

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0697

钱锋, 宋永会, 向连城, 等. 2014. MAP 晶体捕集反应器回收猪场厌氧消化液中磷的研究[J]. 环境科学学报, 34(12): 2991-2997

Qian F, Song Y H, Xiang L C, et al. 2014. Phosphorus recovery from anaerobic-digested piggery wastewater by collecting reactor of map crystal[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(12): 2991-2997

MAP 晶体捕集反应器回收猪场厌氧消化液中磷的研究

钱锋^{1,2,3}, 宋永会^{1,2,*}, 向连城^{1,2}, 袁芳^{1,2}, 葛杰^{1,2}

1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

2. 中国环境科学研究院, 城市水环境科技创新基地, 北京 100012

3. 北京师范大学, 环境学院, 北京 100875

收稿日期: 2014-02-08

修回日期: 2014-04-06

录用日期: 2014-04-15

摘要: 研究了磷酸铵镁 (MAP) 结晶法晶体捕集反应器在曝气条件下回收猪场厌氧消化液中磷元素的能力. 结果表明, 利用曝气方式提高猪场厌氧消化液的 pH 值, 进行 MAP 结晶回收磷完全可行. MAP 的饱和度指数 (SI) 与废水 pH 值呈多项式函数关系, 结晶反应的最佳 pH 值为 8.5~9.0; 随着曝气时间延长至 180 min, 反应器内废水 pH 值可提高至 8.5; 常温下 (25 °C), 反应器内 MAP 回收磷的反应动力学的反应级数 (n) 为 1.98, 速率常数 (K_{25}) 为 $7.04 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; 反应器单个运行周期为 270 min; 磷的平均去除率为 82% 左右. MAP 晶体捕集反应器上的晶体在一个反应周期内即可成形, 随着反应周期的增加, 晶体颗粒逐渐增大. 利用扫描电镜和 X 射线衍射仪对捕集器所捕集的晶体进行了表征, 证实晶体为高纯度的 MAP.

关键词: MAP; 曝气; 磷回收; 猪场厌氧消化液; 饱和度指数; 反应动力学

文章编号: 0253-2468(2014)12-2991-07

中图分类号: X703

文献标识码: A

Phosphorus recovery from anaerobic-digested piggery wastewater by collecting reactor of map crystal

QIAN Feng^{1,2,3}, SONG Yonghui^{1,2,*}, XIANG Liancheng^{1,2}, YUAN Fang^{1,2}, GE Jie^{1,2}

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

2. Department of Urban Water Environmental Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

3. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875

Received 8 February 2014;

received in revised form 6 April 2014;

accepted 15 April 2014

Abstract: Study was conducted on the phosphorus (P) recovery of magnesium ammonium phosphate (MAP) crystal collecting reactor from anaerobic-digested piggery wastewater under aeration condition through MAP crystallization. The results showed that it was feasible to recover P through MAP crystallization when pH value of anaerobic-digested piggery wastewater was raised by aeration. The saturation index (SI) of MAP was the polynomial function of piggery wastewater pH value, with the optimal pH value of 8.5~9.0 for crystallization. The piggery wastewater pH value would raise to 8.5, when the aeration period was prolonged to be 180 min. Under room temperature (25 °C), the reaction kinetics order (n) of P recovery by MAP in the reactor was 1.98, with the rate constant (K_{25}) of $7.04 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. With the single operating cycle of 270 min, the average P removal efficiency was around 82%. The MAP crystal could be formed on the collecting reactor within one cycle and would gradually grow as the reaction cycle increased. The component and structural analysis by scanning electron microscopy and X-ray diffraction indicated that the crystal was high pure MAP crystalline.

Keywords: MAP; aeration; phosphorus recovery; anaerobic-digested piggery wastewater; saturation index; reaction kinetics

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.51078339)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.51078339)

作者简介: 钱锋 (1981—), 男, 博士研究生, E-mail: qianfeng@caes.org.cn; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: songyh@caes.org.cn

Biography: QIAN Feng (1981—), male, Ph.D. candidate, E-mail: qianfeng@caes.org.cn; * Corresponding author, E-mail: songyh@caes.org.cn

1 引言 (Introduction)

废水中的磷是引起湖泊和封闭近岸海域富营养化现象的重要污染源之一 (Saidou *et al.*, 2009; Karakasheva *et al.*, 2008); 同时, 磷矿作为一种不可再生资源, 广泛应用于工业和农业生产过程中 (宋永会等, 2011; CEEP, 2001). 因此, 从废水中去除和回收磷, 既可以达到保护环境的目的, 又能做到资源回收利用 (赵庆良等, 2007). 近年来, 在欧洲、日本等地对磷的可持续利用技术引起人们越来越多的重视 (Massey *et al.*, 2010).

目前, 从废水中去除磷的方法很多, 包括化学沉淀法、膜分离法、离子交换法和结晶法等 (Hao *et al.*, 2008; Palma *et al.*, 2002; Jorgensen and Weatherley, 2003; 钱锋等, 2013; Jordaan *et al.*, 2010). MAP 结晶法是从废水中去除和回收磷的一种理想且高效的技术方法 (Zhang *et al.*, 2009), 回收的 MAP 晶体具有较高的经济价值, 可广泛应用于医药、化工等领域, 并可作为重金属含量低的高效缓施肥以减少化肥流失对水体污染 (Warmadewanthi and Liu, 2009; Forrest *et al.*, 2008). 因而 MAP 结晶法被广泛关注 (Strickland, 1999; Arakane *et al.*, 2006; Bhuiyan *et al.*, 2008). 将其用于实际猪场废水处理过程中, 应综合考虑 MAP 晶体的沉淀和分离. 一方面, 猪场厌氧消化液是一个成分复杂的体系, 在含有数十至上百 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸根的同时, 含有大量的碳酸根 (Grossl and Inskip, 1991; Song *et al.*, 2002). Williams (1999) 和 Stratful 等 (2004) 研究表明, 在曝气条件下, CO_2 的释放导致溶液 pH 值缓慢升高. 在这个过程中, 溶液饱和度的快速增加受到抑制, 进而降低镁盐的形成潜力, 确保生成较好的 MAP 晶体. 另一方面, 在现有流化床工艺中生成的 MAP 晶体以细小颗粒或是絮状为主, 固液分离困难, 这不可避免导致 MAP 晶体流失严重, 磷回收率低 (Hirasawa *et al.*, 2002).

针对猪场厌氧消化液中磷元素含量高、废水量少的特点, 本研究研发了一种适用于废水磷回收的 MAP 晶体捕集反应器, 通过曝气释放 CO_2 提升废水 pH 值, 加速晶体生长, 增大晶粒沉降速率, 同时利用反应器内部捕集装置富集 MAP 晶体, 进一步提高 MAP 晶体固液分离效率. 本研究的目的是考察不添加化学药剂的条件下, MAP 晶体捕集反应器对猪场厌氧消化液中磷的回收效果.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 试验装置

MAP 晶体捕集反应器为一圆锥型反应器, 有效容积 6 L, 内部以两层不锈钢丝网 (总面积为 0.062 m^2) 作为载体起到晶体捕集作用, 连接空气压缩机、流量计和曝气头, 曝气头置于反应器底部 (图 1). 试验过程采用间歇进水方式, 每次进水 6 L, 进水结束后开始曝气, 曝气量为 $150\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. 每个运行周期分为 4 个阶段: 进水期 (10 min); 曝气期 (180 min); 沉淀期 (60 min); 排水期 (20 min).

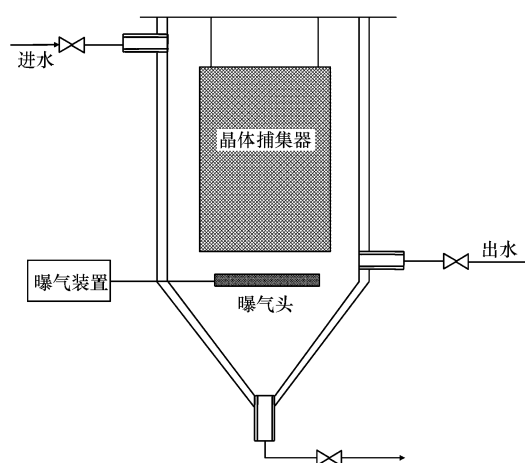


图 1 MAP 晶体捕集反应器示意图

Fig.1 Diagram of MAP crystal collecting reactor

试验用猪场废水为北京顺义某养猪场厌氧发酵罐上清液, 经分析其主要成分见表 1.

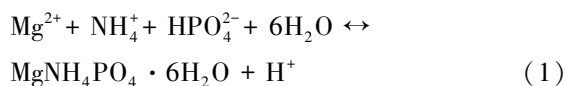
表 1 猪场厌氧消化液的主要成分

Table 1 Major components of anaerobic-digested piggery wastewater

分析项目	数值范围	试验用消化液成分
pH	6.98~7.86	7.40
$\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	420~1023	719.6
$\text{NH}_4^+-\text{N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	720~995	834.4
$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	36.7~64.5	40.5
$\text{Ca}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	86.8~133	106.3
$\text{Mg}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	40~60.6	50.9
碱度 (以 HCO_3^- 计, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	65~87	73.0

2.2 饱和度指数计算

MAP 结晶的基本反应见式 (1) (Li and Zhao, 2003):



利用饱和度指数(Saturation index, SI)可描述反应溶液体系中 MAP 的过饱和度(王建森等, 2006):

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (2)$$

式(2)中, IAP 和 K_{sp} 分别为溶液中 MAP 构晶离子的自由离子活度积和热力学溶度积常数. 当 $SI = 0$, 溶液处于平衡状态; 当 $SI < 0$, 溶液处于不饱和状态, 无结晶反应发生; 当 $SI > 0$, 溶液处于过饱和状态, 结晶反应能自发进行.

2.3 动力学计算

从方程(1)看出, 在过饱和状态下, Mg:N:P 的摩尔比和 pH 值是 MAP 结晶反应的重要参数. 在反应当中, 由于 MAP 晶体的生长, 液相中磷的去除率可由界面控制晶体生长的 MAP 结晶动力学公式(3)表示:

$$-\frac{dC}{dt} = KC^n \quad (3)$$

式中, dC/dt 为沉淀反应速率; C 为溶液中磷的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); t 为反应时间 (min); K 为反应速率常数; n 为反应级数. 对方程(3)取对数可得:

$$-\log \frac{dC}{dt} = n \log C + \log K \quad (4)$$

由方程(4)可知, $\log(dC/dt)$ 与 $\log C$ 成线性关系, 直线的斜率为反应级数 n , 由直线的截距可确定 K .

2.4 分析方法和仪器

水样分析: 均按照国家环境保护总局编写的《水和废水监测分析方法》(2002)进行. 正磷酸盐的测定采用钼锑抗分光光度法; 钙、镁的测定采用火焰原子吸收法(日本岛津, AA-6800).

结晶产物形态和成分分析: 利用 SEM-EDX(英国 Cambridge S-360; League-2000)和 XRD(日本理学电机 D_{MAX} -RB 型)对得到的系列固体样品进行分析.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 曝气时间对猪场厌氧消化液 pH 值和 MAP 的 SI 值的影响

MAP 晶体的生成取决于溶液的 pH 值和过饱和度, 而高浓度碳酸根是废水磷回收反应体系中客观存在的干扰因子(Ali, 2007). 在曝气条件下, CO_2 的释放导致溶液 pH 值的升高, 可降低或消除碳酸根的影响, 有利于 MAP 晶体生成(Stratful *et al.*, 2004).

实验中设定曝气量为 $150 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 曝气作用对 MAP 晶体捕集反应器中猪场厌氧消化液 pH 值的影响见图 2. 可以看出, 60 个反应周期后, 曝气时间与猪场厌氧消化液 pH 值呈对数关系; 随着曝气时间的增加, 猪场厌氧消化液的 pH 值可由初始的 7.4 左右上升至 8.7 左右. 在曝气阶段的 120 min 内猪场厌氧消化液 pH 值升高最快, 占总提升量的 70% 左右. 此后, 曝气对 pH 值的提升效率逐渐降低, 当曝气时间为 180 min 时猪场厌氧消化液 pH 值可达 8.5; 当曝气时间为 360 min 时猪场厌氧消化液 pH 值可基本稳定在 8.7 左右, 这说明随着曝气时间延长, CO_2 吹脱作用对猪场厌氧消化液 pH 值的提升效率逐渐降低. 因此, 通过曝气时间确定 MAP 快速结晶的临界 pH 值是提高反应器运行效率的关键因素.

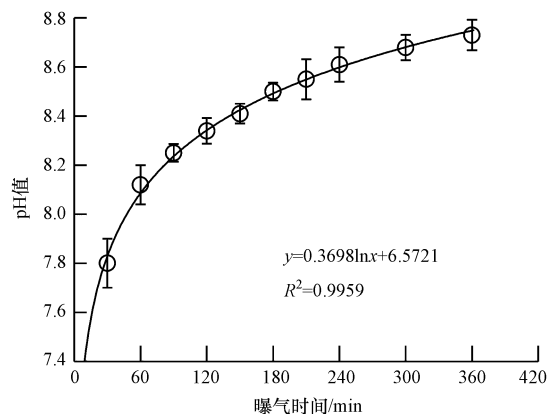


图 2 曝气时间对猪场厌氧消化液 pH 值的影响

Fig.2 Effect of aeration time on pH value of anaerobic-digested piggery wastewater

图 3 为猪场厌氧消化液初始 pH 值对 MAP 的 SI 值影响, 可以看出, 在猪场厌氧消化液体系中,

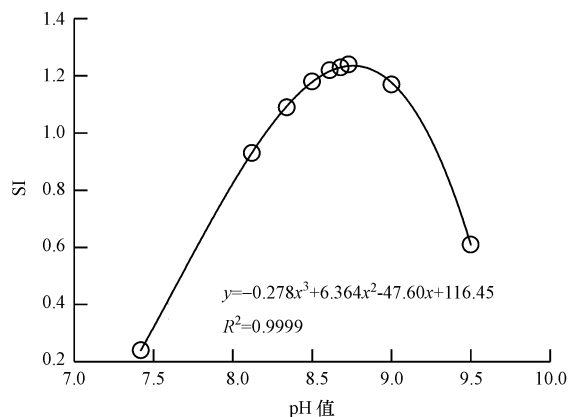


图 3 猪场厌氧消化液 pH 值对 MAP 的 SI 值影响

Fig.3 Effect of pH value of anaerobic-digested piggery wastewater on the SI value of MAP

MAP 的 SI 值与溶液初始 pH 值呈多项式函数关系. 随着初始 pH 值的升高, MAP 的 SI 值呈现先升高后降低的趋势, 且 MAP 结晶的最佳 pH 值为 8.7 左右. 考虑实际处理成本, 养猪废水厌氧消化液中 MAP 快速结晶的临界 pH 值可设定为 8.5~9.0 (Elisabeth and Keith, 2001). 在实际猪场废水处理中, 反应器曝气 180 min 后, 废水的 pH 值即可提高到 8.5~9.0 (图 2). 因此, 结合 MAP 晶体捕集反应器的运行过程, 确定曝气时间为 180 min, 考虑进水、沉淀以及出水的工况, 设定反应器整个运行周期为 270 min.

3.2 MAP 晶体捕集反应器回收猪场厌氧消化液中磷的效果

研究曝气时间和 pH 值的变化分别对 MAP 晶体捕集反应器中磷的实际回收速率和效率的影响, 结果见图 4. 可以看出, 在 60 个反应周期中, 曝气的前 180 min 内, 猪场厌氧消化液中磷浓度迅速降低, 此时磷回收量占其总回收量的 92.8%; 随着反应的继续, 磷浓度缓慢降低, 300 min 后趋于稳定, 磷的平均去除率约为 82%.

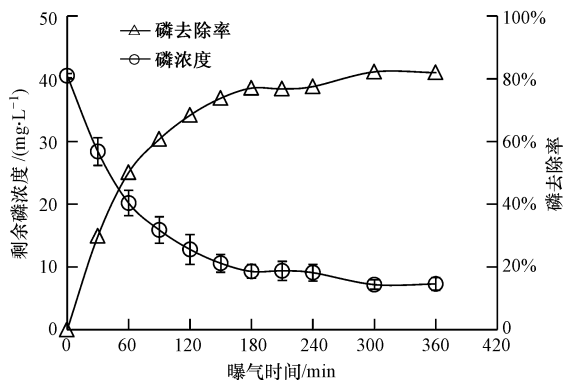


图 4 曝气时间对 MAP 结晶反应速率和效率的影响

Fig.4 Effect of aeration time on rate and efficiency of MAP crystallization reaction

速率方程的确定是研究反应速率的规律, 探索反应的适宜条件所必需的. 为获得试验条件下, MAP 捕集反应器回收磷的反应级数 (n) 和速率常数 (K_{25}), 对反应过程进行动力学研究 (图 5). 通过回归分析产生经验方程可知, 在 25 °C 下, 60 个反应周期后, MAP 反应的平均反应级数 (n) 为 1.98, 接近 2, 速率常数 (K_{25}) 为 $7.04 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

以上研究进一步表明, MAP 捕集反应器曝气 180 min 时, 即可实现 MAP 晶体的高效回收.

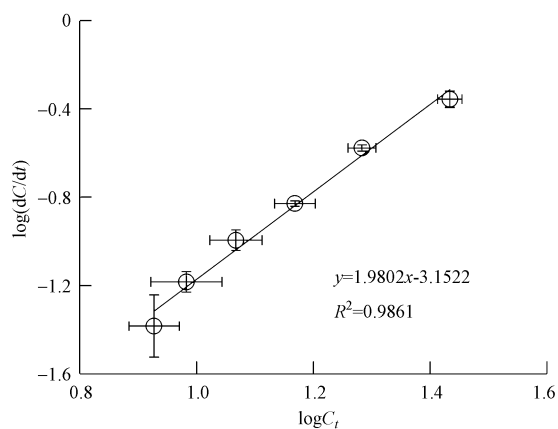


图 5 25 °C 下猪场厌氧消化液中 MAP 结晶反应动力学研究
Fig.5 Reaction kinetics of MAP in anaerobic-digested piggery wastewater at 25 °C

3.3 MAP 晶体捕集反应器回收晶体表征

一个反应周期结束后, 捕集器上出现白色半透明结晶物; 随着反应周期的增加, 捕集器颗粒状晶体的数量明显增多. 试验连续进行 1 个月 (60 个反应周期) 后, 分别收集反应器中晶体捕集器和反应器底部的产物, 并对其进行质量平衡计算, 结果见表 2. 可以看出, 反应器中共收集沉淀产物 91.2 g, 其中捕集器上回收的晶体量占沉淀产物总量的 35.4%. 由于沉淀产物中的 N 仅来源于 MAP, 通过 N、P、Mg 的含量计算得出 (表 2), 捕集器上回收的产物大约 91.2% 为 MAP, 而反应器底部的固体产物中 MAP 比例为 64.7%.

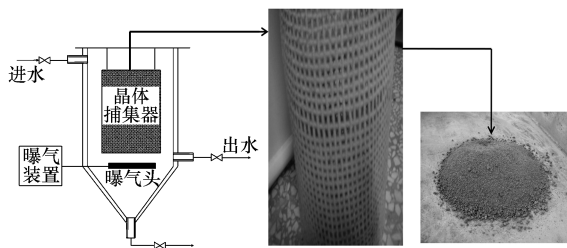


图 6 MAP 晶体捕集反应器回收晶体照片

Fig.6 Micrograph of the crystal obtained from MAP crystal collecting reactor

表 2 60 个反应周期后, MAP 晶体捕集反应器中磷的质量平衡

Table 2 Mass balance of phosphorus within MAP crystal collecting reactor after 60-reaction periods

质量平衡	固体产物量/ g	回收磷的 质量/g	MAP 含量
晶体捕集器	32.3	3.93	91.2%
反应器底部	58.9	5.81	64.7%

对不同反应周期下,捕集器上收集的晶体进行 SEM 和 XRD 表征,结果见图 7.从捕集器上回收产物的 SEM 照片(图 7a, b, c)可以看出,回收产物均具有结构规整的外形,随着反应周期的增加,晶体大小由 50 μm 增大至 200 μm .Booram 等(1975)首次在污水处理厂管道的金属接口处发现,金属表面可作为鸟粪石沉淀物的活性增长点,促进鸟粪石的生长.Doyle 等(2002)研究认为,在反应器中增设的不锈钢可作为晶种材料促进 MAP 晶体的生长,增大晶体的尺寸.Shimamura 等(2003)利用细小的 MAP 作为晶种投加至反应器中,12 d 后发现晶体的大小由 0.79 mm 增大至 1.18 mm.因此,晶体捕集器中已

经形成的晶体对后续结晶肯定起着重要的促进作用.从 XRD 分析结果可以看出(图 7d, e, f),回收产物的衍射图谱与隶属于斜方晶系(Zhang *et al.*, 2009)的 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的标准衍射图谱吻合较好,可以证明回收产物主要为 MAP 晶体.虽然 HAP 的 K_{sp} ($4.7 \times 10^{-55.9}$) 比 MAP 的 K_{sp} ($10^{-12.6}$) 要小很多,理论上 HAP 比 MAP 更容易发生沉淀反应,但由于猪场厌氧消化液是一种复杂的液体,在该体系中含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 NH_4^+ 等多种离子,不同离子之间的平衡和反应,使得 MAP 结晶法回收磷的过程和产物变得十分复杂(Karak and Bhattacharyya, 2011; Huang *et al.*, 2011).Cao 和 Harris(2008)研究表明,

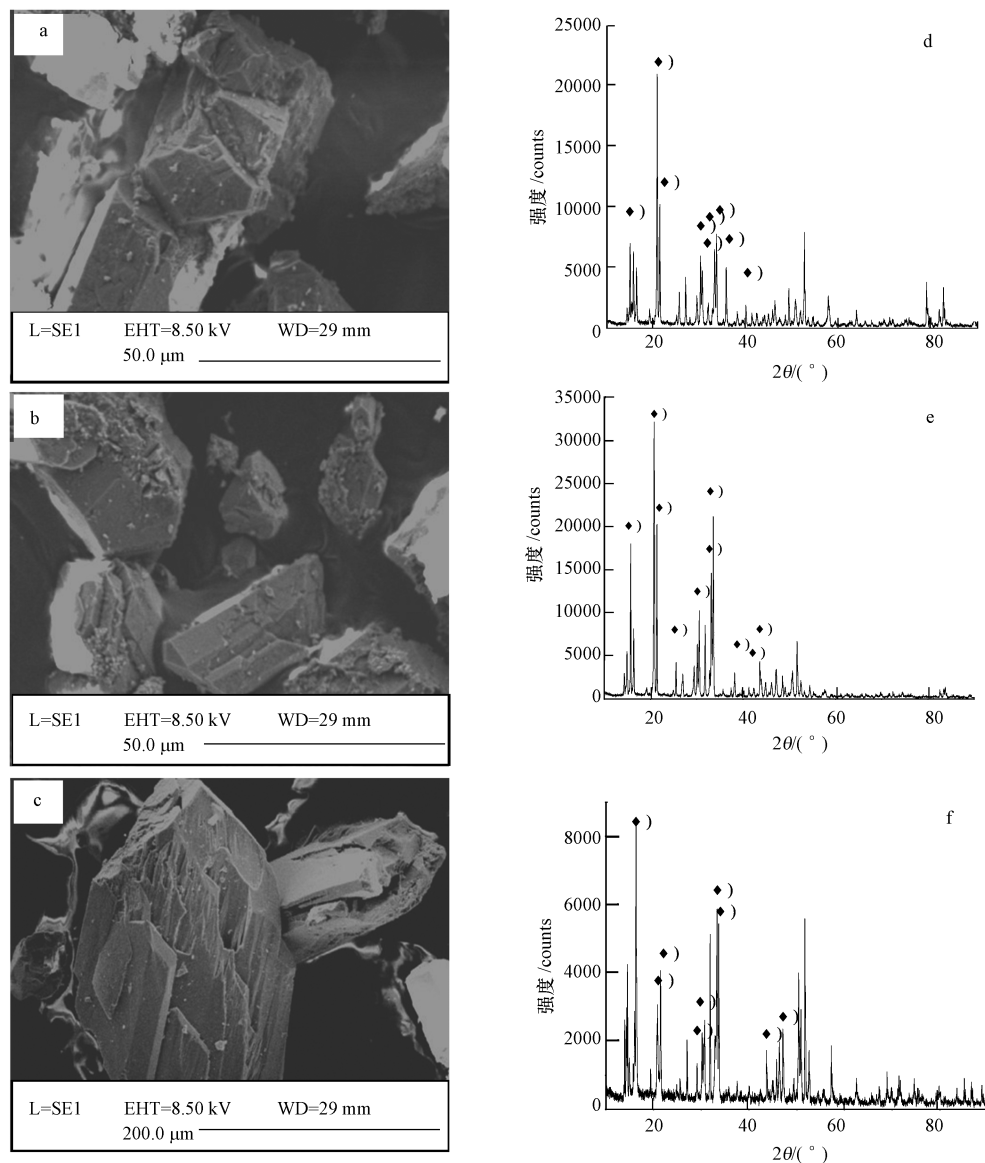


图 7 反应周期分别为 2、4 和 60 时所得晶体产物的 SEM 照片(a, b 和 c)及其相应的 XRD 图谱(d, e 和 f)

Fig.7 SEM(a, b, c) micrograph and its respective XRD(d, e, f) of the crystal under different reaction periods

在 pH=9.2 有 CO_3^{2-} 存在的条件下,同单纯的 HAP 沉淀反应相比,HAP 沉淀反应速率常数降低了约 86%, CO_3^{2-} 显著抑制了 HAP 反应.同时,Song 等 (2007)认为, CO_3^{2-} 对 MAP 产物的晶体形态和成分影响并不大,但 CO_3^{2-} 浓度增加会使磷的去除率有所降低.因此,在猪场厌氧消化液体系中, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的协同作用可有效降低两者单独存在时对 MAP 反应的影响.通过对不同反应周期下捕集器回收晶体的组分分析,并将晶体产物的主要元素含量与 MAP 的理论元素含量对比(表 3),也可明显看出,回收产物的元素含量都基本接近于 MAP 的理论含量,反应过程中其它沉淀物的生成对 MAP 晶体纯度影响不大,并且随着反应周期的增加,回收的 MAP 晶体纯度越高.

表 3 不同反应周期下捕集器上回收产物和纯 MAP 物质含量

Table 3 Chemical composition of the pure MAP and crystal obtained under different reaction periods

样品	P	Mg	N	Ca
2 个反应周期回收的 MAP	12.34%	9.14%	5.17%	1.62%
4 个反应周期回收的 MAP	12.27%	9.12%	5.16%	1.59%
60 个反应周期回收的 MAP	12.18%	9.08%	5.21%	1.38%
MAP 理论元素重量百分比	12.64%	9.80%	5.71%	—

4 结论 (Conclusions)

1) 利用曝气方式提高反应体系 pH 值进行 MAP 结晶回收磷是完全可行的;曝气时间为 180 min,猪场厌氧消化液的 pH 值可提高至 8.5,磷的平均去除率为 82%左右.

2) 反应器中 MAP 的 SI 值与废水 pH 值呈多项式函数关系,结晶反应的最佳 pH 值为 8.5~9.0;常温下(25 ℃),反应器内 MAP 回收磷的反应动力学的反应级数 n 为 2,速率常数 K_{25} 为 $7.04 \times 10^{-4} \text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

3) 在猪场厌氧消化液体系中, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的协同作用可有效降低两者单独存在时对 MAP 反应的影响.

4) 捕集器对 MAP 晶体有很好的富集效果,捕集器上回收的 MAP 产品,经 SEM、XRD 仪器表征以及化学分析,证实其纯度较高.

责任作者简介:宋永会(1967—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事水污染控制技术研究.

参考文献 (References):

- Ali M I. 2007. Struvite crystallisation in fed-batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(3): 344-356
- Arakane M, Imai T, Murakami S, *et al.* 2006. Resource recovery from excess sludge by subcritical water combined with magnesium ammonium phosphate process[J]. *Water Science and Technology*, 54(9): 81-86
- Bhuiyan M I H, Mavinic D S, Beckie R D. 2008. Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor[J]. *Journal of Crystal Growth*, 310(6): 1187-1194
- Booram C V, Smith R J, Hazen T E. 1975. Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors [J]. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 18(2): 340-343
- Cao X D, Harris W. 2008. Carbonate and magnesium interactive effect on calcium phosphate precipitation [J]. *Environment Science Technology*, 42(2): 436-442
- CEEP. 2001. Phosphorus recovery for recycling from sewage and animal manures, Summary of the Second International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes [M]. Noordwijkerhout, The Netherlands
- Doyle J D, Oldring K, Churchley J, *et al.* 2002. Struvite formation and the fouling propensity of different materials[J]. *Water Research*, 36(16): 3971-3978
- Elisabeth V M, Keith B. 2001. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams[J]. *Water Research*, 35(1): 151-159
- Forrest A L, Mavinic D S, Koch F A. 2008. The measurement of magnesium: A possible key to struvite production and process control [J]. *Environmental Technology*, 29(6): 603-612
- Grossl P R, Inskeep W P. 1991. Precipitation of dicalcium phosphate dihydrate in the presence of organic acids[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 55(3): 670-675
- 国家环境保护总局. 2002. 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
- Hao X D, Wang C C, Lan L, *et al.* 2008. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} [J]. *Water Science and Technology*, 58(8): 1687-1692
- Hirasawa I, Kaneko S, Kanai Y, *et al.* 2002. Crystallization phenomena of magnesium ammonium phosphate (MAP) in a fluidized-bed-type crystallizer [J]. *Journal of Crystal Growth*, 237-239 (Pt 3): 2183-2187
- Huang H M, Xu C J, Zhang W. 2011. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology [J]. *Bioresource Technology*, 102(3): 2523-2528
- Jordaan E M, Ackerman J A, Cicek N. 2010. Phosphorus removal from anaerobically digested swine wastewater through struvite precipitation [J]. *Water Science and Technology*, 61(12): 3228-3234
- Jorgensen T C, Weatherley L R. 2003. Ammonia removal from wastewater

- by ion exchange in the presence of organic contaminants[J]. *Water Research*, 37(8): 1723-1728
- Karak T, Bhattacharyya P. 2011. Human urine as a source of alternative natural fertilizer in agriculture: A flight of fancy or an achievable reality [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(4): 400-408
- Karakasheva D, Schmidt J E, Angelidaki I. 2008. Innovative process scheme for removal of organic matter, phosphorus and nitrogen from pig manure[J]. *Water Research*, 42(15): 4083-4090
- Li X Z, Zhao Q L. 2003. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer[J]. *Ecological Engineering*, 20(2): 171-181
- Massey M S, Ippolito J A, Davis J G, *et al.* 2010. Macroscopic and microscopic variation in recovered magnesium phosphate materials: Implications for phosphorus removal processes and product re-use[J]. *Bioresource Technology*, 101(3): 877-885
- Palma L D, Ferrantelli P, Merli C, *et al.* 2002. Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis[J]. *Waste Management*, 22(8): 951-955
- 钱锋, 宋永会, 向连城, 等. 2013. 钠型丝光沸石去除猪场废水中营养元素的试验研究[J]. *环境工程技术学报*, 3(1): 59-64
- Saidou H, Korchef A, Ben Moussa S, *et al.* 2009. Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique; Impact of the airflow rate and pH[J]. *Chemosphere*, 74(2): 338-343
- Shimamura K, Tanaka T, Miura Y, *et al.* 2003. Development of a high efficiency phosphorus recovery method using a fluidised-bed crystallized phosphorus removal system [J]. *Water Science & Technology*, 48(1): 163-170
- Song Y H, Hahn H H, Hoffmann E. 2002. The effect of carbonate on the precipitation of calcium phosphate [J]. *Environmental Technology*, 23(2): 207-215
- Song Y H, Yuan P, Zheng B H, *et al.* 2007. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater[J]. *Chemosphere*, 69(2): 319-324
- 宋永会, 钱锋, 向连城. 2011. 磷酸钙沉淀法去除猪场废水中磷的实验研究[J]. *环境科学*, 32(6): 1679-1686
- Stratful I, Scrimshaw M D, Lester J N. 2004. Removal of struvite to prevent problems associated with its accumulation in wastewater treatment works[J]. *Water Environment Research*, 76(5): 437-443
- Strickland J. 1999. Perspectives for phosphorus recovery offered by enhanced biological P removal [J]. *Environmental Technology*, 20(7): 721-725
- 王建森, 宋永会, 袁鹏, 等. 2006. 基于 PHREEQC 程序的磷酸铵镁结晶法污水处理工艺模型化研究[J]. *环境科学学报*, 26(2): 208-213
- Warmadewanthi, Liu J C. 2009. Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 64(3): 368-373
- Williams S. 1999. Struvite precipitation in the sludge stream at slough wastewater treatment plant and opportunities for phosphorus recovery [J]. *Environmental Technology*, 20(7): 743-747
- Zhang T, Ding L L, Ren H Q, *et al.* 2009. Ammonium nitrogen removal from coking wastewater by chemical precipitation recycle technology [J]. *Water Research*, 43(20): 5209-5215
- 赵庆良, 刘志刚, 李巍, 等. 2007. MAP 结晶法回收和去除尿液中的磷[J]. *环境科学*, 28(10): 2223-2229