工制成各种配方的专用复合肥或掺混肥。

6.2 吸附法

6.2.1 原理

吸附法是根据物理与化学吸附原理，通过向废水投加吸附剂，使氨氮（ NH_4^+ ）被选择性富集并固定于材料表面，从而通过分离吸附相与水相，达到去除与回收废水中氨氮的目的。其中，物理吸附主要依赖范德华力，吸附热低、过程可逆；化学吸附则形成表面共价键，吸附热高、多不可逆。常见的吸附剂包括活性炭、沸石、焦炭球及黏土等。

6.2.2 工艺流程

吸附法处理污水的工艺流程如下图所示。经过预处理（如沉淀、过滤）去除悬浮物的污水，由泵从底部或顶部送入一个或多个填充有颗粒活性炭（简称 GAC）的固定床吸附塔；污水在流经数米厚的 GAC 床层时，在其空床接触时间内，水中的溶解性有机物、异味物质及微量污染物被活性炭巨大的比表面和孔隙结构高效吸附。流出吸附塔的清水即为处理后的出水。随着运行时间的推移，GAC 的吸附位点逐渐被污染物占据直至饱和，出水水质开始恶化，此时必须进行再生；再生后的 GAC 经冷却筛分后，可重新回填至吸附塔循环使用，同时需补充部分新炭以弥补再生过程中的损耗。随后，经过净化的水进入沸石吸附塔，利用沸石对铵离子（ NH_4^+ ）的高选择性，将氨氮富集吸附。当沸石饱和后，使用盐水或碱液进行脱附再生，从而得到高浓度的铵盐溶液或氨水，完成氮资源的回收。

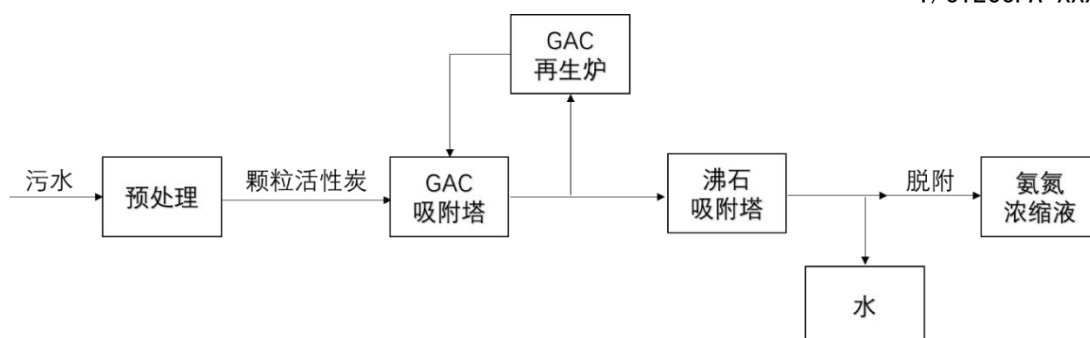


图 2 GAC 吸附法处理污水工艺流程

6.2.3 工艺控制参数

空床接触时间（EBCT）：计算公式为 $EBCT = \text{吸附床体积} / \text{进水流量}$ ，最优的 EBCT 通常在 10-30 分钟。

pH 值：6~8。

水力负荷：5 - 15 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

空塔流速：5 - 15 m/h。

6.2.4 主要设备

固定床吸附塔、PAC 混合与接触池

6.2.5 氮资源回收用途

提纯后的铵盐溶液可作为液体肥料使用，或作为生产复合肥的氮源。

6.3 电容去离子法

6.3.1 原理

电容去离子法是根据电吸附原理，通过向多孔电极施加低压直流电，使污水中带电离子在静电场作用下定向迁移并富集于电极表面，形成离子耗竭的净化水与离子富集的电极相，从而通过电极短接或反向充电实现脱附，达到净化水质并回收浓缩资源的目的。

6.3.2 工艺流程

电容去离子法处理污水的工艺流程是连续循环过程：原水需经过滤、消毒等预处理，以去除悬浮物和抑制微生物，保护后续单元；随后，污水进入电容去离子化（简称：CDI）核心模块，在低压直流电场作用下，水中阴阳离子分别被吸附至正负电极，从而产出净化水；当电极吸附饱和后，系统进入再生阶段，通过短路或施加反向电压使吸附的离子脱附，并形成一股高盐浓缩液排出；最后，该浓缩液需进行进一步处理，如氮资源回收或达标排放，而再生后的电极则恢复活性，准备开始下一个吸附-再生周期。

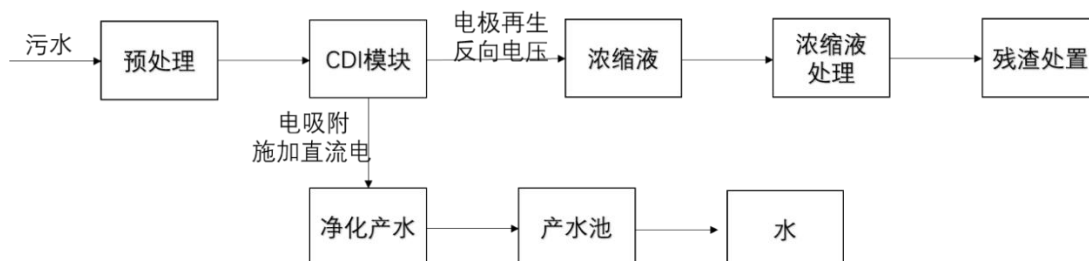


图 3 电容去离子法处理污水工艺流程

6.3.3 工艺控制参数

操作电压：1.2~1.4 V

pH 值：6~8

水力停留时间：2~10 min

6.3.4 主要设备

CDI 模块组、氮资源化回收系统。

6.3.5 氮资源回收用途

通过电容去离子法从污水中回收的氮资源，主要转化为硫酸铵等铵盐，可作为优质农业化肥、工业生产原料或园林绿化营养剂。

6.4 电化学氧化法

6.4.1 原理

电化学氧化法是根据电场驱动氧化原理，通过施加外部电场，使污水中的氨氮在阳极被直接或间接（通过电生活性氯）定向氧化，通过精确控制 pH 等条件使其生成硝酸根，从而通过产物的后续收集与提纯，达到将污染物回收为高价值氮肥并实现资源化的目的。

6.4.2 工艺流程

电化学氧化法的工艺流程（如图 4）为：首先对污水进行必要的预处理（如过滤以去除悬浮物），然后将其通入电化学反应器中；通过施加外部直流电场，污水中的氨氮（ NH_4^+ ）在阳极表面被直接氧化，或与电极附近电生成的高活性氯物种（如次氯酸）发生间接氧化反应；通过精确控制系统内的 pH 值、氯离子浓度及电流密度等关键参数，将氨氮的氧化路径精准地引导至生成高价值的硝酸根（ NO_3^- ）产物；富含硝酸根的出水随后进入产物回收单元，可通过蒸发结晶、膜浓缩等方式，最终回收。

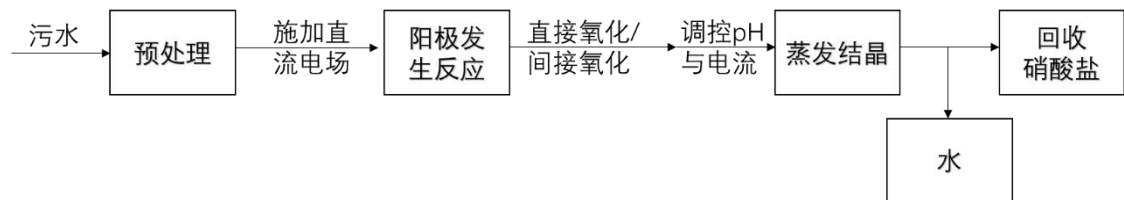


图 4 电化学氧化法处理污水工艺流程

6.4.3 工艺控制参数

pH 值：>9

氯离子浓度：> 100 mg/L

反应较高的温度，较高的初始氨氮浓度。

6.4.4 主要设备

电解槽

6.4.5 氮资源回收用途

电化学处理出水如果富含硝酸盐，且不含其他有害污染物，可直接作为液态水溶肥使用。

6.5 膜分离法

6.5.1 原理

膜分离技术是根据选择性筛分原理，通过设置膜材料，使待处理流体在压力等驱动力作用下被分隔为渗透液与截留液两个独立区间，允许特定组分优先透过形成选择性分离，从而通过膜的物理筛分与传质过程，达到目标物质分离与回收的目的。膜的选择性及分离效能主要受其材料化学特性与孔径分布的共同影响。

6.5.2 工艺流程

膜分离法处理污水的工艺流程（如图 5）利用反渗透或纳滤膜系统对预处理后的污水进行深度处理，在产出高品质回用水的同时，将氨氮等污染物高效浓缩于少量浓水中；接着，对此高浓度氨氮浓缩液进行碱化调节，投加氢氧化钠将 pH 值升至 10.5 以上，使离子态的铵盐转化为游离的氨气；然后，吹脱实现气液分离。氨气透过疏水膜壁，在膜的另一侧被流动的硫酸或硝酸溶液吸收，并发生化学反应；最终，生成高纯度的硫酸铵或硝酸铵溶液。

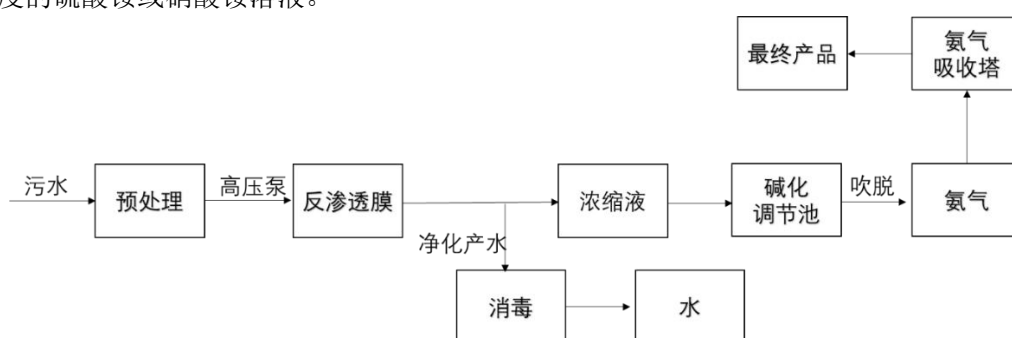


图 5 反渗透膜分离法处理污水工艺流程

6.5.3 工艺控制参数

进水压力：10~25bar

进水 pH 值：6~8

进水水质：SDI15<5

6.5.4 主要设备

反渗透膜压力容器、碱化反应池。

6.5.5 氮资源回收用途

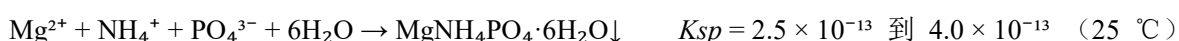
高纯度硫酸铵可用作液态氮肥和化工原料，硝酸铵溶液进一步蒸发、结晶、干燥，可加工成符合商品标准的晶体或颗粒状化肥。

7 磷资源回收技术

7.1 鸟粪石结晶

7.1.1 原理

在污水中，特别是在污泥厌氧消化后的上清液中，富含高浓度的铵根离子（ NH_4^+ ）和磷酸根离子（ PO_4^{3-} ）。当向其中投加镁源（ Mg^{2+} ），并在适宜的 pH 条件下，这三种离子会结合形成难溶性的鸟粪石晶体析出。其核心化学反应方程式如下：



7.1.2 关键影响因素

7.1.2.1 pH 值

最佳范围通常为 8.0 - 9.0。pH 过低， H^+ 会与 PO_4^{3-} 结合生成 HPO_4^{2-} 或 $H_2PO_4^-$ ，降低 PO_4^{3-} 浓度，抑制鸟粪石形成。pH 过高 (>10)，溶液中的 NH_4^+ 会转化为游离氨 (NH_3)，导致 NH_4^+ 浓度下降，同时可能生成 $Mg_3(PO_4)_2$ 等其他磷酸镁沉淀，影响鸟粪石纯度和反应效率。

7.1.2.2 摩尔比 (Mg: N: P)

从化学方程式可知，形成鸟粪石所需的 Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} 的理想摩尔比为 1: 1: 1。在实际废水中， NH_4^+ 的浓度通常远高于 PO_4^{3-} 。因此， PO_4^{3-} 通常是限制性因子。镁源的投加量通常依据 PO_4^{3-} 的浓度来计算。为了确保磷的充分沉淀， Mg^{2+} 的投加量会略高于化学计量比，通常控制 Mg: P 的摩尔比在 1.1: 1 到 1.3: 1 之间。

7.1.2.3 反应温度

升高温度 (例如 30-35° C) 有利于提高结晶反应速率和晶体生长速度，并能形成更大、更密实的晶体，易于沉降和脱水。但过高的温度会增加能耗，且会略微增大溶解度 (K_{sp} 增大)。厌氧消化液本身温度较高 (30-40° C)，非常有利于此过程。

7.1.2.4 混合强度

需要足够的搅拌强度以确保药剂快速混合并促进晶体碰撞生长，但过强的剪切力会打碎已形成的晶体，通常采用先强混后弱混。

7.1.2.5 水力停留时间

反应器的水力停留时间需足够长，以保证晶体的成核和生长。通常在 15 - 60 分钟之间，取决于反应器构型和水质。

7.1.2.6 晶种

投加细小的鸟粪石颗粒作为晶种，可以为析出的离子提供现成的生长点，有效抑制自发成核，减少微晶的形成，促进形成更大、更纯净的晶体。这是提高产物质量和沉降性的重要手段。

7.1.2.7 常用镁源

氯化镁 ($MgCl_2$)，最常用，反应迅速，但会引入氯离子；氧化镁 (MgO)，成本可能较低，且本身是碱性物质，有助于维持 pH，但溶解速度较慢；氢氧化镁 ($Mg(OH)_2$)，碱性物质，具有缓冲 pH 的作用。

7.1.3 典型工艺流程

7.1.3.1 预处理

来自厌氧消化液/污泥脱水滤液/污水处理浓缩侧流，首先经过筛滤 (去除纤维等大颗粒杂质)，有时需要脱碳酸 (通过曝气或加酸) 以去除可能干扰结晶的碳酸盐碱度。

7.1.3.2 反应器单元

7.1.3.2.1 流化床反应器 (FBR)

最常用。废水从底部进入，向上流动，使鸟粪石晶体在反应器内悬浮流化。不断生长的晶体会作为晶种，最终形成粒径较大 (0.5-2mm) 的砂粒状产物，易于从底部排出。

7.1.3.2.2 搅拌式反应器 (STR/CSTR)

类似于传统的化学反应釜，通过机械搅拌混合。需要后续的沉淀池进行固液分离，部分沉淀物回流作为晶种。

7.1.3.2.3 空气搅拌反应器

利用空气进行搅拌，结构简单，但控制精度稍差。

7.1.3.3 固液分离

对于非 FBR 工艺，反应后的混合液进入沉淀池或浓缩机，使鸟粪石晶体沉降分离。

7.1.3.4 产品脱水与干燥

分离出的鸟粪石污泥通过离心机或压滤机进行脱水，形成含水率较低的滤饼（~30%）。如需长期储存或作为商品，可进一步干燥（如低温烘干）至含水率<10%。

7.1.4 磷回收产物检测及质量要求

7.1.4.1 产物检测方法

X 射线衍射（XRD）主要用于物相鉴定，确认主晶相是否为鸟粪石，并检测杂质（如碳酸钙、其他磷酸盐等）。

X 射线荧光光谱（XRF）主要用于元素分析，快速测定产品中 P、Mg、N、Ca、K、重金属等的含量。

粒径分布宜通过筛分或激光粒度仪分析。

纯度宜通过化学滴定或元素分析（如 ICP-OES）计算 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的含量。

含水率宜采用标准烘干称重法。

重金属与污染物含量宜采用电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）等精密仪器分析 Cd、Hg、Pb、Ni、Cr 等有害元素。

7.1.4.2 质量要求

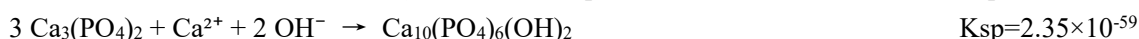
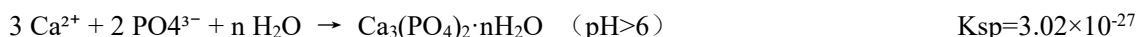
产品应为均匀颗粒，低含水率，无令人不快的异味。理论上纯鸟粪石含 P_2O_5 约 28.9%，含 N 约 5.7%，商业产品通常要求： $\text{P}_2\text{O}_5 \geq 20\%$ ； $\text{N} \geq 5\%$ 。

同时，产品中要求镉（Cd）< 20 - 40 mg/kg，铬（Cr）< 500 - 1000 mg/kg，铅（Pb）< 150 - 300 mg/kg，汞（Hg）< 1 - 5 mg/kg，镍（Ni）< 100 - 200 mg/kg。

7.2 磷酸钙沉淀法

7.2.1 原理

利用钙离子（ Ca^{2+} ）与污水中的磷酸根离子（ PO_4^{3-} ）在碱性条件下反应，形成难溶性的磷酸钙盐沉淀，最终目标是形成最稳定的羟基磷灰石。



ACP（ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）无严格固定化学计量（ $n \approx$ 若干），为 HAP 或其他晶相的易转化前驱体，通常在 pH 大于 6、高过饱和、快速混合条件下生成。ACP 在碱性条件下可进一步与 $\text{Ca}^{2+}/\text{OH}^-$ 反应生成 HAP。



在中酸性条件下，DCPD（ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）优先形成；在后续更高 pH 或在固相重排下转化为 OCP（ $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）或 HAP（伴随溶解-再沉淀过程）。

因存在多种溶解度和稳定性各不相同的中间产物，磷酸钙沉淀比鸟粪石更为复杂。反应路径通常为：无定形磷酸钙 → 磷酸八钙 → 磷酸三钙 → 羟基磷灰石，是一个从亚稳态向稳态转化的过程，羟基磷灰石（HAP）是热力学最稳定、溶解度最低的最终产物。

7.2.2 关键影响因素

7.2.2.1 pH 值

为了形成羟基磷灰石，需要强碱性环境，pH 通常需要 > 9.0，最佳范围在 9.5 - 11.0 之间。因为高 pH 环境能确保 PO_4^{3-} 是磷酸根的主要存在形态（低 pH 下以 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 为主，不易与 Ca^{2+} 沉淀），同时抑制 CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 形成竞争性沉淀（碳酸钙）。

7.2.2.2 摩尔比（Ca：P）

对于目标产物羟基磷灰石，其 Ca: P 的理想摩尔比为 10: 6，即 1.67: 1。对于中间产物如磷酸三钙，Ca: P 的摩尔比为 3: 2，即 1.5: 1。在实际应用中，为了确保磷酸盐的充分沉淀并推动反应向羟基磷灰石方向进行，Ca: P 的摩尔比通常控制在 1.8: 1 到 2.5: 1 甚至更高。过量的钙离子有助于提高沉淀效率并补偿与其他阴离子（如碳酸根）的反应消耗。

7.2.2.3 反应温度

升高温度（如 50-60° C）能显著加速无定形磷酸钙向羟基磷灰石的相态转化过程，并促进晶体生长，形成更粗大、更易分离的晶体。对于从灰分中回收磷，高温反应更为常见。

7.2.2.4 晶种

投加羟基磷灰石晶种至关重要。它可以提供现成的生长模板，有效引导沉淀反应直接生成 HAP，避免形成难以过滤的无定形沉淀，大幅提高反应速率和产物质量。

7.2.2.5 反应时间与熟化时间

磷酸钙的相态转化需要时间。因此，系统设计需要足够的水力停留时间进行初始反应，以及更长的熟化时间（可达数小时）让晶体完成转化和生长。

7.2.2.6 碳酸根影响

污水中的碳酸根/碳酸氢根碱度会与 Ca^{2+} 反应生成碳酸钙，这不仅消耗钙剂，形成的碳酸钙还会与磷酸钙共沉淀，降低产物的纯度。预处理（如曝气脱碳或酸化后再调碱）或在极高 pH 下操作（使 CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^- ）可以缓解此问题。

7.2.2.7 常用钙源

氯化钙：反应迅速，是常用的钙源。

氢氧化钙：最常用。它既能提供 Ca^{2+} ，又能提供 OH^- 提高 pH 值，具有双重作用，经济高效。

氧化钙：与水反应生成氢氧化钙。

7.2.3 典型工艺流程

7.2.3.1 预处理

来自厌氧消化液/污泥脱水滤液/污水处理浓缩侧流，首先经过筛滤（去除纤维等大颗粒杂质），有时需要脱碳酸（通过曝气或加酸）以去除可能干扰结晶的碳酸盐碱度。

7.2.3.2 磷酸钙沉淀反应器

向净化后的浸出液中投加氢氧化钙，将 pH 迅速提高至 10-11。在加热和搅拌条件下，并投加 HAP 晶种，进行沉淀反应。反应器内需要有足够的熟化区，保证晶体转化和生长。

7.2.3.3 固液分离

反应后的浆液进入沉淀池或浓缩机，上清液排出。沉淀下来的磷酸钙固体经过过滤（如压滤机）和洗涤，以去除附着杂质和过量钙盐。

7.2.3.4 产品脱水与干燥

滤饼经过干燥后，可进一步造粒，制成适合运输和使用的肥料或工业原料。

7.2.4 磷回收产物检测及质量要求

7.2.4.1 产物检测方法

物相鉴定应采用 X 射线衍射 (XRD) 法，主要用于确定产物中羟基磷灰石的含量，并检测杂质相（如碳酸钙、石英、其他磷酸盐等）。

元素分析宜采用 X 射线荧光光谱 (XRF)，主要用于快速测定总 P、Ca、重金属等元素含量。

化学成分宜采用湿化学法（如钒钼酸铵分光光度法测总磷）作为精确测量的基准。

物理性质宜检测产物粒径分布、比表面积、白度（对于高价值产品重要）等。

重金属与污染物宜采用 ICP-MS 用于精确分析 Cd、Hg、Pb、Ni、Cr 等痕量重金属的含量。

7.2.4.2 质量要求：

产品应为均匀颗粒，含水率低，无令人不快的异味。

产品中羟基磷灰石或枸溶性磷（在中性柠檬酸铵中可溶解的磷）的比例不宜太低，保证其作为缓释肥料的有效性。

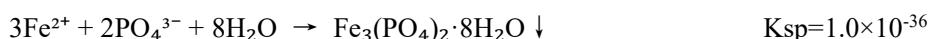
产品中磷含量（以 P_2O_5 计）应大于 20%，宜达到或接近商业磷肥水平（~30-40%）。

同时，产品中重金属限制镉（Cd）< 20 - 40 mg/kg，铬（Cr）< 500 - 1000 mg/kg，铅（Pb）< 150 - 300 mg/kg，汞（Hg）< 1 - 5 mg/kg，镍（Ni）< 100 - 200 mg/kg。

7.3 蓝铁矿结晶法

7.3.1 原理

蓝铁矿结晶的原理是在厌氧（无氧）条件下，通过微生物作用或化学还原，将污水中的三价铁离子还原为二价铁离子，后者与磷酸根离子结合形成难溶性的蓝铁矿晶体。其核心化学反应方程式如下：



在厌氧消化环境中，某些异化铁还原菌可以利用 Fe^{3+} 作为末端电子受体，将其还原为 Fe^{2+} ，同时氧化有机物。生成的 Fe^{2+} 立即与周围的 PO_4^{3-} 结合成蓝铁矿。

7.3.2 关键影响因素

7.3.2.1 氧化还原电位

为了实现有效的 Fe^{3+} 还原，系统的 ORP 必须低于 -100 mV，通常在 -200 mV 至 -300 mV 范围内效果最佳。这确保了严格的厌氧条件。

7.3.2.2 pH 值

通常为 6.5 - 8.0，中性至弱碱性条件最有利于蓝铁矿的形成和稳定。pH 过低， H^+ 会与 PO_4^{3-} 竞争，抑制沉淀；pH 过高， Fe^{2+} 可能生成溶解度更低的 $Fe(OH)_2$ 或 $FeCO_3$ ，与蓝铁矿形成竞争，且在高 pH 下 Fe^{2+} 化学氧化速率加快。

7.3.2.3 Fe/P 摩尔比

形成蓝铁矿所需的 Fe:P 的理想摩尔比为 3:2，即 1.5:1。在实际废水中，由于存在其他与 Fe^{2+} 竞争的反应（如与硫离子生成 FeS ），以及部分 Fe^{3+} 可能被还原但不形成蓝铁矿，因此 Fe 的投加量通常需要过量。Fe: P 的摩尔比通常控制在 1.5:1 到 2.5:1 之间，以确保磷酸盐的充分回收。

7.3.2.4 微生物群落

对于生物还原路径，富含异化铁还原菌的活性污泥或厌氧消化污泥是必不可少的。系统的运行条件（如 ORP、pH、温度）需要优化以富集和维持这类菌群的活性。

7.3.2.5 反应温度

适宜的温度（30-40° C）有利于提高微生物活性，从而加速铁的还原和蓝铁矿的结晶过程。温度也影响晶体生长速率和形态。

7.3.2.6 水力停留时间

由于微生物还原和晶体生长过程相对缓慢，HRT 通常需要数小时至数天，远长于鸟粪石工艺。

7.3.2.7 晶种

投加蓝铁矿晶种可以引导结晶过程，抑制其他无定形或亚稳态磷酸铁的形成，促进形成更大、更纯净的晶体，提高沉降性和脱水性。

7.3.2.8 常用铁源

最常用的铁源应为三价铁盐如氯化铁、硫酸铁，在系统中被还原后可形成蓝铁矿。

此外，二价铁盐如硫酸亚铁也可作为铁源，但在有氧条件下极易被氧化为 Fe^{3+} ，应在严格的厌氧环境下使用。零价铁如铁粉或铁屑可通过腐蚀缓慢释放 Fe^{2+} ，并创造局部还原环境，但反应速率较慢。

7.3.3 典型工艺流程

7.3.3.1 预处理

主要处理对象是污泥厌氧消化后的上清液，或者富含磷的侧流污泥混合液。进行简单的筛滤，去除大颗粒杂质。

7.3.3.2 蓝铁矿结晶反应器

完全密闭的厌氧反应器，内部设有搅拌装置。向反应器中投加三价铁盐和必要的碳源（如果原水缺乏微生物可利用的有机物）。通过控制系统（如氮气吹扫）维持严格的厌氧环境和适宜的 pH 与温度。反应器内富集的铁还原菌将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，并形成蓝铁矿结晶。水力停留时间较长，以确保充分的生物反应和晶体生长。

7.3.3.3 固液分离

反应器出水进入沉淀池或浓缩机，使密度较大的蓝铁矿晶体沉降。

7.3.3.4 产品脱水与干燥

沉降的蓝铁矿污泥通过离心机或压滤机进行脱水。部分晶体可以回流至反应器作为晶种。脱水后的蓝铁矿滤饼可进行低温干燥，进一步提高产品稳定性。

7.3.4 磷回收产物检测及质量要求

7.3.4.1 产物检测方法

物相鉴定：X 射线衍射 是必需的手段。用于确认主晶相是否为蓝铁矿，并检测杂质如 FeS 、 FeCO_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 或其他无定形磷酸铁。

元素分析：X 射线荧光光谱 用于分析 Fe、P、S 等主要元素含量。

化学形态与价态分析：穆斯堡尔谱可以精确测定铁的不同价态（ Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ）比例，是评估产物纯度和形成机制的有力工具。

物理性质：扫描电子显微镜 观察晶体形貌；粒度分析。

重金属与污染物：ICP-MS 分析 Cd、Pb、As 等。

7.3.4.2 产品质量要求

产品应在空气中保持相对稳定，不易被快速氧化。干燥、致密的晶体形态有助于提高稳定性。

优质产品中 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的含量应尽可能高，XRD 图谱应显示清晰的蓝铁矿特征峰，无明显的杂相。

纯蓝铁矿含 P_2O_5 约 28.3%，商业产品应保证 $\text{P}_2\text{O}_5 > 20\%$ 。

蓝铁矿中磷为枸溶性，即在弱酸（如土壤中的根际酸或中性柠檬酸铵溶液）中可缓慢释放，是一种优秀的缓释磷肥。

产品中 Fe^{2+} 的比例应占绝对优势，保证结晶过程是在良好的还原条件下完成。

产品中重金属含量必须低于最严格的肥料标准限值，特别是 Cd、Hg、Pb 等。

7.4 镧系材料吸附

7.4.1 原理

镧系材料吸附法的原理是基于配体交换和表面络合沉淀的化学吸附过程。

配体交换：吸附剂材料（如 $\text{La}(\text{OH})_3$ ）表面的羟基集团是活性位点。当含磷水流经时，水中的磷酸根离子会与这些羟基发生交换，通过形成稳定的内层络合物而牢固地结合在吸附剂表面。

表面沉淀：随着吸附的进行，吸附剂表面的镧离子与磷酸根离子达到很高的局部浓度，会生成不溶性的磷酸镧沉淀，其反应可简化为：



形成的磷酸镧是磷镧石，一种极其稳定的矿物。镧离子与磷酸根的结合能力远强于其他常见阴离子（如硫酸根、氯离子），因此即使在复杂的污水基质中，也能高效、选择性地捕获磷。这是一个纯粹的物理化学过程，不受温度、生物活性等环境因素的显著影响，运行稳定。能够将出水的总磷浓度稳定处

理至 $< 0.1 \text{ mg/L}$ 甚至更低，满足最严格的排放标准。

7.4.2 关键影响因素

7.4.2.1 pH 值

pH 是影响吸附容量和机理的关键因素。最佳范围通常为 5.0 - 7.0（弱酸性至中性）。在过低的 pH 下， H^+ 会与 PO_4^{3-} 结合生成 H_2PO_4^- ，其与 La^{3+} 的结合能力较弱；在过高的 pH 下， La^{3+} 易水解生成 $\text{La}(\text{OH})_3$ ，减少了可用于吸附的 La^{3+} ，并且 OH^- 会与 PO_4^{3-} 竞争吸附位点。

7.4.2.2 空床接触时间

指水流与吸附剂填料的接触时间。在固定床吸附柱中，EBCT 通常设计为 5-30 分钟。足够的 EBCT 确保了磷酸根离子有充分的时间扩散到吸附剂孔隙内部并与活性位点接触。

7.4.2.3 吸附剂类型与粒径

包括镧负载型吸附剂（如镧负载在沸石、粘土、树脂、活性氧化铝等多孔载体上）和镧系复合材料（如 $\text{La}(\text{OH})_3$ 与磁性材料复合）。较小的粒径提供更大的比表面积和更短的扩散路径，但会导致床层压降增大。需要平衡吸附动力学和运行能耗。

7.4.2.4 进水磷浓度

吸附法特别适用于处理低至中浓度的含磷水，例如二级出水、景观水、再生水等。对于高浓度磷，吸附剂会快速饱和，再生频繁，经济性下降。

7.4.2.5 竞争性阴离子

尽管选择性高，但极高浓度的硫酸根、碳酸根、腐殖酸等仍会与磷酸根发生竞争，占据部分吸附位点，导致吸附容量有一定程度的下降。

7.4.3 典型工艺流程

镧系吸附法磷回收的典型流程是一个吸附-再生-回收的循环过程。

7.4.3.1 预处理

进水（通常是生物处理后的二沉池出水）应经过过滤（如砂滤、膜滤），去除悬浮固体，防止其堵塞吸附床层。

7.4.3.2 吸附单元

核心是固定床吸附柱或流化床反应器。最常用的是多柱并联系统，可以实现连续运行。含磷水从柱体底部或顶部进入，流经镧系吸附剂填料层。磷被选择性吸附，低磷浓度的出水从另一端排出。通过在线磷监测仪或计算通过水量来监控吸附柱的穿透点。当出水磷浓度超过设定限值时，该柱停止进水，进入再生阶段。

7.4.3.3 再生单元

再生剂通常使用强碱溶液，因为 OH^- 可以取代吸附的 PO_4^{3-} ，使磷酸根以可溶性盐的形式解吸下来，同时使吸附剂恢复为氢氧化物形态，最常用 2-5% 的氢氧化钠溶液。

再生步骤主要包括反洗、再生和清洗。反洗主要为用水反向冲洗吸附床以去除截留的悬浮物。再生主要将 NaOH 再生剂泵入吸附柱，循环一段时间，将高浓度磷酸根洗脱出来，得到富磷再生液。清洗主要用清水冲洗吸附柱，去除残留碱液，直至出水 pH 接近中性，冲洗水返回污水处理系统前端。

7.4.3.4 磷回收单元

该单元主要得到富磷再生液（主要成分为可溶性的磷酸钠，pH 很高），是回收磷的理想原料。

回收方法主要为向此再生液中投加钙盐或镁源。如投加钙盐，宜加入氯化钙，在高 pH 下生成羟基磷灰石沉淀。如投加镁源宜加入氯化镁，并将 pH 调节至 8.5-9.0，可生成鸟粪石沉淀。通过沉淀和固液分离，即可获得高纯度的磷回收产品。

7.4.4 磷回收产物检测及质量要求

7.4.4.1 产物检测方法

物相鉴定应用 X 射线衍射，用于确认沉淀产物是羟基磷灰石还是鸟粪石，并评估其结晶度和纯度。

元素分析应用 X 射线荧光光谱，用于分析 P、Ca、Mg、N 以及杂质元素含量。

营养成分主要用化学法测定有效 P_2O_5 含量（对于鸟粪石还需测 N 含量）。

重金属与污染物主要用 ICP-MS 精确分析 Cd、Hg、Pb、Ni、Cr 等，因为镧系吸附剂本身可能存在浸出风险。

同时，应对最终磷回收产品进行镧浸出实验，确保产品在使用时，结合的镧不会大量释放，满足环境安全标准。

7.4.4.2 质量要求

此工艺最终回收产物是通过再生液沉淀得到的磷酸钙或鸟粪石，由于再生液较为纯净，所得磷酸钙或鸟粪石产品的含量应达 90% 以上。

如产物为磷酸钙，产品中 P_2O_5 含量应 $\geq 30\%$ ；如为鸟粪石，则要求 $P_2O_5 \geq 25\%$ ， $N \geq 5\%$ 。

吸附过程主要从清洁的二级出水中捕获磷，避开了污泥中富集的重金属，因此产品中重金属含量极低，远优于各类肥料标准，可作为高端缓释肥或化工原料。

产品中镧含量及其浸出浓度必须低于相关环境安全标准，确保无二次污染风险。

7.5 好氧颗粒污泥磷回收

7.5.1 原理

好氧颗粒污泥是一种在好氧条件下通过自凝聚形成的、具有规则密实结构的微生物聚集体。其独特的结构为实现高效的生物除磷和磷回收提供了天然优势。好氧颗粒污泥磷回收的核心原理，与传统的强化生物除磷（EBPR）相同，都依赖于聚磷菌（PAOs）的代谢活动。但其独特的颗粒状结构和内在的溶解氧梯度，使得这一过程更加高效和可控。好氧颗粒污泥本身是一个磷的浓缩器，而不是最终的产品生成器。

7.5.1.1 厌氧区（颗粒内部）

好氧颗粒污泥在反应器中处于流动状态，整个反应器周期内会经历相当于“厌氧”的阶段（如下流或混合阶段）。此时，颗粒外部的有氧区消耗殆尽，氧气无法渗透到颗粒内部形成厌氧环境。聚磷菌（PAOs）在厌氧条件下，吸收进水中的挥发性脂肪酸（VFAs）作为碳源，并将其以聚羟基烷酸酯（PHA）的形式储存在体内。这个过程所需的能量来自于将其细胞内储存的聚磷酸盐（Poly-P）水解，并将正磷酸盐（ PO_4^{3-} ）释放到水中。

7.5.1.2 好氧区（颗粒外部）

当反应器进入曝气阶段，颗粒污泥外部形成好氧环境。聚磷菌（PAOs）利用体内储存的 PHA 作为能源和碳源，大量地从水中吸收正磷酸盐（ PO_4^{3-} ），并将其以聚磷酸盐（Poly-P）的形式超量储存在体内，这个量远远超过其在厌氧期释放的量。至此，磷从水中转移到了聚磷菌的体内，也就是固相的污泥颗粒中。

磷回收的关键在于排泥。通过定期排出部分富含聚磷菌（即富含磷）的剩余好氧颗粒污泥，并将这些污泥进行处理，即可实现磷的浓缩与回收。这与传统活性污泥法的排泥逻辑一致，但好氧颗粒污泥的含磷量更高，回收效率更优。

7.5.2 关键影响因素

7.5.2.1 有机物来源与负荷

挥发性脂肪酸（VFAs）是聚磷菌在厌氧阶段必需的“食粮”，应确保进水中有足够的 VFAs（或易于转化为 VFAs 的 BOD），必要时宜额外投加乙酸钠等碳源。

7.5.2.2 循环周期与时间分配

好氧颗粒污泥通常在序批式反应器（SBR）中运行。一个典型的周期包括：进水、厌氧/混合、好

氧曝气、沉淀、排水。厌氧时间必须足够长，以确保 VFAs 被充分吸收和磷的充分释放；好氧时间必须足够长，以确保磷的充分吸收。

7.5.2.3 沉降时间

这是好氧颗粒污泥工艺的核心选择压。极短的沉降时间（如 2-5 分钟）确保了只有沉降速度极快的密实颗粒能够保留在系统中，而沉降性能差的絮状污泥则被洗出。

7.5.2.4 底物浓度梯度

颗粒污泥从外到内形成了氧梯度（好氧、缺氧、厌氧）和底物梯度。这为聚磷菌、硝化菌和反硝化菌在单一颗粒内共存提供了可能，实现了同步硝化反硝化。控制进水方式和搅拌强度可以优化这些梯度。

7.5.2.5 污泥龄（SRT）

需要足够长的 SRT 来富集生长缓慢的聚磷菌和硝化菌。好氧颗粒污泥工艺天然具有很长的 SRT，这是其优势之一。

7.5.3 典型工艺流程

7.5.3.1 主处理流程

好氧颗粒污泥 SBR 系统的运行周期应包含混合、曝气、沉淀、排水和排泥过程。

进水/厌氧混合阶段，污水进入，在无曝气条件下搅拌，颗粒内部形成厌氧环境，PAOs 释磷；好氧曝气阶段，PAOs 过量吸磷，同时进行有机物的氧化和硝化反应；沉淀阶段停止曝气和搅拌，颗粒污泥在极短时间内（几分钟）快速沉降；排水阶段主要排出清澈的上清液作为处理出水；排泥阶段应定期从反应器底部排出富含磷的剩余好氧颗粒污泥。

7.5.3.2 侧流磷回收流程

污泥直接利用时，宜采用剩余颗粒污泥 → 脱水 → 颗粒污泥肥料（直接土地利用）的流程。

高级磷回收时应包含厌氧消化、固液分离、沉淀等过程。其中，厌氧消化阶段剩余颗粒污泥进入厌氧消化池，细胞裂解，磷大量释放到液相；固液分离阶段应将消化后的污泥进行脱水，得到富磷消化液和消化污泥；化学沉淀主要对富磷消化液投加镁源/钙源，在结晶反应器中生成鸟粪石或磷酸钙。最后，对结晶产物进行分离、脱水、干燥，得到高纯度磷肥产品。

7.5.4 磷回收产物检测及质量要求

最终的磷回收产物质量取决于侧流化学沉淀工艺的选择（鸟粪石或磷酸钙）。

从脱水污泥（直接利用）的角度，总磷含量应用化学分析法测定，有机质含量应用灼烧减量法测定，重金属应用 ICP-MS 法检测；应同步检测粪大肠菌群等；稳定性检测应用于评估其是否易腐化、发臭。作为土壤改良剂或低品位肥料，产品应满足农用污泥污染物控制标准（如中国的 GB 24188-2009）中对重金属含量的限值要求。

从化学沉淀产物（鸟粪石/磷酸钙）的角度，物相纯度应用 XRD 鉴定，营养含量应确保 P_2O_5 含量 > 25-30%。重金属限量应满足最严格的肥料标准，确保 Cd、Hg 等含量极低。由于好氧颗粒污泥系统产生的污泥更浓缩，且其食物链较长（存在捕食性细菌），可能减少重金属的生物富集，因此由此得到的化学磷回收产品品质可能更高。

8 分散生活污水碳氮磷资源回收技术

8.1 黑灰分离时黑水碳氮磷同步资源化回收技术

8.1.1 适用条件

适用于已实现黑灰分离、农户居住相对独立、具备就地施肥条件的村庄。

黑水以厕所粪污为主，含有较高浓度的有机碳、氮和磷，具有较好的资源化利用潜力。

8.1.2 工艺流程

黑水宜采用“强化化粪池 + 高效水解菌剂 + 生物填料”组合工艺。

强化化粪池应设置三至四格结构，第一格和第三格宜投加高效水解菌剂，第一至第三格宜填充生物填料，以促进粪污和有机物的水解，提高碳源释放和氮磷保留效率。

所用菌剂应具备高有机物降解活性和环境适应性，不应含重金属及其他有害成分。

黑水经无害化处理后，应进入调蓄设施贮存，上清液可作为液态有机肥就地施用于农田、菜园或果园，实现碳氮磷的循环利用。

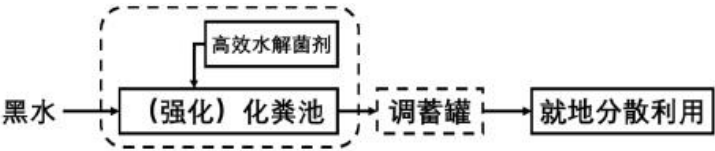


图 6 黑水碳氮磷同步资源化回收工艺流程图

8.1.3 技术要点

强化化粪池容积宜根据服务人口和污水量确定，水力停留时间宜为 10~15 d；

高效水解菌剂投加量宜为每立方米黑水 0.1~0.3 L；

生物填料宜选用比表面积大、化学稳定性高的材料，可定期反冲或更换以保持通水性；

液态有机肥贮存设施应加盖密封，防止雨水进入及臭气外逸；

处理后上清液应符合《农田灌溉水质标准》（GB 5084）或地方相应标准。

8.2 黑灰分离时灰水氮磷资源化回收技术

8.2.1 适用条件

适用于已实现黑灰分离、具备灌溉或土地消纳条件的村庄。

灰水主要来源于厨房、浴室和洗涤用水，含有一定量的可溶性氮、磷及有机物。

8.2.2 工艺流程

厨房废水应首先经隔油池去除浮油。

灰水经厌氧生物膜池处理后，可保留部分氮磷营养盐，用于农田或园区灌溉。

当无消纳场地或无灌溉需求时，灰水经厌氧生物膜池后应进入灰水净化槽，利用炭基吸附材料富集氮磷资源，尾水经处理达标后排放。

吸附剂吸附饱和后可经干化处理作为土壤改良剂回田利用。



图 7 灰水氮磷资源化回收工艺流程图

8.2.3 技术要点

隔油池容积应按每日厨房废水量的 1.0~1.5 倍设置；

厌氧生物膜池水力停留时间宜为 8~12 h；

炭基吸附材料宜选用比表面积大、阳离子交换容量高的材料（如生物炭、活性炭复合颗粒）；

吸附剂饱和后应更换或再生，不得长期使用造成堵塞；

尾水应满足《城镇污水再生利用 农田灌溉水质》（GB/T 31962）或地方标准要求。

8.3 混合污水的氮磷资源化回收技术

8.3.1 适用条件

适用于未实现黑灰分离、农户居住密集或排水合流的村庄。

混合污水中含油脂、悬浮物及一定量有机氮、磷，应采取除油、厌氧与吸附联合工艺实现氮磷回收。

8.3.2 工艺流程

厨房水应经隔油池预处理后进入混合污水系统。

混合污水宜采用“厌氧生物膜池 + 除臭滤罐”组合工艺，以保留氮磷营养盐并削减异味。

具备灌溉需求时，经除臭处理后可就地回用。

当无消纳场地或无灌溉需求时，混合污水经厌氧生物膜池和除臭滤罐后，应进一步进入灰水净化槽或生物滴滤池，利用炭基吸附材料富集氮磷资源，尾水经净化后达标排放。

吸附饱和的炭基材料经稳定化处理后可作为土壤改良剂回田。

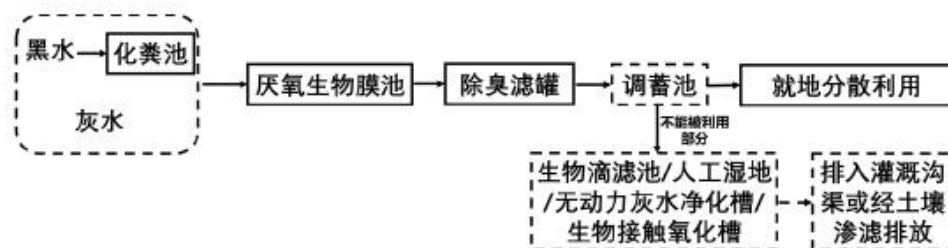


图8 混合污水的氮磷资源化工艺流程图

8.3.3 技术要点

厌氧生物膜池与除臭滤罐组合运行时，应保持水力停留时间 8~12 h；

除臭滤罐填料宜采用多孔炭基材料或天然沸石；

灰水净化槽或滴滤池中炭基吸附剂更换周期宜为 3~6 个月；

尾水排放水质应满足《城镇污水再生利用 景观环境用水水质》（GB/T 18921）或地方标准；

系统应定期维护和监测，防止因吸附饱和或堵塞导致出水水质波动。