

邢超, 裘董超, 林梓希, 等. 结晶法去除与回收废水中磷的研究进展[J]. 净水技术, 2022, 41(3):20-25, 45.

XING C, QIU D C, LIN Z X, et al. Research progress of phosphorus removal and recovery from wastewater by crystallization methods [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(3):20-25, 45.



扫我试试?

结晶法去除与回收废水中磷的研究进展

邢超, 裘董超, 林梓希, 史静*

(中国药科大学工学院, 江苏南京 211198)

摘要 水体中过量的磷会造成水体富营养化, 而同时磷也是一种不可再生资源。从废水中回收磷不仅可以减少水体污染, 还可以实现磷资源的回收。结晶法的反应条件温和、操作简便, 具有较好的应用前景。对此, 文章深入分析了结晶法中体系过饱和度对磷去除回收过程的影响及机制, 探讨了各影响因素对结晶法处理效率及产物性质等的影响, 简析了该法的实际应用实例, 并对该法在磷污染物去除及磷资源循环再利用过程中的优化策略及发展方向进行了展望。

关键词 结晶 磷回收 晶种 成核 产物

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)03-0020-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.03.003

Research Progress of Phosphorus Removal and Recovery from Wastewater by Crystallization Methods

XING Chao, QIU Dongchao, LIN Zixi, SHI Jing*

(School of Engineering, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China)

Abstract Excess phosphorus could cause eutrophication of water, but meanwhile, phosphorus is a kind of non-renewable resource. The recovery of phosphorus from wastewater could not only relieve water pollution but also achieve the recycling of phosphorus resources. Crystallization methods with mild reaction conditions and simple operations have a good foreground in the application. In this regard, this paper analyses the effects of supersaturation on phosphorus removal and recovery in crystallization methods and its mechanisms, and discusses the effects of various influencing factors on treatment efficiency and product property. Additionally, practical applications are analyzed, and the optimization strategy and future research direction of crystallization methods on phosphorus pollutants removal and phosphorus recycling are also prospected.

Keywords crystallization phosphorus recovery crystal seed nucleation product

磷是水环境中的主要污染物之一, 过量的磷会造成水体富营养化, 破坏水体生态系统的平衡, 但磷也是一种储备量有限且不可再生的宝贵资源^[1-3]。

参考目前全球年均磷消耗量, 现有的磷资源预计在数十年内耗尽^[4]。因此, 如果将水体中的磷进行回收, 一方面可以缓解水体污染, 另一方面可以实现磷资源的循环利用, 获得环境和经济的双重效益。

磷去除的方法主要包括吸附法^[5-6]、离子交换法^[7]、生物法^[8-9]、化学沉淀法等, 这些方法虽然可以获得较好的磷去除效果, 但并不能有效回收磷资源。结晶法是一种能够去除且回收磷的方法, 该法反应条件温和、操作简便, 能生成含磷量高、含水量低的磷回收产物, 产物易分离、便于回收, 可被用作化肥、催化剂等, 是一种极具应用前景的磷污染物处理

[收稿日期] 2021-02-22

[基金项目] 中央高校基本科研业务费专项资金(2632019FY02); 国家自然科学基金(21707166); 国家级大学生创新创业训练计划(202110316034Z)

[作者简介] 邢超(1996—), 男, 硕士, 研究方向为药物污染控制与磷资源回收, E-mail: 173105865@qq.com。

[通信作者] 史静, 女, 副教授, 研究方向为药物污染控制与磷资源回收, E-mail: shijing_cpu@163.com。

技术^[10-11]。本文将围绕结晶法去除和回收磷,从结晶过程、影响因素及实际应用等方面进行分析,并对结晶法在磷去除回收过程中的优化策略等提出展望。

1 结晶法除磷定义和种类

结晶法除磷是指在一定过饱和状态下, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 等与磷酸盐发生反应,自发形成晶核或以固相微粒充当晶核,随后晶体持续生长,聚集形成无定型或晶型的磷回收产物,使磷从溶液中分离出来,实现磷的去除与回收^[12-14]。结晶除磷法一般以磷回收产物命名,包括磷酸铵镁(MAP, MgNH_4PO_4)法^[15]、羟基磷酸钙[HAP, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$]法^[16]、蓝铁矿^[vivianite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]法和红磷铁矿(strengite, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)法^[17-18]。

2 结晶过程和过饱和度

结晶包括成核、晶体生长两个阶段^[19-20]。

成核是指晶核的形成,其类型可分为初级成核和二次成核,其中初级成核包括均相成核和非均相成核。均相成核指构晶离子自发形成晶核的过程;非均相成核指当体系中存在非结晶产物的晶种或杂质时,构晶离子借助其表面形成晶核的过程;二次成核则指体系中存在结晶产物时,构晶离子在其表面发生成核的过程。成核过程受体系过饱和度的影响^[20]。如图1所示,当过饱和度处于介稳区时,均相成核过程不能发生,而非均相成核过程可以发生;当过饱和度增大至不稳区时,体系能够发生均相成核。

晶体生长指晶核生长形成结晶产物的过程,也受过饱和度的影响。如图1所示,当过饱和度处于介稳区时,有利于晶体生长,晶核生长成粒径较大的结晶产物;而当过饱和度处于不稳区时,不利于晶体生长,导致大量微小结晶产物(微晶)的形成。

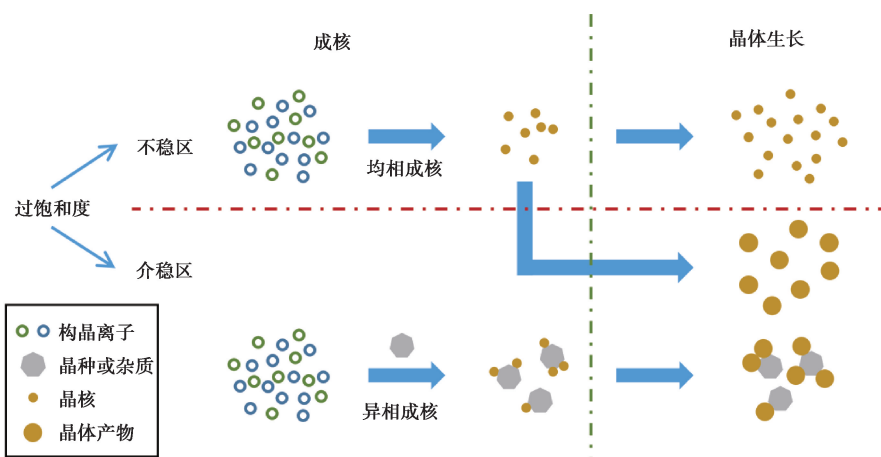


图1 结晶过程示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Crystallization Process

综上,过饱和度会影响磷回收率以及磷回收产物品质。当过饱和度较高时,体系虽然能够自发成核,但不利于晶体生长,会产生大量微晶,由于微晶沉降性较差,不易回收,导致磷回收率较低。而当过饱和度处于介稳区时,体系不能自发形成晶核,但有利于晶体生长,若此时向体系中投加晶种,则最终可形成粒径较大、沉降性能好的磷回收产物,获得较高的磷回收率。

pH、构晶离子浓度、共存离子等是决定溶液过饱和程度的条件,对磷去除和回收效果产生关键影响。此外,在实际操作中,晶种种类和粒径、反应器类型、混合方式等也是影响磷去除和回收的重要

因素。

3 影响因素

3.1 pH

pH是影响结晶体系过饱和度的关键因素之一^[21-23]。体系过饱和度过低,不利于成核过程,去除率和回收率均较低;体系过饱和度过高,产生大量微晶,回收率较低。所以,pH的选择需要综合考虑去除率与回收率两个方面。例如,Shih等^[22]使用MAP法对模拟磷废水进行磷的去除回收,当pH值从8.5升高至9.5,磷的去除率、回收率分别从65.1%、62.7%增长至95.8%、93.2%,且能够获得粒径较大的磷回收产物(约400 μm),但pH值进一

步升高至 10.0 时,磷去除率虽然增长至 97.7%,但回收率却下降至 85.9%,磷回收产物粒径减小且粒径分布变广(集中在 70 μm 与 200 μm 左右),因此,9.5 为该过程的最优 pH 值。

此外,pH 的变化还会改变金属离子的水解程度,从而影响体系过饱和程度。在 Strengite 法中^[24],当体系 pH 值从 5.5 增加至 10.0 时,铁盐水解程度增大,降低了磷酸铁的饱和指数(saturation index, SI),磷去除率也随之减小。因此,选择恰当的 pH 是获得较好的磷去除率及回收率的关键。

3.2 离子摩尔比

构晶离子之间的摩尔比也会影响磷的去除及回收效率、产物性状^[25-27]。在 MAP 法中^[25],当溶液中 Mg:P 摩尔比增加,体系 SI 增大,磷去除率和产物回收率也随之增大;而当 Mg:P 摩尔比继续增大,虽然磷去除率得到了提升,但饱和度过大导致大量微晶生成,降低了产物回收率^[20]。在 Vivianite 和 Strengite 法中,在一定范围内,当 Fe:P 摩尔比增加时,磷的去除率也会随之增加^[28-29]。值得注意的是,铁盐在微碱性环境下发生水解,水解产物通过静电吸引或卷扫等作用发生絮凝过程,能够促进含磷产物的沉降,有助于产物回收;但当铁盐投入量过大,即 Fe:P 摩尔比大幅度增长时,铁盐的絮凝过程会出现再稳定现象,使产物不易沉降,回收难度增大且易造成二次污染。因此,选择适当的摩尔比也是获得良好磷去除回收效率的关键。

3.3 共存离子

体系中存在的非构晶离子,即共存离子,不仅会影响磷的去除回收效率,也会影响磷回收产物的形成过程,还有可能导致产物中杂质的增加,降低产物纯度。常见的共存离子有 F^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 等。在 MAP 法中, F^- 会阻碍晶体的成核及生长过程,减少晶体粒径和产量^[25]; SO_4^{2-} 会导致结晶诱导时间的延长,导致结晶产量降低,磷去除和回收效率下降^[25];有机酸(如柠檬酸、乙酸等)会与 HPO_4^{2-} 竞争 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子,从而抑制磷的去除与回收过程^[26]; Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 等离子和悬浮颗粒的缔合物可以与产物晶格相结合,或吸附在晶体表面,从而降低产物纯度^[20]。

3.4 晶种类型

晶种的引入能够缩短结晶过程的诱导期、降低

结晶产物形成的活化能壁垒,使体系成核速率显著提高^[30-32]。理想晶种的特点包括对体系表现惰性、与产物互为同构体,此外还需要具有较大的比表面积,可为晶体的生长提供充足的空间,以获得粒径较大的磷回收产物。

晶种常分为天然晶种与合成晶种。天然晶种储量丰富、毒性低,常见的有方解石(CaCO_3)、石英砂(SiO_2)、鸟粪石(MgNH_4PO_4)、白云石 [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] 等。与无晶种体系相比,鸟粪石充当 MAP 法晶种时,产物成核速率提高了 20.86%^[33]。在 HAP 法中投加氧化钙作晶种时,磷去除效率可达 95.82%^[34]。但由于天然晶种中含有较多杂质(重金属离子等),杂质可与产物发生共沉淀,降低了产物纯度。合成晶种具有良好的表面性质且成分单一,不易引入杂质,但其制备成本较高。此外,部分工业生成过程中的副产物或废料经过简单加工后也具有良好的表面性能,可以充当晶种。例如,在 HAP 法中利用建筑工业废渣充当晶种,处理得到可用作肥料的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[35]。在 HAP 法处理猪场废水和浓缩污泥上清液时,以转炉渣为晶种,磷去除率分别可达到 95.36% 和 96.54%^[36]。

3.5 反应器

结晶除磷的反应器类型包括搅拌式反应器(stirred tank reactor, STR)、流化床式反应器(fluidized bed reactor, FBR)^[37-38]等。STR 操作相对简便,体系混合强度高、晶体生长速率大、处理效果好、耗时较短。但当 STR 体系混合强度过高时,已生成的晶体产物易破碎形成微晶,导致磷回收率降低。在 FBR 中,能够实现大小晶粒共存以及晶体的分级悬浮,且处理过程不易产生污泥,得到易收集、纯度高的磷回收产物。Priambodo 等^[39]在 FBR 中利用结晶法去除回收磷,当 pH 值 > 2.7、Fe:P 摩尔比 = 1.2 时,磷去除率和回收率分别可达 98.5% 和 86.0%。

3.6 混合方式及混合参数

在结晶法除磷过程中需要适宜的混合方式和混合强度,确保晶种与构晶离子充分接触,促进反应的进行。常见的混合方式有机械搅拌、泵循环和流体搅拌。在机械搅拌中,随着搅拌速率的增加,磷回收率通常先升高后下降。适当的搅拌速率增加了晶种与构晶离子的接触,有助于产物形成,但过大的搅拌强度容易使已形成的产物破碎成微晶。此外,搅拌

速率的高低还会影响产物的形貌特征。未搅拌时产物呈片状,随着搅拌速率的增加,晶体逐渐呈颗粒状且粒径逐渐减小、粒径分布变广。泵循环能够使粒径较小的产物在反应器内进行再循环、再生长,促进小粒径产物生长,获得粒径较大的产物,缓解因均相成核生成大量微晶而造成低回收率的问题。流体搅拌常见的形式是曝气,曝气不仅可以提供一定的混合强度^[40-41],还能使溶液中的 CO_2 脱出,减少体系中的碳酸盐,提供适宜的 pH 条件,从而提高磷回收率、获得粒径较大的产物^[20,42]。

3.7 其他影响因素

除上述所讨论的影响因素,体系温度及磷污染物浓度等也是影响结晶法去除回收磷的重要因素。

体系温度是影响体系过饱和度的决定性因素之一,温度的变化会改变处理体系的过饱和度,进而影响结晶法处理过程中产物成核及晶核生长过程,影响产物的粒径大小。粒径较大的产物易沉降,便于回收。而粒径较小的产物沉降性较差,易随排水流出,导致磷回收效率较低。另外,当温度较低时,处理体系中颗粒之间的碰撞机会减少、产物沉降速度减慢,导致处理时耗延长,处理效率降低。目前,关于温度对结晶法去除回收磷过程影响的研究较少,而较多研究聚焦于温度对过饱和度的影响,例如,Zhang 等^[23]通过 PHREEQC 软件对 Strengite 结晶法体系中温度对过饱和度的影响进行分析,结果表明:体系 pH 值=6 和 9 时,体系过饱和度随温度升高而降低,导致晶核的生成受到抑制;而当体系 pH 值=4 时,体系过饱和度随温度变化并不明显,这可能是由于此条件下体系中 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 等构晶离子的离子活度随温度变化不大所致。

磷污染物浓度的变化也会影响体系的过饱和度和,磷浓度越高,体系过饱和度越大。过高的磷浓度会导致晶核生长过程受到抑制,生成大量微晶产物,影响磷的回收效果。Zhang 等^[23]的研究结果表明,在同一构晶离子摩尔比条件下,增大磷污染物浓度能够提高体系过饱和度。因而,考虑提高待处理液磷浓度的同时,还要关注高磷浓度造成的高过饱和度对磷回收过程的不利影响。

4 实际应用

表 1 汇总了一些除磷结晶法的试验和应用结

果,提供了相关参数,包括磷污染物的来源、初始磷浓度、磷回收剂种类、体系 pH、离子摩尔比、反应时间、品种、混合方式、反应器、温度,对应地列出上述条件下磷去除效率及产物性状。

一些学者研究了除磷结晶法的实际应用效果及长期稳定性,为该法推广应用奠定了基础。其中,Song 等^[37]在北京郊区的一个大型养猪场进行了 MAP 结晶法对实际猪场废水中磷的去除回收试验,该试验结果表明:当体系曝气时间从 4 h 减少至 1 h 后,磷去除过程未受显著影响,且在低温条件下($<10\text{ }^\circ\text{C}$)体系的磷去除率均稳定在 85%~90%;在连续流反应器中采用 MAP 法,产物具有较高几率随排水流出,故磷的处理效果略低于序批式反应器,且 9 h 的水力停留时间能够保证较好的磷去除率;序批式反应器中 44.9% 的磷以及连续流反应器中 42.1% 的磷污染物以鸟粪石晶体的形式回收,回收产物的平均粒径约为 3.4 mm,且该过程中采用曝气作用吹脱 CO_2 代替投加化学药剂调节体系 pH,降低了体系运行成本。这进一步凸显结晶法在磷去除尤其是磷回收过程中的优势,不仅可以满足含磷废水的排放指标,还能回收有经济价值的磷回收产物。另外,Suzukid 等^[41-42]采用 MAP 法处理含磷猪场废水,从 1 m^3 猪场废水中能够回收 171 g 鸟粪石产物,其纯度高达 95%;且在为期 4 年的应用中效果稳定,没有观察到明显的季节效应。此外,分别采用 MgCl_2 、 MgSO_4 、 MgO 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 充当镁源,磷去除率基本可以保持在 91.29%~94.12%^[43],拓宽了该方法的磷回收剂来源。Duan 等^[36]在利用 HAP 法处理含磷猪粪水和含磷浓缩污泥上清液的过程中发现,当 pH 值为 9.5,利用 0.17 g 转炉钢渣充当晶种,且 $\text{Ca}:\text{P}$ 摩尔比为 2.0 时,磷去除率分别可达 95.36% 和 96.54%。Fytianos 等^[24]利用 Strengite 法处理污水处理厂的含磷废水,磷去除率可达为 95% 左右。由此可见,采用结晶法进行磷回收的实际处理效果稳定,可被推广应用于实际含磷废水的处理中,为磷污染的去除和磷资源循环利用提供新的思路和方法。

5 结语与展望

结晶法能够同时实现磷的高效去除与回收,可应用于实际的水处理工艺过程中。为了进一步优化

表 1 结晶法在磷去除与回收中的应用
Tab. 1 Application of Crystallization Methods for Phosphorus Removal and Recovery

方法	磷初始质量 浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	磷回收剂	pH 值	离子摩尔比	反应 时间/h	晶种	混合 方式	磷去 除率	产物性状	参考 文献
MAP	300.0	NH_4Cl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8.5~10.0	$\text{Mg}:\text{N}:\text{P}=1.3:4.0:1.0$	1.7	鸟粪石	泵循环	62.7%~97.7%	管状颗粒晶体,平均粒径为 1.0 mm,长为 150.0 μm ,宽为 50.0 μm	[22]
MAP	71.7	MgSO_4	8.5	$\text{Mg}:\text{P}=1.5:1.0$	9.6	无	泵循环	94.1%	近球形(粒径为 1.3~2.5 nm)	[43]
MAP	775.0	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11.5	$\text{Mg}:\text{K}:\text{P}=1.6:1.0:1.6$	4.0	无	磁力搅拌	97.6%	表面光滑的矩形晶体	[30]
MAP	391.8	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.0	$\text{Mg}:\text{N}:\text{P}=1.5:1.0:1.0$	0.5	无	磁力搅拌	95.0%	—	[27]
MAP	55.4	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.0	$\text{Mg}:\text{P}=1.6:1.0$	24.0	无	磁力搅拌	96.0%	—	[21]
MAP	138.0	MgCl_2	8.0	—	24.0	无	曝气	79.0%	—	[41]
MAP	78.0	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	7.7	$\text{Mg}:\text{P}=1.3:1.0$	120.0	鸟粪石	曝气	94.0%	梯形形状的晶体	[40]
HAP	23.1	CaCl_2	7.6	$\text{Ca}:\text{P}=2.5:1.0$	0.5	方解石	曝气	95.8%	晶体(236.0~271.0 nm)附着在晶种表面	[34]
HAP	10.0	多孔水合物硅酸钙(PCSH)	9.0	—	0.3	PCSH	机械搅拌	91.5%	晶体覆盖在晶种表面	[44]
HAP	392.0	无定形硅酸盐水合物(A-CSHs)	7.5	$\text{Ca}:\text{P}=3.0:1.0$	0.3	无	机械搅拌	87.0%	—	[45]
HAP	44.8	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.5	$\text{Ca}:\text{P}=2.0:1.0$	3.0	炉渣	机械搅拌	95.4%	晶种表面覆盖一层纤维状网络	[36]
Strengite	5.0~300.0	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.0~7.0	$\text{Fe}:\text{P}=(1.5:1.0) \sim (2.5:1.0)$	0.3	无	磁力搅拌	92.0%~98.0%	不定型、粗糙的球状晶体	[23]
Vivianite	4.5~5.0	FeCl_2	7.0	$\text{Fe}:\text{P}=2.7:1.0$	0.8	无	泵循环	99.0%	—	[28]
Vivianite	150.0	$\text{FeSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2	6.0	$\text{Fe}:\text{P}=1.2:1.0$	—	FePO_4	泵循环	98.5%	近球形(1.5~2.0 nm)	[39]

注:—表示未检测

其回收效果,研究者们一方面关注于结晶微观过程及机理,以获得优异的去除率、回收率以及理想的结晶产物;另一方面致力于寻找经济易得的原料、改进操作参数和反应器构造,以降低回收成本。对于结晶除磷的未来发展,一方面需要结合实际,研究和发展新型的磷回收技术,如 Vivianite 法和 Strengite 法;另一方面,还应当关注磷回收产物的后处理过程以及回收产物实际环境效益和经济效益。例如,后处理过程中如何对产物进行进一步的纯化,后处理过程中是否会产生较大的能耗,产物是否环境友好,如何拓宽其产物的应用范围等。

参考文献

- [1] GNILBERT N. The disappearing nutrient[J]. Nature, 2009, 461(7267): 716-718.
- [2] 贺周初. 我国磷资源开发利用现状与发展方向探讨[J]. 矿冶工程, 2012, 32(6): 128-131.
- [3] MAYER B K, BAKER L A, BOYER T H, et al. Total value of phosphorus recovery[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(13): 6606-6620.
- [4] LI B, BOLARKINA I, YOUNG B, et al. Prediction of future phosphate rock: A demand based model[J]. Journal of Environmental Informatics, 2018, 31(1): 41-53.
- [5] 唐朝春, 陈惠民, 刘名, 等. 利用吸附法除磷研究进展[J]. 工业水处理, 2015, 35(7): 1-4.

- [6] 郑俊, 马露露, 刘宝河. 多孔硅酸钙滤料吸附床除磷试验研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(8): 28-32.
- [7] CHOI J W, LEE S Y, PARK K Y, et al. Investigation of phosphorous removal from wastewater through ion exchange of mesostructure based on inorganic material[J]. Desalination, 2011, 266(1-3): 281-285. DOI: 10.1016/j.desal.2010.08.015.
- [8] 郎龙麒, 万俊锋, 王杰, 等. 生物除磷技术在水处理中的应用和研究进展[J]. 水处理技术, 2013, 39(12): 11-15.
- [9] 孙雪, 朱为静, 王亮, 等. 强化生物除磷系统主要微生物及其代谢机理研究进展[J]. 应用生态学报, 2014, 25(3): 892-902.
- [10] LIU Y H, KWAG J H, KIM J H, et al. Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater[J]. Desalination, 2011, 277(1-3): 364-369. DOI: 10.1016/j.desal.2011.04.056.
- [11] AGRAWAL S, GUEST J S, CUSICK R D. Elucidating the impacts of initial supersaturation and seed crystal loading on struvite precipitation kinetics, fines production, and crystal growth[J]. Water Research, 2018, 132: 252-259. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.002.
- [12] GUO Y, LI Y Y. Hydroxyapatite crystallization-based phosphorus recovery coupling with the nitrogen removal through partial nitrification/anammox in a single reactor[J]. Water Research, 2020, 187: 116444. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116444.
- [13] LIU J Q, CHENG X, QI X, et al. Recovery of phosphate from aqueous solutions via vivianite crystallization: Thermodynamics and influence of pH[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349: 37-46. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.064.
- [14] DOYLE J D, PARSONS S A. Struvite formation, control and recovery[J]. Water Research, 2002, 36(16): 3925-3940.
- [15] CORRE K S L, VALSAMI-JONES E B, HOBBS P C, et al. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009, 39(6): 433-477.
- [16] VASENKO L, QU H Y. Influence of humic substances on the solubility and crystallization behavior of calcium phosphates during crystallization from digester supernatant[J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2018, 44: 1681-1686. DOI: 10.1016/B978-0-444-64241-7.50275-5.
- [17] WILFERT P, KUMAR P S, KORVING L, et al. The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: A review[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(16): 9400-9414.
- [18] WILFERT P, DUGULAN A I, GOUBITZ K, et al. Vivianite as the main phosphate mineral in digested sewage sludge and its role for phosphate recovery[J]. Water Research, 2018, 144: 312-321. DOI: 10.1016/j.watres.2018.07.020.
- [19] XUE J, LIU C, LUO M, et al. Secondary nucleation and growth kinetics of aluminum hydroxide crystallization from potassium aluminate solution[J]. Journal of Crystal Growth, 2019, 507: 232-240. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.11.027.
- [20] MEHTA C M, BATSTONE D J. Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization[J]. Water Research, 2013, 47(8): 2890-2900.
- [21] NELSON N O, MIKKLSEN R L, HESTERBERG D L. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: Effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant[J]. Bioresource Technology, 2003, 89(3): 229-236.
- [22] SHIH Y J, ABARCA R R M, LUNA D, et al. Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions[J]. Chemosphere, 2017, 173: 466-473. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.088.
- [23] ZHANG T, DING L, REN H, et al. Thermodynamic modeling of ferric phosphate precipitation for phosphorus removal and recovery from wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1-3): 444-450. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.049.
- [24] FYTIANOS K, VOUDRIAS E, RAIKOS N. Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron[J]. Environmental Pollution, 1998(1): 123-130.
- [25] WARMADEWANTHI, LIU J C. Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 64(3): 368-373.
- [26] SONG Y H, DAI Y R, HU Q, et al. Effects of three kinds of organic acids on phosphorus recovery by magnesium ammonium phosphate (MAP) crystallization from synthetic swine wastewater[J]. Chemosphere, 2014, 101: 41-48. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.019.
- [27] UYSAL A, YILMAZEL Y D, DEMIRER G N. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1-3): 248-254. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.004.
- [28] LI T, WANG H J, DONG W Y, et al. Performance of an anoxic reactor proposed before BAF: Effect of ferrous sulfate on enhancing denitrification during simultaneous phosphorous removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 248: 41-48. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.033.
- [29] MATYNIA A, KORALEWSKA J, WIERZBOWASKA B, et al. The influence of process parameters on struvite continuous crystallization kinetics[J]. Chemical Engineering Communications, 2006(2): 160-176.
- [30] HUANG H M, ZHANG D D, WANG W J, et al. Alleviating Na^+ effect on phosphate and potassium recovery from synthetic urine by K-struvite crystallization using different magnesium sources[J]. Science of the Total Environment, 2019, 655: 211-219. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.259.

(下转第45页)

- art/2020/6/4/art_1201912_44956625.html.
- [18] 李欣红, 史咲岷, 马瑾, 等. 浙江省农田土壤多环芳烃污染及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(7): 1531–1540.
- [19] 陈文轩, 李茜, 王珍, 等. 中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2822–2833.
- [20] 王以森, 周胜利. 浙江省水体富营养化特征及防治对策[J]. 中国环境监测, 2018, 34(6): 170–178.
- [21] 丁楠, 沙晓军, 高颖会, 等. 1961–2010 年浙江省极端降水特征分析[J]. 中国农村水利水电, 2017(2): 104–107.
- [22] 方楠, 黄清瀚, 丁雨鑫, 等. 浙江省近 3a 气象类灾害预警信息特征[J]. 浙江农业科学, 2020, 61(6): 1246–1250.
- [23] HONGYUAN L, LIYING Z, XIAOHE T, et al. Seasonal variation of bacterial community in biological aerated filter for ammonia removal in drinking water treatment [J]. Water Research, 2017, 123: 668 – 677. DOI: 10.1016/j. watres. 2017. 07. 018.
- [24] 朱从谋, 李武艳, 杜莹莹, 等. 浙江省耕地多功能价值时空变化与权衡-协同关系[J]. 农业工程学报, 2020, 36(14): 263–272.
- [25] 陈永明, 王筱俊, 胡璇璇, 等. 浙江省饮用水水源资源建管模式与发展思考[J]. 中国农村水利水电, 2018(4): 61–63.
- [26] 丁亮. 南方地区农村供水管网漏损控制的应用研究[J]. 给水排水, 2018, 44(6): 115–118.
- [27] 陈丽艳. 供水企业智慧水务建设——以邯郸为例[J]. 净水技术, 2020, 39(1): 155–158.
- [28] 陈媛, 伍立志, 徐沛维, 等. 浙江省农村饮用水消毒效果及影响因素研究[J]. 预防医学, 2019, 31(10): 992–997.
- [29] 王浩, 张凯, 王晓爽, 等. 臭氧对陶瓷膜污染的控制及深度处理污水的效果[J]. 中国给水排水, 2019, 35(1): 1–5.
- [30] 蔡佳盛, 叶欣, 叶志隆, 等. 鸟粪石结晶流化床结构优化[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2092–2101.
- [31] MOKONE T P, HILLE R P V, LEWIS A E. Metal sulphides from wastewater: Assessing the impact of supersaturation control strategies[J]. Water Research, 2012, 46(7): 2088–2100.
- [32] 刘旭东, 何欧文, 陈艳红, 等. 骨碳诱导 HAP 结晶除磷的影响因素研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2015, 31(5): 944–951.
- [33] YU R, GENG J, REN H, et al. Struvite pyrolysate recycling combined with dry pyrolysis for ammonium removal from wastewater[J]. Bioresource Technology, 2013(2): 154–159.
- [34] DAI H L, LU X W, PENG Y H, et al. An efficient approach for phosphorus recovery from wastewater using series-coupled air-agitated crystallization reactors[J]. Chemosphere, 2016, 165: 211–220. DOI: 10.1016/j. chemosphere. 2016. 09. 001.
- [35] BERG U, DONNERT D, WEIDLER P G, et al. Phosphorus removal and recovery from wastewater by tobermorite-seeded crystallization of calcium phosphate [J]. Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2006, 53(3): 131–138.
- [36] DUAN J M, CAO Y L, HE B Y. Phosphates recovery through hydroxyapatite crystallization from wastewater using converter slag as a seed crystal [C]. Chengdu: 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2010.
- [37] SONG Y H, QIU G L, YUAN P, et al. Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1–3): 140–149. DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2011. 03. 015.
- [38] 蔡佳盛, 叶欣, 叶志隆, 等. 鸟粪石结晶流化床结构优化[J]. 环境工程学报, 2019, 13(9): 2092–2101.
- [39] PRIAMBODO R, TAN Y L, SHIH Y J, et al. Fluidized-bed crystallization of iron phosphate from solution containing phosphorus[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 80: 247 – 254. DOI: 10.1016/j. jtice. 2017. 07. 004.
- [40] MUNCH E V, BARR K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams [J]. Water Research, 2001, 35(1): 151–159.
- [41] SUZUKI K, TANAKA Y, KURODA K, et al. Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(8): 1573–1578.
- [42] SUZUKI K, TANAKA Y, KURODA K, et al. Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(14): 1544–1550.
- [43] WANG J S, YE X, ZHANG Z J, et al. Selection of cost-effective magnesium sources for fluidized struvite crystallization [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 70(8): 147–156.
- [44] GUAN W, JI F Y, CHEN Q K, et al. Phosphorus recovery using porous calcium silicate hydrate as seed crystal in form of hydroxyapatite [J]. Materials Research Innovations, 2014, 18(1): 43–49.
- [45] OKANO K, MIYAMARU S, KITAO A, et al. Amorphous calcium silicate hydrates and their possible mechanism for recovering phosphate from wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 144: 63–69. DOI: 10.1016/j. seppur. 2015. 01. 043.