

MAP 沉淀法目标产物最优形成条件及分析方法

郝晓地¹, 兰荔¹, 王崇臣¹, van Loosdrecht M C M²

(1. 北京建筑工程学院可持续环境生物技术研发中心, 北京 100044; 2. 荷兰代尔夫特理工大学 Kluyver 生物技术实验室, Delft 2628 BC, 荷兰)

摘要: 为了确定鸟粪石(MAP: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)形成的最优条件, 引入化学剖析法, 利用酸溶液将鸟粪石沉淀法中所得沉淀物溶解后进行相应的元素分析; 提出一种根据沉淀物中的 NH_4^+ -N 含量间接计算确定鸟粪石含量(即纯度)的分析方法. 根据这种计算分析方法, 分别得出了不同 pH 条件下以自来水(主要为地下水)和超纯水作为溶剂所合成的鸟粪石纯度, 并对 pH 和 Ca^{2+} 在鸟粪石形成过程中的影响进行了评估. 结果表明, 该计算分析方法能够有效实现对 MAP 沉淀法目标产物的定量分析, 弥补了国内外目前普遍依靠 XRD 技术定性判断所得沉淀物中鸟粪石是否存在的缺陷. 以超纯水作为溶剂时, 使鸟粪石纯度 > 90% 的最佳 pH 范围在 7.5 ~ 9.0, 而以自来水为溶剂时, 获得相同鸟粪石纯度最佳 pH 范围则是 7.0 ~ 7.5. 实际污水中常常含有相当数量的 Ca^{2+} , 实施碱性条件(pH > 8.0)的 MAP 沉淀势必大幅降低鸟粪石的纯度. 因此, 对实际污水回收磷而言, MAP 沉淀法的最优 pH 条件应控制在中性范围(< 8.0)以内.

关键词: 鸟粪石; pH; Ca^{2+} ; XRD; 酸性溶解法; 元素分析

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1120-06

Optimal Formation Conditions and Analytical Methods of the Target Product by MAP Precipitation

HAO Xiao-di¹, LAN Li¹, WANG Chong-chen¹, van Loosdrecht M C M²

(1. Research & Development Centre of Sustainable Environmental Biotechnology, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. Department of Biochemical Engineering, Delft University of Technology, Delft 2628 BC, Netherlands)

Abstract: In order to establish optimal conditions of the struvite (MAP: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) formation, acid dissolution was applied and developed to perform element analyses on the precipitates obtained from MAP precipitation, and a novel analyzing and calculating method was developed to quantitatively determine the struvite content (purity) in the harvested precipitates according to the NH_4^+ -N content. With this method, the purities of struvite were respectively determined for both ultra pure water and tap water used as solutes. At the same time, the effect of pH and Ca^{2+} on the formation and crystallization of struvite was evaluated. The newly developed method was effective enough to determine the purities of struvite, which could be a better method than qualitative X-ray diffraction (XRD). Based on the developed method, it was found that the optimal pH ranges for having a high struvite content (> 90%) were respectively at 7.5-9.0 with ultra pure water as solute and at 7.0-7.5 with tap water as solute. In real wastewater, Ca^{2+} at pH > 8.0 might result in impurities rather than struvite. Therefore, a neutral pH range (< 8.0) is proposed to perform struvite precipitation in wastewater.

Key words: struvite; pH; Ca^{2+} ; XRD; dissolution method; element analyses

在全球倡导可持续性发展的今天, 从污水处理过程中回收磷的技术日益引起人们的浓厚兴趣, 特别是通过鸟粪石(MAP: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)沉淀法回收磷更是受到研究人员的广泛关注. 鸟粪石中含有氮、磷、镁等动植物所需的营养元素, 可以直接或间接地作为肥料使用^[1~3]. 通过磷回收可以最大限度地减缓对地壳中磷矿石的开采速度. 为此, 全球许多科学家和工程师从理论和实践角度对从污水处理过程中如何获得鸟粪石进行了广泛研究^[1~7]. 鸟粪石形成主要受构晶离子浓度、pH 和温度等因素的影响; Le Corre 等^[8, 9]研究表明, Ca^{2+} 存在以及其他一些因素也会对鸟粪石的形成造成影响.

鸟粪石的矿物成分通常采用粉末 X 射线衍射

技术(XRD)^[1, 8~12]、扫描电镜能谱(SEM-EDS)^[8]来进行表征. 然而, 到目前为止, 所涉及到的 XRD 技术, 仅限于通过简单比较 XRD 谱图中衍射峰的位置和强度来定性判断所得沉淀物中是否有鸟粪石成分存在^[1, 8, 10~12], 而未实现对沉淀物中鸟粪石含量(即纯度)的定量分析. 从理论上讲, XRD 有可能定量分析混合沉淀物中鸟粪石的含量. 但实际上, 由于污水成分复杂, 沉淀物成分也变得异常复杂且不确定, 这就

收稿日期: 2008-05-21; 修订日期: 2008-07-14

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z320); 北京市属市管高等学校人才强教计划项目(BJE10016200611); 北京市教育委员会科技发展计划面上项目(KM200910016009)

作者简介: 郝晓地(1960~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为可持续污水处理技术, E-mail: haoxiaodi@bucea.edu.cn

很难利用 XRD 技术对鸟粪石含量进行定量分析。

因此,在研究最优反应条件时,探寻一种简便、易行且能定量分析鸟粪石含量的方法十分必要。况且,只有在鸟粪石含量被准确量化后,方有可能准确判断其形成的最佳反应条件。本研究首先致力于探寻一种确定鸟粪石含量的化学剖析方法,在此基础上,通过元素分析,按鸟粪石化合物中元素(Mg、N 和 P)的摩尔比(1:1:1)间接计算出鸟粪石含量。最后,把生成混合沉淀物中鸟粪石含量占主导成分(90%)时的反应条件确定为 MAP 沉淀法的最优条件。同时,面对真实污水中可能存在较多 Ca^{2+} 的问题,实验中也评估了 Ca^{2+} 对形成纯净鸟粪石的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

合成鸟粪石所用的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 和 NaOH 等药品均为分析纯化学试剂。纯鸟粪石(纯度为 99.0%,美国 Alfa-Aesar 公司生产)作为分析参考样品。

1.2 鸟粪石合成

第一系列实验中,反应溶液 I 用 0.5 L 超纯水溶解 5.0 mmol $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;反应溶液 II 用 0.5 L 超纯水溶解 6.0 mmol $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 15.0 mmol NH_4Cl 。首先把溶液 II 移入 1.5 L 塑料烧杯中,然后再将溶液 I 缓慢倒入烧杯,并使之充分混合。混合液中初始 Mg:N:P 比为 1.2:3:1^[13]。用磁力搅拌器对混合溶液进行单向搅拌。从 pH = 6.5 开始,用 NaOH 溶液(先使用过饱和 NaOH 溶液,之后再使用 1 mol/L NaOH 溶液)以 0.5 个 pH 为递增单位,分别调节混合溶液 pH,范围在 6.5 ~ 11.5。在室温条件下(约 25℃)反应 30 min 后,出现白色沉淀物。为尽可能减少对已生成的晶体的破坏,反应过程中应保持磁力搅拌器低速转动。反应结束后将溶液静置、陈化 1 h,以获得较大晶型的晶体。最后,过滤沉淀物,并用少量超纯水多次洗涤,以除去可能存在的可溶性杂质(如,铵化合物)。所得沉淀经自然干燥后,在室温(25℃)下于干燥器中储存。

第二系列实验除了以自来水代替超纯水作为溶剂外,其他操作过程均与第一系列相同。所用自来水中: $c(\text{Ca}^{2+}) = 2.17 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Mg}^{2+}) = 1.34 \text{ mmol/L}$ 。

1.3 沉淀物的晶体表征和图像分析

经干燥后的沉淀物用粉末 X 射线衍射仪

(Rigaku D/max IIIA)进行表征,并使用安装在 Zeiss 显微镜上的高分辨率彩色数字照相机(AxioCam MRc5)进行显微镜图像分析。

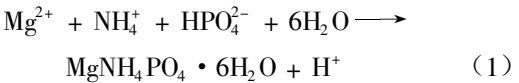
1.4 沉淀物中鸟粪石含量分析

引入化学剖析法,利用酸溶液溶解沉淀物,进行元素分析^[14],从而计算沉淀物中鸟粪石含量。具体方法是:称量 40.00 mg 沉淀物,用少量盐酸溶液(pH < 1)溶解,最后用超纯水稀释定容至 250 mL。用 ICP-AES(美国热电公司 IRIS Advantage 型)测定磷的浓度^[15],用离子色谱仪(美国戴安公司 DX-120 型)测定 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ -N 的浓度^[16]。

2 结果与讨论

2.1 鸟粪石 XRD 与显微镜图像分析

通常认为,只有 Mg^{2+} 、 NH_4^+ -N 和 PO_4^{3-} 同时存在的条件下才有可能生成鸟粪石。但是,在本实验中发现,鸟粪石形成会导致反应体系 pH 快速下降,这与 Boistelle 等^[17]和 Schuiling 等^[18]实验结果一致。这表明, HPO_4^{2-} 比 PO_4^{3-} 更易参与鸟粪石的合成反应,反应式如下:



事实上,鸟粪石形成主要受 pH、构晶离子初始浓度和 Ca^{2+} 等其他离子的影响。其中,pH 可能是控制鸟粪石形成(外形、形态和纯度)的关键因素^[1, 6, 9]。为此,在室温(25℃)条件下,固定构晶离子摩尔比与反应搅拌速度,评估 pH 变化对鸟粪石形成的影响。2 个系列实验中,分别用 XRD 和显微照片来表征晶体的形态特征,与商购鸟粪石(纯度为 99.0%,美国 Alfa-Aesar 公司生产)进行对比,结果见图 1。

图 1(仅列出几组典型图像)显示,超纯水反应体系中,pH 范围为 7.5 ~ 9.0,所得沉淀物的 XRD 谱图并没有明显的差异(如位置和强度);而在自来水反应体系中,沉淀物 XRD 谱图不存在明显差异的 pH 范围降低至 7.0 ~ 8.5。从这些 XRD 谱图中可定性判断,在上述 pH 范围内,沉淀物含有较多的鸟粪石。图 1 显微照片亦表明,在低 pH 时可以获得较大晶型晶体,且晶体呈现出规则的棒状,并少有黏附物。

在超纯水反应体系中,当 pH 超过 9.0 时,XRD 谱图中出现了较多噪声峰,且鸟粪石特征峰的强度明显减弱,甚至特征峰的位置也发生了改变。这表

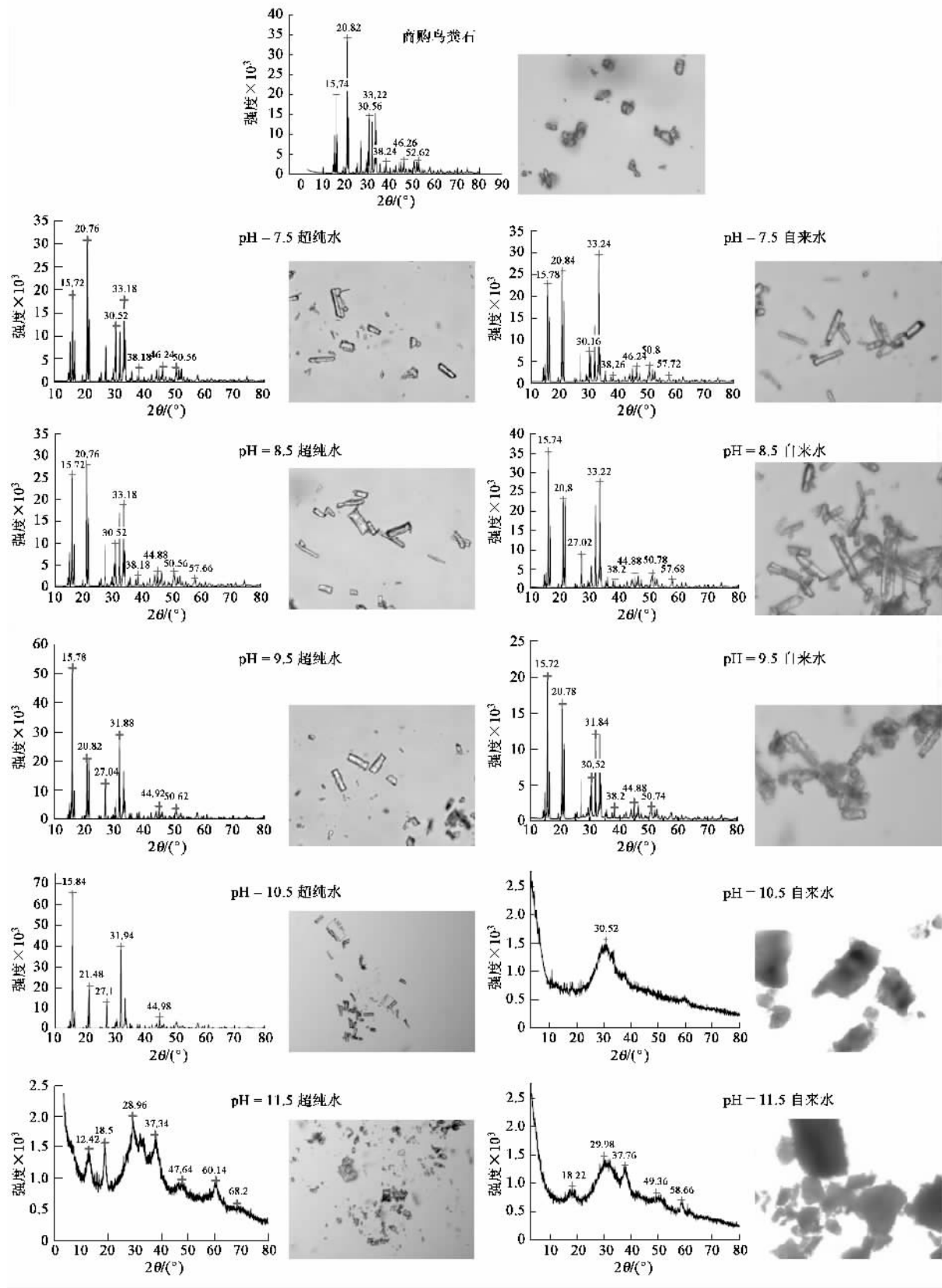


图 1 超纯水和自来水反应体系中不同 pH 下形成的沉淀物 XRD 谱图和显微照片

Fig.1 XRD and microscopic images of the precipitates formed in ultra pure water and tap water with different pH

明,沉淀物中出现了一些杂质,如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} = 5.1 \times 10^{-12}$) 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-24}$)^[19]等. 高 pH 时,沉淀物的显微照片中出现形状不规则的物质,并且逐渐变得不透明,甚至带有颜色. 在自来水反应体系中,由于 Ca^{2+} 的存在,高 pH 条件下除了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 生成外,可能会产生更多杂质,如 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_{\text{sp}} = 2.1 \times 10^{-33}$),甚至还会出现 CaHPO_4 ($K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-7}$)^[19]、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 等^[20].

图 1 显微照片还显示,在超纯水反应体系中,棒状晶体只有在 pH 为 7.5~9.0 的范围内才会出现,而在自来水反应体系中出现棒状晶体的 pH 范围是 7.0~8.5. 在这 2 个系列实验中,高 pH 时沉淀物呈现出非透明的白色、甚至是有颜色的粉末(已不再是结晶状). 可见,高 pH 时沉淀物中鸟粪石含量极少.

2.2 元素分析法确定鸟粪石含量(纯度)

为了确定沉淀物中鸟粪石含量(纯度),用酸性溶解法对沉淀物进行元素分析. 首先采用酸性溶解法对所购买的纯鸟粪石样品进行分析. 结果表明,各元素的摩尔浓度分别为: N (0.645 6 mmol/L)、P (0.646 4 mmol/L) 和 Mg (0.653 2 mmol/L),与纯鸟粪石中各元素(N、P、Mg)的理论计算值(0.652 0 mmol/L)极为吻合. 这意味着,沉淀物经酸性溶解后再进行元素分析法可以精确地计算出沉淀物中鸟粪石的含量(纯度). 借此方法,可以分别确定 2 种反应体系所生成的沉淀物中各种相关元素的含量,元素分析结果如图 2 和图 3 所示.

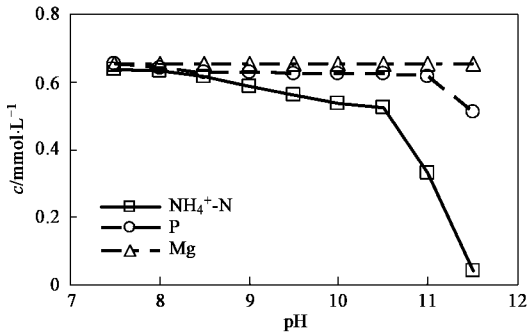


图 2 超纯水反应体系沉淀物元素分析

Fig. 2 Element analyses of the dissolved precipitates from ultra pure water

图 2 表明,超纯水体系中, $\text{pH} \leq 10.5$ 时,随着溶液中 pH 升高,沉淀物中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量逐渐减少;在 $\text{pH} > 10.5$ 后, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量急剧下降. 而磷含量到 $\text{pH} = 11.0$ 以后才发生显著变化,镁含量在整个 pH 变化范围内都没有发生显著变化.

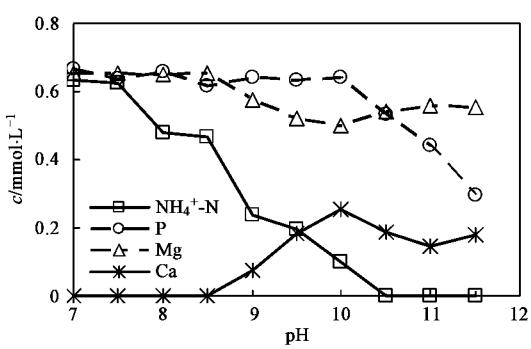
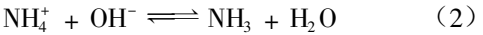


图 3 自来水反应体系沉淀物元素分析

Fig. 3 Element analyses of the dissolved precipitates from tap water

溶液中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量取决于它与 NH_3 在水溶液中的化学平衡状态,如反应式(2)所示. 碱性条件下, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量减少,平衡向 NH_3 方向移动,导致溶液中的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 以 NH_3 形式逸出、挥发^[21]. 可见,鸟粪石在高 pH 时难以形成. 另外,在高 pH 时,由于 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量下降,可能致使 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等杂质沉淀产生,这与 Lee 等^[22]的实验结果一致.



自来水反应体系中沉淀物元素分析结果如图 3 所示. 随着 pH 升高,沉淀物中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量迅速下降. $\text{pH} \geq 10.5$ 时,沉淀物中已经没有 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 存在,这说明沉淀物中不可能存在鸟粪石. $\text{pH} \leq 8.5$ 时,沉淀物中并没有检测到 Ca^{2+} . 然而, $\text{pH} > 8.5$ 时, Ca^{2+} 突然出现,这表明,沉淀物中出现了 Ca^{2+} 化合物[如 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 等],从而限制了鸟粪石形成,这与相关文献报道结果一致^[8, 20]. 此外,在 $\text{pH} > 8.5$ 的条件下,其他一些杂质[如 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$]也会共存于沉淀物中. $\text{pH} \geq 10.0$ 时,沉淀物中的 Ca^{2+} 含量甚至会影响到 PO_4^{3-} 含量,这同样限制了鸟粪石的形成.

2.3 沉淀物中鸟粪石纯度计算

如反应式(1)所示,鸟粪石中 N、P、Mg 的摩尔比是 1:1:1. 但上述实验表明,在高 pH 和 Ca^{2+} 存在条件下,P 和 Mg 都趋向于沉淀形成一些非鸟粪石成分的杂质化合物. 基于这种原因,N 含量成为计算沉淀物中鸟粪石纯度的唯一参考元素. 换句话说,沉淀物中 1 mol 的 N 等同于存在 1 mol 的鸟粪石. 因此,鸟粪石纯度可以通过式(3)计算:

$$\text{鸟粪石纯度} = \frac{n_{\text{氮}} \times M_{\text{鸟粪石}}}{m_{\text{沉淀物}}} \times 100\% \tag{3}$$

式中, $n_{\text{氮}}$ 为氮的摩尔数; $M_{\text{鸟粪石}}$ 为鸟粪石的摩尔质量; $m_{\text{沉淀物}}$ 为沉淀物质量.

根据式(3), 计算出购买的鸟粪石纯度为 98.9%, 这与标签标注纯度(99.0%)几乎一致. 可见, 用式(3)来确定沉淀物中鸟粪石纯度是可信的. 利用式(3)对 2 个系列实验所得沉淀物进行鸟粪石含量计算, 结果见图 4. 可以看出, 超纯水反应体系中随着 pH 从 7.5 升高到 10.5, 沉淀物中鸟粪石纯度逐渐降低, 其中, 鸟粪石纯度 > 90% 的最佳 pH 范围是 7.5 ~ 9.0, 而 pH > 10.5 后, 纯度则急剧下降.

图 4 还表明, 自来水反应体系沉淀物中鸟粪石纯度不仅受到 pH 的影响, 同时还受到 Ca^{2+} 的影响. 在 pH 为 7.0 和 7.5 时, 鸟粪石纯度分别为 96.8% 和 95.7%. pH > 7.5 时, 鸟粪石纯度迅速降低, 到 pH = 10.0, 已降至 15.5%. 而 pH > 10.0 后, 沉淀物中已不存在鸟粪石.

理论上, 反应溶液中 Ca^{2+} 的存在有可能形成 $\text{CaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 沉淀^[23]. 如果这种情况确实发生, 以 NH_4^+ -N 含量计算鸟粪石纯度就会出现误差. 元素分析(图 3)表明, 用自来水做溶剂的反应系列中, pH > 8.5 时沉淀物中才有 Ca^{2+} 出现, 此时可能会有少量 $\text{CaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 出现, 可能会导致某种程度的计算误差. 但是 pH ≤ 8.5 时并没有 Ca^{2+} 沉淀物出现, 这就意味着在该条件下用式(3)计算鸟粪石纯度的结果是准确的.

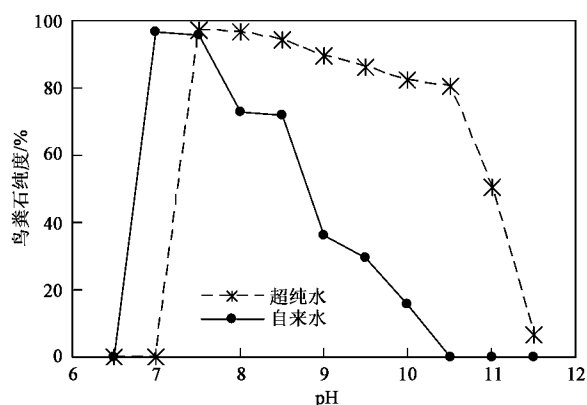


图 4 pH 对沉淀物中鸟粪石纯度的影响

Fig.4 Impact of pH on the struvite purity in the precipitates

3 结论

(1) 由于污水成分复杂, 导致鸟粪石沉淀法获得的沉淀物成分复杂且不确定, 因此, XRD 仅能定性判断沉淀物中是否存在鸟粪石, 而难以准确计算出鸟粪石的确切含量.

(2) 通过酸性溶解法将沉淀物制成的溶液进行

元素分析, 通过测定出的 NH_4^+ -N 含量来计算沉淀物中鸟粪石的纯度.

(3) 鸟粪石纯度同时受 pH 和溶液中 Ca^{2+} 的影响, 以超纯水作为溶剂时, 使鸟粪石纯度 > 90% 的最佳 pH 范围在 7.5 ~ 9.0, 而以自来水为溶剂时, 获得相同鸟粪石纯度最佳 pH 范围则是 7.0 ~ 7.5. 高 pH 时, 自来水中 Ca^{2+} 的存在会导致沉淀物中生成更多含 Ca^{2+} 的化合物, 从而影响沉淀物中鸟粪石的纯度.

(4) 由于真实污水中含有一定数量的 Ca^{2+} , 所以, 在 pH > 8.0 条件下几乎不可能获得高纯度的鸟粪石.

(5) 中性 pH 条件固然能获得高纯度鸟粪石, 但是, 反应速率也势必随之减缓. 因此, 应进一步研究在中性条件下如何加快鸟粪石生成反应速率问题.

参考文献:

- [1] Pastor L, Mangin D, Barat R, *et al.* A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process [J]. *Bioresour Technol*, 2008, **99**(14): 6285-6291.
- [2] Ronteltap M, Maurer M, Gujer W. Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine [J]. *Water Res*, 2007, **41**: 977-984.
- [3] Wilsenach J, Schuurbiers C, van Loosdrecht M. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation [J]. *Water Res*, 2007, **41**: 458-466.
- [4] 郝晓地, 戴吉, van Loosdrecht M C M. 采用数学模拟评价生物营养物去除工艺的除磷效果[J]. *中国给水排水*, 2006, **53**(3): 191-198.
- [5] Ohlinger K, Young T, Schroeder E. Predicting struvite formation in digestion [J]. *Water Res*, 1998, **26**: 2229-2232.
- [6] Abbona F, Boistelle R, Lundager H. Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration [J]. *J Cryst Growth*, 1982, **57**: 6-14.
- [7] Taylor A, Frazier A, Gurney E. Solubility products of magnesium ammonium phosphate [J]. *Trans Faraday Soc*, 1963, **59**: 1580-1584.
- [8] Le Corre K, Valsami J E, Hobbs P, *et al.* Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity [J]. *J Cryst Growth*, 2005, **283**(3-4): 514-522.
- [9] Stratful I, Scrimshaw M, Lester J. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate [J]. *Water Res*, 2001, **35**(17): 4191-4199.
- [10] Doyle J, Oldring K, Churchley J, *et al.* Chemical control of struvite precipitation [J]. *J Environ Eng*, 2003, **129**(5): 419-426.
- [11] Sundaramoorthi P, Kalaninathan S. Growth and characterization of struvite crystals in silica gel medium and its nucleation reduction process [J]. *Asian J Chem*, 2007, **19**(4): 2783-2791.
- [12] Kim D, Ryu H, Kim M, *et al.* Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate

[J]. J Hazard Mate, 2007, **146**(1-2): 81-85.

[13] 王印忠, 曹相生, 孟雪征, 等. 脱水滤液中 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 浓度对鸟粪石形成的影响[J]. 中国给水排水, 2007, **23**(19): 6-9.

[14] 杨铁金. 分析样品预处理及分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 9-12.

[15] 贺惠, 张萍. ICP-AES 法测定水中微量磷[J]. 光谱实验室, 2002, **19**(2): 244-246.

[16] Thomas D, Rey M, Jackson P. Determination of inorganic cations and ammonium in environmental waters by ion chromatography with a high-capacity cation-exchange column [J]. J Chromatogr A, 2002, **956**(1-2): 181-186.

[17] Boistelle R, Abbona F, Madsen H E. On the transformation of struvite into newberyite in aqueous systems [J]. Phys Chem Miner, 1983, **9**(5): 216-222.

[18] Schuiling R, Andrade A. Recovery of struvite from calf manure [J]. Environ Technol, 1999, **20**: 765-768.

[19] Yigit N, Mazlum S. Phosphate recovery potential from wastewater by chemical precipitation at batch conditions [J]. Environ Technol, 2007, **28**: 83-93.

[20] Battistoni P, Fava G, Pavan P, *et al.* Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals preliminary results [J]. Water Res, 1997, **31**(11): 2925-2929.

[21] Andrade A, Schuiling R. The chemistry of struvite crystallization [J]. Mineral J, 2001, **23**(5-6): 37-46.

[22] Lee S I, Weon S Y, Lee C W, *et al.* Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bitter [J]. Chemosphere, 2003, **51**: 265-271.

[23] Takagi S, Mathew M, Brown W. Structure of ammonium calcium phosphate heptahydrate, $Ca(NH_4)PO_4 \cdot 7H_2O$ [J]. Acta Cryst, 1984, **C40**: 1111-1113.