

净水技术前沿与热点综述

蒋涛, 田晴, 李方, 等. 污水厂磷的富集原理与工艺及资源化回收新趋势[J]. 净水技术, 2022, 41(7): 7-16, 35.

JIANG T, TIAN Q, LI F, et al. Principle and technology of phosphorus enrichment in WWTP and new trend of resource recovery[J].

Water Purification Technology, 2022, 41(7): 7-16, 35.



扫我试试?

污水厂磷的富集原理与工艺及资源化回收新趋势

蒋涛, 田晴*, 李方, 杨波, 朱艳彬

(东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要 面对磷资源耗竭和水体富营养化双重危机, 磷的去除与回收已成为当前可持续污水处理与资源回用的热点话题。水体中磷的来源与存在形式决定了从污水厂富集并回收磷的可行性与必要性, 磷富集与回收的技术分为生物型与非生物型, 生物富磷与结晶法回收联用是目前污水厂实现磷资源回收的主要途径。文中系统总结了污水厂废水处理工艺中(主流工艺)和污泥处理工艺中(侧流工艺)实施磷回收的技术及特点, 介绍了部分成熟的磷回收工艺; 同时指出磷回收发展的新方向: 高附加值产品的研发(蓝铁矿回收、富磷生物质中含磷聚合物提取)、产业化放大与工程化应用(工艺改进、政策支持)。

关键词 磷回收 磷形态 生物富集 蓝铁矿沉淀 聚合磷提取

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)07-0007-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.07.002

Principle and Technology of Phosphorus Enrichment in WWTP and New Trend of Resource Recovery

JIANG Tao, TIAN Qing*, LI Fang, YANG Bo, ZHU Yanbin

(College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract In the face of dual crisis of phosphorus resource exhaustion and waterbody eutrophication, phosphorus removal and recovery has become highly concerned issues in sustainable wastewater treatment and resource recovery. The source and form of phosphorus determine the feasibility and necessity of its enrichment and recovery from wastewater treatment plant (WWTP). The technology of phosphorus enrichment and recovery can be classified into biological and non-biological methods. Biological phosphorus enrichment combined with crystallization is the main way to finish the recovery of phosphorus in WWTP at present. This paper systematically summarizes the technologies and characteristics of phosphorus recovery from mainstream process in wastewater treatment and from sidestream process in sewage sludge treatment. Some feasible technologies in engineering practices are also demonstrated. This review also sheds light on innovative approaches' application of phosphorus recovery, for one thing, the development of high value-added products, which includes recovery of vivianite precipitation and extraction of phosphorated polymer from phosphorus-enriched biomass. For another, industrial amplification and engineering application, which involves the process enhancement and policy inclination.

Keywords phosphorus recovery phosphorus form biological enrichment vivianite precipitation polymerized phosphorus extraction

[收稿日期] 2021-03-04

[基金项目] 国家自然科学基金(21777024); 国家重点研发计划(2019YFC0408503); 上海市自然科学基金(16ZR1402000)

[作者简介] 蒋涛(1997—), 男, 硕士, 研究方向为污水生物脱氮除磷, E-mail: 2191668@mail.dhu.edu.cn。

[通信作者] 田晴, 女, 副教授, 研究方向为污水生物脱氮除磷, E-mail: tq2004@dhu.edu.cn。

磷作为生命组成的必要元素之一,存在于许多重要的生命分子之中,是细胞膜、动物骨骼和牙齿等物质形成所不可或缺的重要元素,生命体需要大量磷才能快速生长^[1-2]。磷被广泛用于农牧业、食品医药以及工业生产。磷矿石作为磷元素的主要来源,被认为是一种不可再生资源,而高品质易于开采的磷矿储量有限,预计将会在百年内耗尽^[3],磷危机愈发威胁到全球粮食生产的可持续性。

另一方面,磷在社会循环中的利用率较低,农业生产中只有约16%的磷最终进入食物之中,其余随土壤流失进入水体中。人体通过食物摄取的磷超过自身的营养需求,一般会通过尿液和粪便排出^[4]。因此,伴随磷资源危机的是自然水体中磷浓度超标,而磷作为水生生物的限制性营养元素,湖泊和水库中总磷(TP)平均质量浓度超过10 μg/L就有发生富营养化的风险^[5]。现今,过量磷排放最终导致河流、湖泊和海洋等富营养化,暴发水华和赤潮等水体污染^[6-7]。我国太湖、滇池以及西南地区的部分湖泊和水库都面临着类似环境问题^[8-9]。

磷在自然界的循环主要是从陆地迁移至海洋,再通过海洋底部微生物作用以及洋流的抬升重新回到陆地。然而,由于含磷矿石成岩速度缓慢,这一过程相对于人类的寿命可被认为是磷的单向流失而非循环^[10]。因此,面对磷矿资源耗尽和水体磷污染双重危机,人类采取新的磷采集与使用方式,减缓磷从岩石圈进入海洋的单向流动过程,既能从各种含磷的废弃物中富集并回收磷资源,也能降低磷对水体的污染,完成磷的闭合循环,是一种两全其美的方式^[11]。近些年国内外学者与工程技术人员对磷回收的机理与工程应用进行了大量研究,以“phosphorus recovery”为关键词,在Web of Science®上检索2011年—2020年的文献,发现磷回收的研究涉及领域较广,且论文数量近3年来快速上升(图1),其中主要集中于环境科学、生态学以及工程技术领域,同时也涉及农业、化学、水资源与微生物技术等相关学科。当前磷回收已经成为多学科交叉综合的热点性研究。

1 磷的存在形态与来源

1.1 水体中磷污染的来源

水体中磷的来源包括内源与外源,其中内源磷一般是湖泊、河流沉积物释放的磷;外源磷来自点源

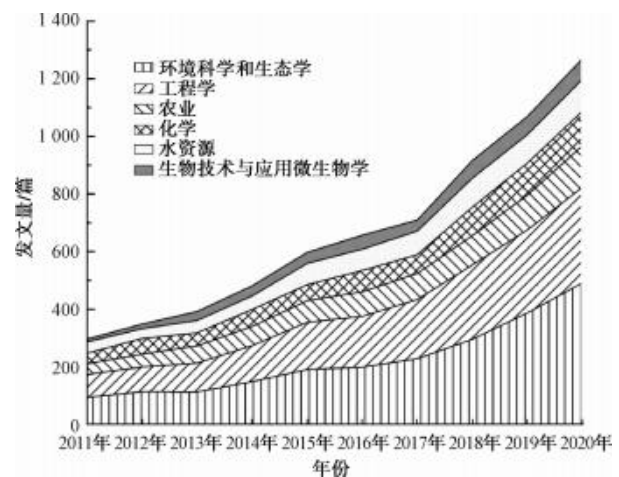


图1 近10年磷回收研究趋势

Fig. 1 Research Trend of Phosphorus Recovery in Recent Ten Years

污染和面源污染^[12]。点源污染主要为:含磷生活污水(人类的排泄物、食物残渣和少部分合成洗涤剂)、养殖废水和工业废水(有机农药、阻燃剂和阻垢剂等)外排、污泥处置中磷的释放等;面源污染中磷来自地表径流与土地侵蚀、农田肥料流失等过程^[13-14]。在面源污染中,湖泊、河流等自然水体中磷的含量较低,农田里磷的流失也较难控制。因此,含磷污染物在点源排放处更易得到治理,当前水体富营养化治理仍以控制点源磷排放为主,也更容易从中富集与回收磷资源。

1.2 污水厂中磷形态的转化

水中磷的存在形态决定了磷富集与回收过程操作的难易程度^[15-16]。图2展示了一种按物理态分类方法,将TP分为颗粒态磷(PP)和可溶性磷(RP),再进一步区分活性磷与非活性磷(NRP)^[15,17]。可溶态活性磷(SRP)是植物和微生物最易吸收的磷源^[18];可溶态有机磷(DOP)主要存在于酯类和核酸中,生物利用度一般低于SRP,但浮游植物和细菌对其具有一定的吸收能力^[19-21]。PP大多以无机或有机的形式存在于细菌或动植物残骸的碎屑中,其中少部分为颗粒态活性磷(PRP)^[22]。新鲜生活污水中TP质量浓度为3~15 mg/L(以P计),聚磷酸盐和有机磷一般在污水管网中和污水处理中转化成正磷酸盐,因此,污水厂中磷元素以RP的形式存在,可生物利用程度较好,适合直接生物富集与转化,最终得到的磷回收产品以PP为主。不过Venkiteshwaran等^[16]发现水体中的NRP往往

是限制出水 TP 达标的因素,确定 NRP 转换 RP 的机制并评估不同转换方式的效率,对未来磷去除率或回收率的提高至关重要。



图2 磷在水体中的形态与污水厂中磷的转化

Fig. 2 Phosphorus Forms in Water Body and Transformation in WWTP

2 磷的富集与提取

磷回收是污水资源化利用的重要方式,从污水厂中回收磷是实现磷的社会循环的一个重要突破口。人类目前的技术水平可以从点源入手,通过不同的技术原理对磷元素进行富集与回收,从而在人为干预下完成磷在人类社会中的有效循环,实现可持续发展。

污水厂可以大规模、集中式处理污水,所以尽管进水磷浓度较低,但相比于养殖场、厕所等小规模且分散的磷回收方式,污水厂仍是最适合开展磷回收的地点。Mayer 等^[6]估算全球每年通过生活污水厂去除大约 300 万 t 的磷元素,若能全部回收利用,可缓解 15%~20% 的磷需求。城市污水中磷的质量浓度通常在 7~10 mg/L,若直接回收磷,不仅代价高、效果差,而且原水中部分有机物会被絮凝去除造成碳源流失。只有在磷质量浓度大于 50 mg/L 时,磷回收在工艺应用和经济成本上才具有可行性,这意味着对生活污水中的磷进行富集浓缩是磷回收再利用的重要步骤^[23-24]。

污水处理中磷元素的富集原理可分为生物富集与非生物富集,其中生物富集包括利用聚磷菌(PAOs)、微藻及其藻菌共生体、吸磷植物等;非生物富集主要为化学沉淀、吸附和结晶。而污水厂回收磷的一般流程是使用常规生物处理工艺富集磷,再通过一系列物理、化学和生物方法提取并回收富磷溶液、污泥或其焚烧灰分中的磷资源。

2.1 非生物富集与提取

2.1.1 磷吸附法

磷吸附法是利用多孔或大比表面积的材料对污水中的磷进行吸附,实现磷的积累,再对材料进行解吸将磷重新释放,从而达到回收磷的目的^[25]。吸附法操作简单、初始成本较低、选择性高,最关键的是污泥产量少,因此,被认为是一种处理低浓度磷酸盐污水的有效方法。

目前,许多研究集中于研发新型磷吸附剂,例如将生物质、固体废弃物等一系列材料制备成低成本、低毒性的吸附剂,以便将吸磷饱和后的吸附剂直接用作农田肥料^[26]。Wang 等^[27]以含铁污泥为原料制备的富铁生物炭对磷最大吸附量为 1.843 mg/g,用其吸附厌氧沼液中的磷酸盐展现出良好的可生物利用性。Agnol 等^[28]从好氧颗粒污泥中回收海藻酸盐(ALE)胞外聚合物,发现 ALE 微珠的吸附除磷效果不仅优于商品海藻酸盐,而且再生和磷回收试验表明其具有作为可生物降解磷源的潜力。此外,相关研究也通过评估各类改性吸附剂的改性方法和性能,揭示其选择性吸附磷酸盐的物理化学机制,从而优化吸附剂在水中富集和回收磷酸盐的能力^[29]。董怡然等^[30]结合磁性纳米材料和水化硅酸钙(CSH)合成的新型磁性硅酸钙复合材料($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CSH}$),兼具吸附量大、易分离等优点,在污水处理中具有一定应用前景。

Kumar 等^[31]在实际案例中发现可再生吸附剂(可重复使用 5~10 次及以上)往往更具经济效益,例如使用可再生的多孔金属氧化物吸附磷的成本为 100~200 美元/kg,即可将磷降至超低质量浓度($\leq 0.15 \text{ mg/L}$,以 P 计)。但回收磷并再生吸附剂一般用到盐溶液、络合剂、无机酸与碱等脱附剂,增加成本的同时也会带来一定污染^[26]。

2.1.2 磷结晶法

结晶法是目前国内外磷回收的研究重点,适合从磷质量浓度大于 50 mg/L 以及悬浮物质量浓度小于 2 000 mg/L 的污水中回收鸟粪石($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MAP),因此,在污水厂中常常应用于磷含量较高的工艺段[如污泥浓缩或消化污泥脱水产生的污水]^[32]。目前研究比较多的结晶法为 MAP 法和羟基磷酸钙[($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, HAP)]法。结晶法首先需要对富磷溶液进行过滤等预处理,然后额外加

入钙盐或镁盐,通过控制 pH 和离子物质的量之比等条件,当溶液中反应物各离子的溶度积高于生成物(MAP 和 HAP)的标准溶度积一定程度后,就会有微小晶体出现并附着于晶种上快速析出^[33]。

MAP 结晶的影响因素有很多,其中 pH 与 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的摩尔比是被认为是最重要的两个条件,而反应器类型、晶种选择、溶液过饱和度、温度以及其他共存离子也有一定的影响^[34]。MPA 法适用于氮、磷浓度较高的废水,可去除废水中 80%~90%的可溶性磷酸盐和 20%~30%的可溶性氨^[35]。回收产物 MAP 中磷元素质量分数折算成 P_2O_5 标准量后可达 51.8%,已经超过高品质的富磷矿,可作为一种高效的缓释肥料。Hall 等^[36]发现 MAP 与三料过磷酸钙(TSP)对植物生长影响和磷的生物利用度方面均无显著差异,且含有更少的杂质和更低浓度的有毒重金属镉。

HAP 法可在磷质量浓度较低的情况下(低于 20 mg/L 的废水)产生晶体析出,所以对城镇生活污水有很好的适用性。但 HAP 结晶法因为磷沉淀时浓度较低,会受限於结晶反应动力学,需要通过投加晶种与晶体捕获剂,以及反应器大比例回流才能获得较好的除磷效果。现阶段采用的晶种主要有天然材料(如磷灰石、方解石)、工业副产物(如转炉渣、赤泥)和改性材料(如雪硅钙石、改性陶粒)这 3 大类^[37]。刘奕捷等^[38]利用基于阴阳极协同的电化学技术,在添加较少化学试剂的条件下,也能将有机磷阻垢剂转化为无机磷同时富集 HAP 晶体,实现磷回收。

2.2 生物富集与提取

2.2.1 微藻及藻菌共生体

污水处理中微藻为所有单细胞和简单的多细胞微生物,包括原核微藻(蓝藻)、真核微藻和硅藻^[39]。相对于传统污水处理,微藻可富集水中的氮、磷、金属离子,并耐受一定量的有毒物质,因此,在生活污水、养殖废水和工业废水中都有广泛应用^[40]。而微藻-细菌共生系统是一种在经济与技术上更可行的方法,藻菌共生是通过微藻与细菌直接或间接的共生相互作用来实现微藻的快速生长,从而提高废水中污染物去除效率。此外,该法也能提高微藻中的碳水化合物和脂质含量、促进微藻的絮凝过程甚至破坏细胞壁从而方便回收利用^[41]。微藻富集的氮

和磷可以通过收集微藻生物质来生产肥料从而达到回收目的,此外也可将微藻生产药品、食品、动物饲料以及生物燃料等^[42-43]。

现代污水处理厂可为藻类生长提供连续的营养元素与适宜的水温,因此,培养藻类回收污水中资源具有巨大潜力^[44]。藻类细胞的粒径较小,并且通常以小菌落或单细胞形式生长,因此,藻类生物质的收获与资源提取一直是一个挑战^[45]。微藻资源化研究目前集中在厌氧消化气化、催化水热气化、水热液化和解聚等高耗能工艺,对营养物质氮、磷的回收再利用有限^[46],因此,研究微藻中磷的保存状态及其价值,特别是回收微藻中的磷都是研究中的难点。Deng 等^[47]添加 NaOH 和 H_2O_2 对微藻进行水热处理,其细胞破壁可达到最佳 90.5%的释磷效果;再采用镁改性水热炭吸附磷,得到的富磷水热炭具备作为新型肥料的潜力。Balderas 等^[48]采用超声波和臭氧复合预处理微藻,避免使用酸碱等化学物质,也得到较高的生物质(油脂、蛋白质、碳水化合物)含量和磷回收率。藻类处理系统的未来经济评估应考虑多种因素,包括氮、磷营养回收、固碳、生物燃料和高价值副产品^[49],相对于 PAOs,对不具有生理释磷能力的藻类,提取藻内蓄积磷相对困难,因而微藻系统进行磷回收所具备的经济效益相对于回收生物燃料等其他产品可能并不占优势。

2.2.2 PAOs

PAOs 是污水生物除磷中一类特殊的微生物,将能暴露在厌氧好氧交替运行环境中,并且能够保持厌氧释磷、好氧超量吸磷循环的一类异养型生长的细菌称为 PAOs。强化生物除磷(EBPR)工艺是利用 PAOs 合成胞内多聚磷酸盐颗粒(Poly-P)来富集超过其合成代谢所需的磷酸盐^[50]。目前大多数城市污水厂的磷回收技术都需要采用 EBPR 工艺预先积聚磷,借助 PAOs 的作用将污水中的磷富集于厌氧池或者污泥沉淀池,获得较高浓度的溶解性磷酸盐和含磷污泥,再通过化学方法加以回收利用。

常规 EBPR 都是基于悬浮式活性污泥法的主流工艺,容易受限於碳源(COD)不足、污泥膨胀以及含磷污泥释磷不彻底等常见问题^[51]。Barnard 等^[52]发现,将厌氧段“独立”出来,即将部分或者全部回流污泥或者混合液悬浮固体进行水解和发酵酸化,变成侧流厌氧反应池,溢流回到主流生物处理流程,从而实现侧流强化生物除磷(S2EBPR)。S2EBPR

不仅取得较好的除磷效果,还增加了新的菌种选择机制、降低了对进水碳源的要求,并为反硝化脱氮工艺提供额外碳源,占地面积较小,更方便对污水厂现

有生物除磷工艺进行改造^[53-54]。表 1 对磷的生物富集与非生物富集的技术原理和优缺点进行了归纳总结。

表 1 磷生物与非生物富集的原理、优缺点总结
Tab. 1 Summary of Principles, Advantages and Disadvantages of Biological and Non-Biological Enrichment Methods of Phosphorus

磷的富集方式		原理	优点	缺点
非生物富集	化学沉淀法	投加金属絮凝剂形成非溶解性磷酸盐化合物	除磷效果好,低浓度含磷废水也能适用	产生大量化学污泥,引入其他金属元素,较难利用
	结晶法	控制 pH 和离子物质的量之比使磷以晶体的形式从废水中结晶析出来	磷回收效率高,产品可直接作为肥料	只适用于高浓度富磷溶液,工艺条件相对较复杂
	吸附/解吸法	利用多孔或大比表面积材料吸附磷,再进行解吸从而回收磷	用于低浓度含磷废水,污泥产量少	吸附材料制备、再生成本较高,且引入其他污染
生物富集	微藻及藻菌共生体	利用微藻或藻菌共生系统吸收水中氮、磷等营养物质	脱氮除磷效率高,能回收多种生物质产品	资源化过程耗能高,氮、磷回收效率有限
	PAOs	利用 PAOs 厌氧释磷、好氧超量吸磷的特性完成磷的富集	EBPR 工艺处理规模大、成本低	需与其他工艺联用完成磷回收,易受碳源、气温等外界条件影响
	水生植物	水生植物吸收人工湿地中的磷	无污染,可进一步吸收底泥释放的磷,降低水体的磷含量	水生植物中的磷需要进一步提取,占地大

2.3 磷回收工艺

现今大多数城市污水厂的技术路线是通过生物法与化学法相结合来回收磷资源,回收点选择在溶解性磷富集处。图 3 展示了常规污水处理厂中各个工艺段中磷元素的富集程度与回收率^[55]。不同节

点回收磷的难度有很大差异,各种方法与技术各有利弊,因此,污水厂磷回收方式的选择应该综合考虑技术成熟性、污水厂改造维护成本、产品回收效率以及经济效益等方面^[55-56]。

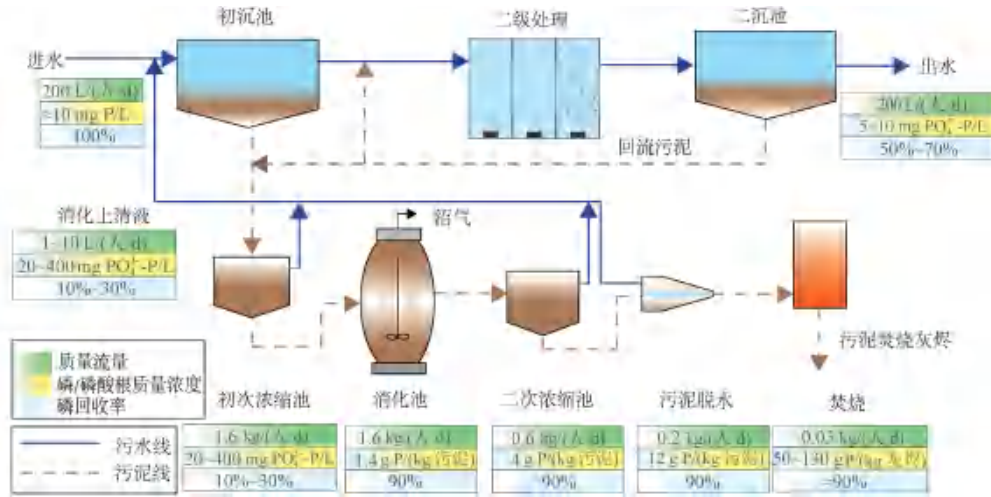


图 3 常规污水处理厂各工艺段磷回收节点

Fig. 3 Phosphorus Recovery Node of Each Operation Unit Section in Conventional WWTP

2.3.1 主流磷回收方式及工艺

污水厂主流磷回收是指从生物处理系统厌氧段

末端的富磷上清液中提取并回收磷资源,相对于一些典型的侧流工艺磷回收率($\leq 12\%$ 的进水磷),主

流磷回收工艺的磷回收效率可大幅提高(约 60%的进水磷)^[57],不仅可获得经济有效的污水厂全局磷回收效率,还能减轻后续处理单元的磷负荷。

一些基于 EBPR 的生物膜法磷回收工艺已经取得良好效果。Wong 等^[58]研究利用硝化/反硝化滤池进行生物脱氮/除磷,在缺氧条件下通过给生物滤池提供补充碳源,能够将低磷废水中的磷富集于磷回收液中。Tian 等^[59]在厌氧阶段向厌氧/好氧生物滤池定期补充碳源,释放具有生物蓄磷/回收磷功能的生物膜中的磷,发现最多 48%的总进水磷释放到溶液中形成高浓度含磷溶液。与此同时,该反应器也展现出良好的耐低温特性,能够长期在低温($\leq 15\text{ }^{\circ}\text{C}$)、低 C/N(< 4.16)条件下稳定运行^[60]。Guisasola 等^[61]发现稳定运行强化生物除磷的改良 SBR 系统,长期从 EBPR 系统的厌氧阶段大量提取磷,但对 PAOs 活性没有任何有害影响。

主流磷回收优势不仅在于可提高磷回收率,而且其对 EBPR 系统污泥的资源化利用也有较大意义。PAOs 在厌氧条件下大量吸收挥发性脂肪酸(VFA)并在体内积累聚羟基烷酸酯(PHAs),作为后续好氧/缺氧条件下的能源和碳源,此外,富含 PHAs 的污泥经提取后可用于制备可生物降解塑料^[62-63]。Larriba 等^[57]研发的主流 SCEPPHAR(shortcut enhanced phosphorus and polyhydroxyalkanoate recovery)工艺中试装置稳定运行时,厌氧上清液的磷浓度能达到进水的 6~9 倍,且可在独立的结晶反应器内回收 45%~63%的磷(以 MAP 的形式),同时回收约占污泥生物质 6.9%~9.2%的 PHAs。

目前,采用生物脱氮除磷耦合主流磷回收工艺的污水处理厂较少,不过这种创新的磷回收工艺不

单单满足磷资源的回收,而是将传统的生物脱氮除磷过程转换为新型的生物营养物存储和回收过程^[64],更符合未来污水处理全过程资源化的要求。

2.3.2 侧流磷回收方式及工艺

在污水处理厂的实际运行中,EBPR 工艺的厌氧段上清液中、剩余污泥的消化、浓缩、脱水过程中都会产生较高浓度的磷液,以侧流离线的方式可对该部分磷进行沉淀或结晶回收。厌氧消化是其中的关键步骤,不过富磷上清液在管道中易自发形成 MAP 沉淀造成堵塞,对污水处理设施有一定的影响,这曾是污水厂磷回收的最原始驱动力,也是现今急需解决的问题之一。侧流磷回收工艺可灵活调节化学除磷比例和生物系统除磷负荷,从而确保氮、磷出水达标,因此,在现阶段污水厂磷回收过程中应用较多。曹智等^[65]从技术经济性角度研究流化床结晶反应器,发现 MAP 技术适用于处理规模 $\geq 30\text{ 万 m}^3/\text{d}$ 的污水处理厂,且消化液磷浓度与 MAP 价格决定了其抗风险能力和盈利能力。

表 2 展示了部分技术成熟已成功工业化运行的侧流磷回收技术与装置^[32,55,66],其中商业化推广较好的典型代表是德国柏林水务研发的 AirPrex[®]工艺(图 4)和加拿大 Ostara 公司的 Pearl[®]工艺(图 5)。Ostara Pearl 工艺流程即在流化床反应器内,投加 MgCl_2 和 NaOH 形成 MAP,处理水从下向上流经反应罐,一部分污泥水回流循环,促进反应器内的流化效应,利于磷结晶(Crystal Green[®]磷肥)的形成。AirPrex 反应器则通过吹脱 CO_2 提高 pH,加入 MgCl_2 并在反应器中央注入空气形成循环对流,提高 MAP 晶体停留时间,从反应器底部收集 MAP,经洗涤得到最终产品。

表 2 部分侧流磷回收工艺
Tab. 2 Partial Sidestream Phosphorus Recovery Process

工艺	磷回收工艺进水来源	进水磷质量浓度 $/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	磷回收率	应用国家	参考文献
Ostara Pearl(图 5)	消化上清液;浓缩上清液;脱水滤液	100~900 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)	污水厂进水 TP 的 10%~30%	美国、英国、加拿大、荷兰、西班牙	[67]
AirPrex(图 4)	脱水前的消化污泥;污泥脱水液	150~250	污水厂进水 TP 的 10%~25%	德国、荷兰、中国	[68]
DHV Crystallactor	消化上清液	>25 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)	污水厂进水 TP 的 10%~40%	中国、德国	[69]
ANPHOS	消化上清液	>50	回收设施进水磷的 80%~90%	荷兰	[70]
Phosphogreen(SUEZ)	消化污泥脱水滤液	70	回收设施进水磷的 90%	丹麦、法国	[32]
PHOSPAQ	污泥脱水滤液;消化上清液	25~50 ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)	回收设施进水磷的 70%~95%	荷兰、英格兰	[32]
NuReSys	浓缩污泥;消化污泥	60~150	消化污泥中 80%的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	德国、比利时、荷兰	[71]

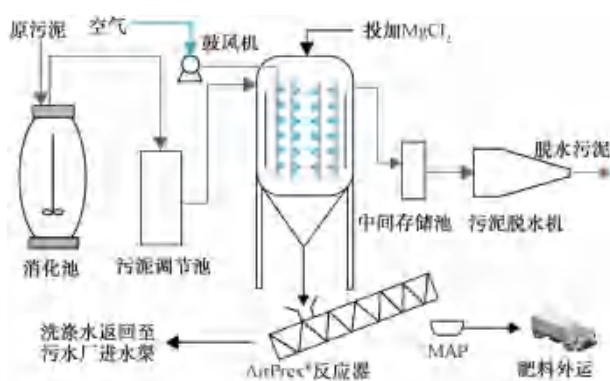


图4 AirPrex®工艺流程图

Fig. 4 Process Flow Diagram of AirPrex®

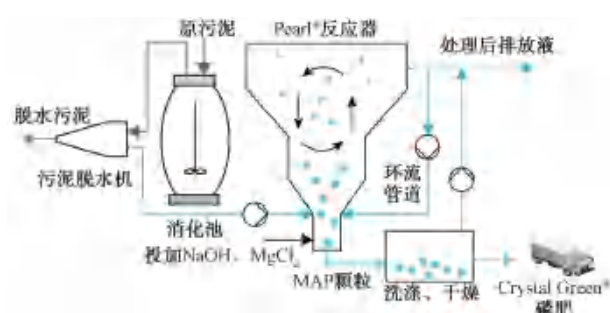


图5 Pearl®工艺流程图

Fig. 5 Process Flow Diagram of Pearl®

3 污水处理中磷回收与资源化的研究趋势

3.1 高附加值产品蓝铁矿

污水处理过程中投加铁盐或零价铁(ZVI),对抑制臭气产生、减缓管道腐蚀以及促进除磷都有较大的作用,不过这也造成大量铁元素随污泥排放无法得到有效回收利用,而生物污泥中蓝铁矿 $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}, \text{vivianite}]$ 沉淀物的发现为污水处理系统的磷回收提供了一条新的途径^[72]。蓝铁矿作为目前经济价值最高的富磷化合物,既可用于生产磷肥,又可作为未来低成本锂电池的重要合成原料,其经济价值及潜在用途要远优于MAP^[73]。

自然界中蓝铁矿的形成需要漫长的周期以及适宜的铁、富磷环境,还会受到微生物、pH、硫酸盐浓度等制约因素的影响^[74]。然而污水处理系统在一定程度上可能突破这些限制,郝晓地等^[74]验证了在厌氧消化系统中生成蓝铁矿的质量分数可高达204 mg/(g DS);荷兰Nieuweer污水厂将进水中铁的投加

量从0.83 kg Fe/(kg P)提升到1.53 kg Fe/(kg P),消化污泥中以蓝铁矿形式存在的磷化合物的质量占比从20%增至50%,且出水磷浓度以及消化污泥产沼气过程中 H_2S 的含量显著降低^[75]。实验室和污水厂实际运行皆证明了蓝铁矿回收的可行性。不过目前蓝铁矿结晶机理和回收过程影响因素的研究远不及结晶法回收MAP深入,因此,未来通过进一步强化理论与优化生产工艺(如分离纯化工序、联用工艺的开发等)^[72],铁、磷回收将成为污水厂中与MAP回收法并存的一种重要磷回收方式。

3.2 从富磷污泥回收其他高附加值产品

污泥资源化是当前的热点。传统方式从污泥燃烧灰中回收磷得到无机磷产品,存在工艺复杂、能耗高、重金属超标等问题,而将传统污泥处理与新型磷回收途径结合也是污泥资源化研发与应用的重要方向。Fang等^[76]用污泥和污泥灰制备可被植物吸收利用的环保富磷生物炭,该生物炭兼具缓释肥和速效肥的功效且重金属残留少,可作为一种非常理想的再生磷肥。PAOs在厌氧消化过程中会产生PHAs,荷兰Bath污水处理厂已能从污泥中回收这种含磷聚合物,目前正改进生产与提取技术,期望实现PHAs回收的规模化。Felz等^[77]从好氧颗粒污泥提取到约占污泥干重25%的含磷胞外聚合物, Kim等^[78]将含少量聚合磷的胞外聚合物涂覆在亚麻织物上,在燃烧测试中能通过涂层炭化自熄的方式来保护织物,为富磷胞外聚合物研发、制备高性能阻燃材料开辟了新的方向。而含磷生物高分子材料在未来新型生物基材料方面(如人造骨骼、牙齿添加物等)的研发仍然处于起步阶段,实现污泥中高附加值磷资源的高效回收仍然是未来重要的研究方向^[79-80]。

3.3 工程化应用

磷回收技术日渐成熟,截至2019年全球各地已有70多处磷回收设施,其中磷回收技术实际工程化应用集中在欧美以及日本等发达国家或地区,还有相当数量的磷富集与回收工程项目处在边研发边建设中^[11]。在我国已投入运行的磷回收设施屈指可数,较大规模的是天津津南污泥处理厂,其采用AirPrex®工艺,MAP产量约为490 t/a;南京东方帝斯曼化工磷回收单元则采用DHV Crystallactor®粒丸反应器,不过规模较小,而类似的工程应用仍未见

报道。对比美国(最大污水处理厂 Stickney 污水厂已能年产 7 500 t 磷肥)、日本(已在全国范围有十几处磷回收设施)和欧盟(污泥磷回收率已经达到 50%),国内磷回收技术的工程化应用进展并不顺利。造成这种现状主要的原因是国内磷矿资源储量相对丰富,磷回收产品(主要为 MAP)高昂的生产成本使其在肥料市场上并不具有竞争力。另外国内也缺乏宏观政策来推动磷回收过程的产业化。目前很多磷资源相对匮乏的国家已将磷资源列为事关粮食安全的战略性资源,例如德国以立法的形式要求从污水污泥或其焚烧灰中回收磷,瑞士开始全面建立磷元素封闭循环系统^[81-82]。考虑到磷回收的环境与社会双重效益,从长远角度来看,磷回收工程化应用还需依靠政策与法规进行推广。

4 结论

磷回收是解决磷资源缺乏与水体富营养化问题的有效途径,市政污水厂可大规模集中处理城市污水并回收其中的磷资源。进水流量大、磷浓度低使得富集并提取磷元素成为污水厂回收过程中重要的一环。磷的富集与提取,既可采用吸附、结晶等非生物法,又能利用微藻、PAOs 等生物法来实现。目前 EBPR 系统与污水厂常规工艺流程能较好结合,大部分回收工艺基于侧流(污泥消化液或脱水液)对较高浓度的磷进行沉淀或结晶。而通过对工艺装置与管路的升级改造,改变污水厂中磷回收的位置,采用新型主流磷回收工艺,很可能达到更高的磷回收率,同时避免磷在管路沉积的问题。鉴于目前磷回收产品单一、价值低,缺乏相应的政策补贴与支持,开辟蓝铁矿沉淀回收、生物质肥料以及 PHAs 等高附加值产品的制备将是磷回收发展的新方向。经济效益和国家政策相结合是磷回收新技术从实验室规模走向工程化应用最有效的驱动力。

参考文献

- [1] ELSE J J. Phosphorus: A limiting nutrient for humanity? [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2012, 23(6): 833-838.
- [2] CHILDERS D L, CORMAN J, EDWARDS M, et al. Sustainability challenges of phosphorus and food: Solutions from closing the human phosphorus cycle [J]. *Bioscience*, 2011, 61(2): 117-124.
- [3] LI B, BOIARKINA I, YOUNG B, et al. Prediction of future phosphate rock: A demand based model [J]. *Journal of Environmental Informatics*, 2018, 31(1): 41-53.
- [4] CORDELL D, DRANGERT J O, WHITE S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought [J]. *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions*, 2009, 19(2): 292-305.
- [5] PATEY M D, RIJKENBERG M J A, STATHAM P J, et al. Determination of nitrate and phosphate in seawater at nanomolar concentrations [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(2): 169-182.
- [6] 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.
- [7] ELSE J J, BRACKEN M E S, CLELAND E E, et al. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems [J]. *Ecology Letters*, 2007, 10(12): 1135-1142.
- [8] YAN K, YUAN Z W, GOLDBERG S, et al. Phosphorus mitigation remains critical in water protection: A review and meta-analysis from one of China's most eutrophicated lakes [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 1336-1347. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.302.
- [9] 杨柳燕, 杨欣妍, 任丽曼, 等. 太湖蓝藻水华暴发机制与控制对策 [J]. *湖泊科学*, 2019, 31(1): 18-27.
- [10] YUAN Z W, JIANG S Y, SHENG H, et al. Human perturbation of the global phosphorus cycle: Changes and consequences [J]. *Environmental Science & Technology* [J]. 2018, 52(5): 2438-2450.
- [11] SHADDEL S, BAKHTIARY-DAVIJANY H, KABBE C, et al. Sustainable sewage sludge management: From current practices to emerging nutrient recovery technologies [J]. *Sustainability*, 2019, 11(12): 3435. DOI: 10.3390/su11123435.
- [12] CARPENTER S R, CARACO N F, CORELL D L, et al. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen [J]. *Ecological Applications*, 1998, 8(3): 559-568.
- [13] SØNDERGAARD M, JENSEN J P, JEPPESEN E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes [J]. *Hydrobiologia*, 2003, 506: 135-145. DOI: 10.1023/B:HYDR.0000008611.12704.dd.
- [14] AYDIN I, AYDIN F, HAMAMCI C. Phosphorus speciation in the surface sediment and river water from the Orontes (Asi) River, Turkey [J]. *Water Environment Research*, 2010, 82(11): 2265-2271.
- [15] MACINTOSH K A, MAYER B K, MCDOWELL R W, et al. Managing diffuse phosphorus at the source versus at the sink [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 11995-12009.
- [16] VENKITESHWARAN K, MCNAMARA P J, MAYER B K, et al. Meta-analysis of non-reactive phosphorus in water, wastewater, and sludge, and strategies to convert it for enhanced phosphorus removal and recovery [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 788: 148155.

- Environment, 2018, 644: 661 – 674. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.369.
- [17] WANG C Y, ZHANG Y, LI H L, et al. Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment [J]. *Limnology*, 2013, 14(2): 147–157.
- [18] ZHOU Y, NGUYEN B T, ZHOU C, et al. The distribution of phosphorus and its transformations during batch growth of *Synechocystis* [J]. *Water Research*, 2017, 122: 355–362. DOI: 10.1016/j.watres.2017.06.017.
- [19] RINKER K R, POWELL R T. Dissolved organic phosphorus in the Mississippi River plume during spring and fall 2002 [J]. *Marine Chemistry*, 2006, 102 (1/2): 170 – 179. DOI: 10.1016/j.marchem.2005.09.013.
- [20] ORMAZAGONZALEZ F I, STATHAM P J. A comparison of methods for the determination of dissolved and particulate phosphorus in natural waters [J]. *Water Research*, 1996, 30 (11): 2739–2747.
- [21] KOLOWITH L C, INGALL E D, BENNER R. Composition and cycling of marine organic phosphorus [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(2): 309–320.
- [22] YOSHIMURA T, NISHIOKA J, SAITO H, et al. Distributions of particulate and dissolved organic and inorganic phosphorus in North Pacific surface waters [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 103 (1/2): 112–121. DOI: 10.1016/j.marchem.2006.06.011.
- [23] GEERTS S, MARCHI A, WEEMAES M. Full-scale phosphorus recovery from digested wastewater sludge in Belgium-part II: Economic opportunities and risks [J]. *Water Science and Technology*, 2015, 71(4): 495–502.
- [24] WONG P Y, CHENG K Y, KRISHNA K C B, et al. Improvement of carbon usage for phosphorus recovery in EBPR-r and the shift in microbial community [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 218: 569–578. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.03.130.
- [25] BHATNAGAR A, SILLANPAA M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168 (2): 493 – 504. DOI: 10.1016/j.cej.2011.01.103.
- [26] BACELO H, PINTOR A M A, SANTOS S C R, et al. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122566. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122566.
- [27] WANG H, XIAO K K, YANG J K, et al. Phosphorus recovery from the liquid phase of anaerobic digestate using biochar derived from iron-rich sludge: A potential phosphorus fertilizer [J]. *Water Research*, 2020, 174: 115629. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115629.
- [28] DALL'AGNOL P, LIBARDI N, MULLER J M, et al. A comparative study of phosphorus removal using biopolymer from aerobic granular sludge: A factorial experimental evaluation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): 103541. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103541.
- [29] WU B L, WAN J, ZHANG Y Y, et al. Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: Process fundamentals and removal mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(1): 50–66.
- [30] 董怡然, 吕锡武, 彭丽红, 等. 磁性硅酸钙复合除磷材料的制备及吸附机理 [J]. *净水技术*, 2020, 39(3): 99–105.
- [31] KUMAR P S, KORVING L, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis [J]. *Water Research X*, 2019, 4: 100029. DOI: 10.1016/j.wroa.2019.100029.
- [32] CHRISPIM M C, SCHOLZ M, NOLASCO M A. Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 248: 109268. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109268.
- [33] 郝晓地, 兰荔, 王崇臣, 等. MAP 沉淀法目标产物最优形成条件及分析方法 [J]. *环境科学*, 2009, 30(4): 1120–1125.
- [34] PENG L H, DAI H L, WU Y F, et al. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes [J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 768–781. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.098.
- [35] LE CORRE K S, VALSAMI-JONES E, HOBBS P, et al. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009, 39(6): 433–477.
- [36] HALL R L, STAAL L B, MACINTOSH K A, et al. Phosphorus speciation and fertiliser performance characteristics: A comparison of waste recovered struvites from global sources [J]. *Geoderma*, 2020, 362: 114096. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.114096.
- [37] 王东豪, 郑平, 邱琳, 等. 羟基磷酸钙联合生物介质结晶除磷新工艺 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(11): 4117–4124.
- [38] 刘奕捷, 蔡利民, 王晓慧, 等. 电化学阴阳极协同降解有机磷及同步回收磷酸钙 [J]. *化工进展*, 2021, 40(5): 2867–2872.
- [39] ZHANG B, LI W, GUO Y, et al. Microalgal-bacterial consortia: From interspecies interactions to biotechnological applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 118: 109563. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109563.
- [40] 冯思然, 朱顺妮, 王忠铭. 微藻污水处理研究进展 [J]. *环境工程*, 2019, 37(4): 57–62, 6.
- [41] RAMANAN R, KIM B H, CHO D H, et al. Algae-bacteria interactions: Evolution, ecology and emerging applications [J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(1): 14–29.
- [42] GONÇALVES A L, PIRES J C M, SIMÕES M. A review on the

- use of microalgal consortia for wastewater treatment [J]. *Algal Research*, 2017, 24: 403–415. DOI: 10.1016/j.algal.2016.11.008.
- [43] 刘祥,王婧瑶,吴娟娟,等. 微藻固定化条件优化及其污水氨氮去除潜力分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(7): 3126–3134.
- [44] NAGARAJAN D, LEE D J, CHEN C Y, et al. Resource recovery from wastewaters using microalgae-based approaches: A circular bioeconomy perspective [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122817. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122817.
- [45] STURM B S M, LAMER S L. An energy evaluation of coupling nutrient removal from wastewater with algal biomass production [J]. *Applied Energy*, 2011, 88(10): 3499–3506.
- [46] SFORZA E, BARBERA E, GIOTTO F, et al. Anaerobic digestion of lipid-extracted microalgae: Enhancing nutrient recovery towards a closed loop recycling [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, 121: 139–146. DOI: 10.1016/j.bej.2017.02.004.
- [47] DENG Y X, ZHANG T, SHARMA B K, et al. Optimization and mechanism studies on cell disruption and phosphorus recovery from microalgae with magnesium modified hydrochar in assisted hydrothermal system [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1140–1154. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.369.
- [48] GONZÁLEZ B R M, VELÁSQUEZ O S B, LEDESMA M T O, et al. Biorefinery process intensification by ultrasound and ozone for phosphorus and biocompounds recovery from microalgae [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2020: 107951. DOI: 10.1016/j.cep.2020.107951.
- [49] MEHTA C M, KHUNJAR W O, NGUYEN V, et al. Technologies to recover nutrients from waste streams: A critical review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(4): 385–427.
- [50] OEHMEN A, SAUNDERS A M, VIVES M T, et al. Competition between polyphosphate and glycogen accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems with acetate and propionate as carbon sources [J]. *Journal of Biotechnology*, 2006, 123(1): 22–32. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2005.10.009.
- [51] MULKERRINS D, DOBSON A D W, COLLERAN E. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters [J]. *Environment International*, 2004, 30(2): 249–259.
- [52] BARNARD J L, DUNLAP P J, STEICHEN M T. Rethinking the mechanisms of biological phosphorus removal [J]. *Water Environment Research*, 2017, 89(11): 2043–2054.
- [53] ONNIS H A, SRINIVASAN V, TOOKER N B, et al. Survey of full-scale sidestream enhanced biological phosphorus removal (S2EBPR) systems and comparison with conventional EBPRs in North America: Process stability, kinetics, and microbial populations [J]. *Water Environment Research*, 2020, 92(3): 403–417.
- [54] WANG D Q, TOOKER N B, SRINIVASAN V, et al. Side-stream enhanced biological phosphorus removal (S2EBPR) process improves system performance – A full-scale comparative study [J]. *Water Research*, 2019, 167: 115109. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115109.
- [55] EGLE L, RECHBERGER H, ZEISSNER M. Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater [J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2015, 105: 325–346. DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.09.016.
- [56] LI W W, YU H Q, RITTMANN B E. Chemistry: Reuse water pollutants [J]. *Nature*, 2015, 528: 29–31. DOI: 10.1038/528029a.
- [57] LARRIBA O, ROVIRA-CAL E, JUZNIC-ZONTA Z, et al. Evaluation of the integration of P recovery, polyhydroxyalkanoate production and short cut nitrogen removal in a mainstream wastewater treatment process [J]. *Water Research*, 2020, 172: 115474. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115474.
- [58] WONG P Y, CHENG K Y, KAKSONEN A H, et al. A novel post denitrification configuration for phosphorus recovery using polyphosphate accumulating organisms [J]. *Water Research*, 2013, 47(17): 6488–6495.
- [59] TIAN Q, ONG S K, XIE X H, et al. Enhanced phosphorus recovery and biofilm microbial community changes in an alternating anaerobic/aerobic biofilter [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1797–1806. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.10.072.
- [60] 杨建鹏,张健,田晴,等. 内源碳 PHA 的贮存对混合菌群耐低温特性的影响 [J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1914–1921.
- [61] GUISASOLA A, CHAN C, LARRIBA O, et al. Long-term stability of an enhanced biological phosphorus removal system in a phosphorus recovery scenario [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 214: 308–318. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.12.220.
- [62] WANG Q L, SUN J, ZHANG C, et al. Polyhydroxyalkanoates in waste activated sludge enhances anaerobic methane production through improving biochemical methane potential instead of hydrolysis rate [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19713. DOI: 10.1038/srep19713.
- [63] CHAN C, GUISASOLA A, ANTONIO B J, et al. Correlating the biochemical methane potential of bio-P sludge with its polyhydroxyalkanoate content [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 242: 118495. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118495.
- [64] TIAN Q, ZHUANG L J, ONG S K, et al. Phosphorus (P) recovery coupled with increasing influent ammonium facilitated intracellular carbon source storage and simultaneous aerobic phosphorus & nitrogen removal [J]. *Water Research*, 2017, 119: 267–275. DOI: 10.1016/j.watres.2017.02.050.

(下转第 35 页)

- [J]. 微生物学通报, 2019, 46(8): 1971–1981.
- [67] WILEN B M, LUMLEY D, MATTSSON A, et al. Relationship between floc composition and flocculation and settling properties studied at a full scale activated sludge plant [J]. Water Research, 2008, 42(16): 4404–4418.
- [68] SHI Y, HUANG JI, ZENG G, et al. Exploiting extracellular polymeric substances (EPS) controlling strategies for performance enhancement of biological wastewater treatments: An overview[J]. Chemosphere, 2017, 180: 396–411. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.042.
- [69] FELZ S, VERMEULEN P, VAN L M C M, et al. Chemical characterization methods for the analysis of structural extracellular polymeric substances (EPS)[J]. Water Research, 2019, 157: 201–208. DOI: 10.1016/j.watres.2019.03.068.
- [70] FENG Q, TAI X, SUN Y, et al. Influence of turbulent mixing on the composition of extracellular polymeric substances (EPS) and aggregate size of aerated activated sludge [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122123. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122123.
- [71] SHI Y, LIU Y. Evolution of extracellular polymeric substances (EPS) in aerobic sludge granulation: Composition, adherence and viscoelastic properties [J]. Chemosphere, 2021, 262: 128033. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128033.
- [72] WANG J, JIANG Z, WANG W, et al. The connection between aeration regimes and EPS composition in nitrification biofilm[J]. Chemosphere, 2021, 265: 129141. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129141.

(上接第 16 页)

- [65] 曹智, 周律, 马可可, 等. 磷酸铵镁结晶法回收污水厂沼液中磷的经济性分析[J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 43–46.
- [66] GHOSH S, LOBANOV S, LO V K. An overview of technologies to recover phosphorus as struvite from wastewater: Advantages and shortcomings [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(19): 19063–19077.
- [67] 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.019.
- [68] ZHOU K, REMY C, KABBE C, et al. Comparative environmental life cycle assessment of phosphorus recovery with different generations of the AirPrex[®] systems[J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2018, 16(5): 2427–2440.
- [69] CORNEL P, SCHAUM C. Phosphorus recovery from wastewater: Needs, technologies and costs [J]. Water Science and Technology, 2009, 59(6): 1069–1076.
- [70] ELSE J J, BRACKEN M E S, CLELAND E E, et al. Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, 45(4): 336–384.
- [71] GÜNTHER S, GRUNERT M, MÜLLER S. Overview of recent advances in phosphorus recovery for fertilizer production [J]. Engineering in Life Sciences, 2018, 18(7): 434–439.
- [72] WU Y, LUO J Y, ZHANG Q, et al. Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review[J]. Chemosphere, 2019, 226: 246–258. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.138.
- [73] WILFERT P, MANDALIDIS A, DUGULAN A I, et al. Vivianite as an important iron phosphate precipitate in sewage treatment plants[J]. Water Research, 2016, 104: 449–460. DOI: 10.1016/j.watres.2016.08.032.
- [74] 郝晓地, 周健, 王崇臣. 蓝铁矿形成于污泥厌氧消化系统的验证与分析[J]. 中国给水排水, 2018, 34(13): 7–13.
- [75] PROT T, WIJDEVELD W, ESHUN L E, et al. Full-scale increased iron dosage to stimulate the formation of vivianite and its recovery from digested sewage sludge [J]. Water Research, 2020, 182: 115911. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115911.
- [76] FANG L, YAN F, CHEN J J, 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.
- [77] FELZ S, AL-ZUHAIRY S, AARSTAD O A, et al. Extraction of structural extracellular polymeric substances from aerobic granular sludge [J]. Journal of Visualized Experiments, 2016, 115: 54534. DOI: 10.3791/54534.
- [78] KIM N K, MAO N T, LIN R, et al. Flame retardant property of flax fabrics coated by extracellular polymeric substances recovered from both activated sludge and aerobic granular sludge [J]. Water Research, 2020, 170: 115344. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115344.
- [79] PIRI I S, DAS OISIK, HEDENQVIST M S, et al. Imparting resiliency in biocomposite production systems: A system dynamics approach[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 179: 450–459. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.065.
- [80] DAS O, RASHEED F, KIM N K, et al. The development of fire and microbe resistant sustainable gluten plastics[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 222: 163–173. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.032.
- [81] 郝晓地, 宋鑫, MARK V L, 等. 政策驱动欧洲磷回收与再利用[J]. 中国给水排水, 2017, 33(8): 35–42.
- [82] 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.