

鸟粪石法回收养猪废水中磷时 pH 对沉淀物组分的影响

鲍小丹^{1,2}, 叶志隆^{2*}, 马建华^{1*}, 陈少华², 林立峰², 颜一军²

(1. 集美大学生物工程学院, 厦门 361021; 2. 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021)

摘要: 采用鸟粪石沉淀法对养猪废水中的磷进行回收, 应用红外光谱和 X 射线衍射法, 并结合物料衡算研究 pH 变化对沉淀物组分的影响. 结果表明, 当 pH 由 8.0 升至 9.0 时, 磷去除率从 85% 增加到 94%; pH 在 9.0 ~ 11.0 范围, 磷去除率稳定在 94% 左右; 当 pH 升高至 12.0, 磷去除率急剧下降至 70%. 沉淀物组分为鸟粪石 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、钾型鸟粪石 ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 不含有硫酸盐和碳酸盐. 当 $\text{pH} < 9.0$, 沉淀物组分主要为鸟粪石; pH 在 9.0 ~ 10.0 范围时, 鸟粪石含量降低, 钾型鸟粪石、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 含量呈逐渐增加趋势; pH 由 10.0 升至 12.0 时, 鸟粪石含量急剧下降, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量快速增加, 而钾型鸟粪石快速增加并在 pH 11.0 达到最大后急剧下降. 因此, 回收养猪废水中的磷时要获得纯度高的鸟粪石产品, pH 值应控制在 8.0 ~ 9.0.

关键词: 鸟粪石; pH; 磷酸钙; 养猪废水; 沉淀物; 氨氮

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2598-06

Effect of pH on Precipitate Composition During Phosphorus Recovery as Struvite from Swine Wastewater

BAO Xiao-dan^{1,2}, YE Zhi-long², MA Jian-hua¹, CHEN Shao-hua², LIN Li-feng², YAN Yi-jun²

(1. School of Bioscience Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China; 2. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: Phosphorus recovery as struvite from swine wastewater was carried out. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and mass balance analysis were utilized to analyze the species of precipitated minerals under different pH conditions. Results showed that increasing pH from 8.0 to 9.0 resulted in the increase of phosphorus removal efficiency from 85% to 94%. A relatively stable phosphorus removal at 94% was observed at pH 9.0-11.0, whereas a drastic decline to 70% was detected when pH increased to 12.0. The minerals precipitated in the deposits were struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), K-struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), amorphous calcium phosphate [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ACP] and $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Struvite was the dominant species in the precipitate at pH 8.0-9.0. Enhancing pH from 9.0 to 10.0 resulted in struvite decline and gave rise to K-struvite and ACP steadily. With regard to highly alkaline conditions at pH above 10, drastic decrease of struvite and rapid increase of ACP and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ were observed. Maximum concentration of K-struvite was obtained at pH 11.0, following a sharp decline to pH 12.0. Controlling pH between 8.0 and 9.0 could inhibit other minerals formation and obtain the highly pure struvite crystal product.

Key words: struvite; pH; calcium phosphate; swine wastewater; precipitate; ammonia nitrogen

随着我国养猪业经营方式的规模化与集约化, 猪场废水带来的环境问题日益严重, 是形成农业面源污染的主要因素之一^[1]. 养猪废水中含有高浓度氮磷元素, 常规净化处理工艺难以实现其出水达标排放; 另一方面, 磷作为一种不可再生资源迅速减少, 开展磷回收的工作受到广泛重视^[2-5]. 以鸟粪石 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, struvite) 形式从畜禽养殖废水中回收磷具有很好的应用前景^[6,7], 不仅能减少畜禽养殖废水因排放对环境造成的污染, 还可以回收氮磷等营养元素, 回收的鸟粪石是一种优良的缓释肥料, 在化肥产业市场应用前景广阔^[8,9].

利用鸟粪石法回收废水中的磷时, pH 是影响鸟粪石产率的关键因素, 也是决定回收产品纯度的主要因素之一. 林亲铁等^[10]采用正交试验方法从污水

厂污泥浓缩液中回收鸟粪石, 试验结果显示, pH 是影响氮磷回收的最重要因素, 当 pH 升至 10.0 时, 磷的回收率达到最大, 为 81.9%. 郝晓地等^[11]和王崇臣等^[12]在纯水和自来水体系中进行鸟粪石沉淀, 获得高纯度鸟粪石的 pH 范围是 7.0 ~ 7.5; pH > 8.0 时, 钙的存在会大幅度降低鸟粪石的纯度. Wang 等^[13]从厌氧塘出水中回收鸟粪石, 得到磷回收的最佳 pH 为 8.7, 且此时鸟粪石纯度最高; 当 pH > 10.0 时有无定形态的沉淀物产生. 黄颖等^[14]考察了从模

收稿日期: 2010-10-27; 修订日期: 2011-02-16

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-451)

作者简介: 鲍小丹 (1985 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为食品科学、水处理控制技术, E-mail: baoxiaodan8@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zlye@iue.ac.cn; jianhuam1957@126.com

拟废水中进行鸟粪石沉淀的沉淀物形态特征,并同时测定了沉淀物中的氮、磷、镁元素组分含量,推测 pH 8.5~9.5 时沉淀物为鸟粪石,pH 10.0~11.0 时,沉淀物中可能存在 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{OH}$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 养猪废水是一个复杂体系,除含有氮磷营养元素外,还含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等多种离子. 这些离子在不同 pH 时可能生成磷酸钙、碳酸镁、碳酸钙、硫酸钙等多种形式的沉淀物,不但会抑制鸟粪石沉淀反应,而且会降低回收产品的品质,影响其市场化应用的前景. 然而,目前缺乏不同 pH 条件下养猪废水中氮磷回收时沉淀物组分和形态的相关研究. 本研究应用红外光谱、X 射线衍射法(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等检测方法,并结合物料衡算方法就鸟粪石法回收养猪废水中磷时不同 pH 条件下所得沉淀物进行分析,以确定其主要成分和晶体类型,旨在为鸟粪石法应用于养猪废水氮磷回收提供参考.

1 材料与方法

1.1 试验水样

试验水样来源于福建厦门银祥集团无公害生猪出口基地污水处理系统厌氧消化池的上清液,水样于 4℃ 条件下保存. 具体水质如表 1 所示.

表 1 养猪废水水质/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Characteristics of swine wastewater used in test / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$					
项目	测定值	项目	测定值	项目	测定值
pH	7.61	SS	202.67	K	266.16
总磷	75.01	TOC	994.30	Na	53.23
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	63.75	SO_4^{2-}	78.12	Zn	0.14
总氮	457.76	Cl^-	88.32	Fe	0.31
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	404.00	Ca	86.28	Ni	0.17
TS	1254.67	Mg	25.42	As	未检出

1.2 试验过程

试验在 pH 分别为 8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5、11.0、11.5、12.0 条件下进行. 室温条件下(约 25℃),取养猪废水 297 mL 于 500 mL 锥形瓶中,用 4 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节 pH 在 8.0~12.0,于磁力搅拌器上充分搅拌混匀,转速为 200 r/min,再加入 5 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 3.2 mL,控制 $n(\text{N}):n(\text{P}):n(\text{Mg})=14:1:1.6$,持续搅拌 30 min,控制反应过程 pH 分别稳定在 8.0~12.0. 反应结束后静置 60 min,上清液经 0.45 μm 滤膜抽滤,分析滤液中的磷酸盐、氨氮及金属离子含量;沉淀物用去离子水洗涤 3 次,并在 35℃ 烘 24 h,然后储存于干燥器中,留待分析. 每组试验做 3 个平行.

固相沉淀物中各元素组分含量测定采用硝酸溶液进行溶解,具体步骤如下:称取一定量的沉淀物,用 0.1 mol/L 的 HNO_3 溶解,再用纯水定容至 100 mL,然后分别测定其中的 N、P、Mg、Ca、K 浓度.

1.3 分析方法

pH 测定采用 PHS-3C 酸度计. 溶液中氨氮和磷酸盐的测定,采用 QuickChem 8500 型流动注射分析仪(Lachat Instruments, USA);Ca、Mg 离子的测定采用原子吸收光谱仪(M6 AA Spectrometer, Thermo Electron Corporation, USA); SO_4^{2-} 和 Cl^- 的测定采用离子色谱仪(Dionex ICS-2500, USA);TOC 的测定采用 TOC 分析仪(TOC-V CPH Analyzer, Shimadzu, Japan);K、Na、Zn、Fe、Ni、As 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行检测(Optima 7000DV, USA). 经干燥后的固体样品与溴化钾混合均匀后压成薄片用傅里叶红外光谱仪(Nicolt iS10, ThermoFisher, USA)测定官能团,波数范围为 4 000~400 cm^{-1} . 用粉末 X 射线衍射仪(X'Pert PROMPD, Holland)和扫描电子显微镜(HITACHI S-4800, Japan)进行组分和晶体形态分析.

2 结果与讨论

2.1 pH 对磷去除率的影响

鸟粪石沉淀时,元素组成按 $n(\text{N}):n(\text{P}):n(\text{Mg})=1:1:1$ 进行反应. 养猪废水中氨氮的含量高,反应过程中需加入部分 MgCl_2 以控制较高的 $n(\text{Mg}):n(\text{P})$ 从而更有利于磷的去除. pH 是决定废水中氮磷去除效率的关键因素. 由图 1 可以看出, pH 由 8.0 升至 9.0 时,磷去除率逐渐增加;当 pH 在 9.0~11.0 时,磷的去除率稳定在 94% 左右,这与

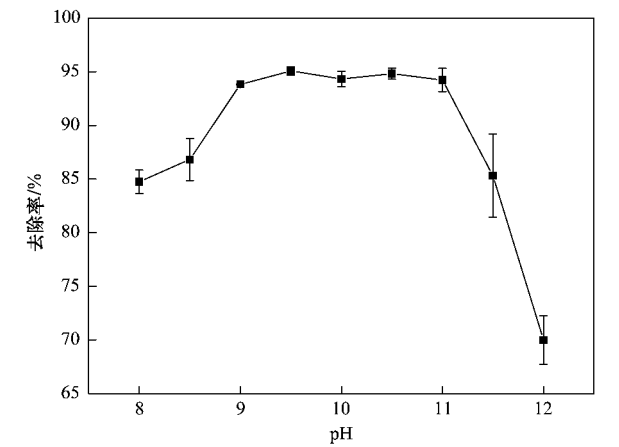


图 1 不同 pH 条件下 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率
Fig. 1 Phosphorus removal efficiency under different pH conditions

Nelson 等^[15]研究得到的养猪废水中磷的去除率相当. 当 pH 升高至 12.0 时, 磷去除率急剧下降至 70%. 已有研究表明 pH < 9.0 时, 反应液中高氨氮含量有利于鸟粪石的形成^[16]; 当 pH > 9.0 时, NH_4^+ 会转变成 NH_3 而改变 N:P:Mg 的摩尔比, 从而影响鸟粪石的形成^[17]. 本研究结果发现, pH 在 9.0 ~ 11.0 之间变化对磷的去除率无显著影响, 这可能与磷沉淀的存在形式密切相关. 关于磷沉淀形态将在 2.3.3 节进行分析.

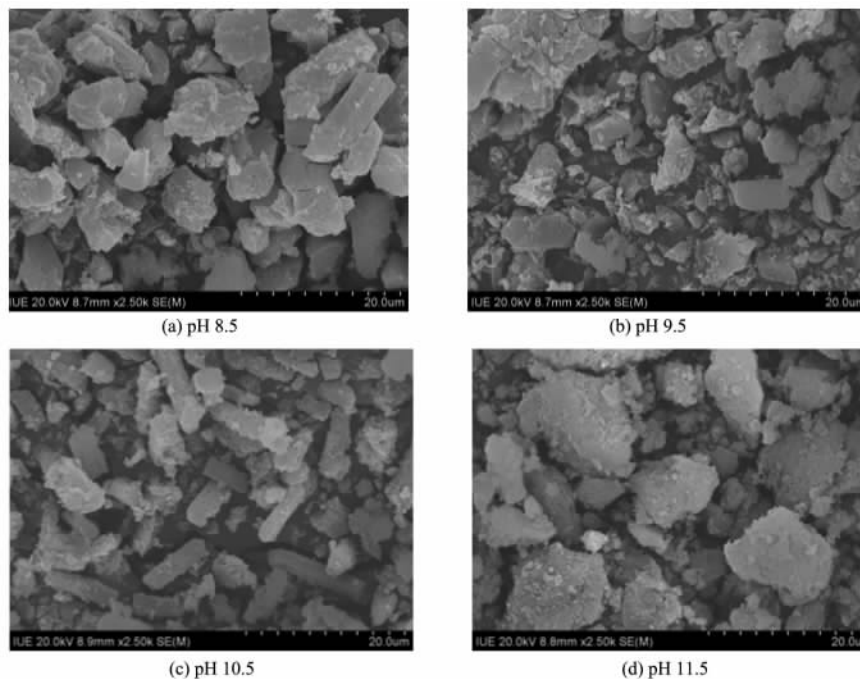


图 2 不同 pH 条件下沉淀物的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the precipitates under different pH conditions

2.3 沉淀物组分分析

2.3.1 红外光谱分析

图 3 为各 pH 条件下所得沉淀物的红外光谱图. pH 8.0 ~ 12.0 的样品均在波数 1 006 ~ 1 050 cm^{-1} 、580 cm^{-1} 和 460 ~ 472 cm^{-1} 处检测到显著的 PO_4^{3-} 特征吸收峰^[18], 说明各 pH 条件下回收到的沉淀物中均含有磷酸盐组分. 由图 3 中 NH_4^+ 1 430 ~ 1 440 cm^{-1} 的特征峰^[19] 及其强弱可以得出鸟粪石组分存在于所有样品中, 但不同 pH 值时含量不同. SO_4^{2-} (波数 1 100 cm^{-1})^[20] 和 CO_3^{2-} 的特征峰 (波数 870 cm^{-1} 、1 450 cm^{-1} 和 1 820 cm^{-1})^[21] 在所有样品中均未检出, 表明所回收的沉淀物中不含有硫酸盐和碳酸盐. 由上述结果可以得出磷酸盐是沉淀物中的主要组分.

2.3.2 XRD 分析

2.2 pH 对沉淀物形态的影响

pH 变化影响养猪废水中存在的复杂离子平衡体系, 进而影响沉淀物的组分和形态. 由扫描电镜图谱 (图 2) 可以看出 (仅列出几组典型图像), pH 8.5 时沉淀物颗粒粗大, 晶型规则; pH 9.5 和 10.5 时沉淀物颗粒变小, 无定形物质增多; pH 11.5 时沉淀物中规则晶体颗粒极少, 绝大部分为无定形物质. 由此可知, 沉淀物组分大体分为晶体物质和无定形物质.

图 4 为各 pH 条件下沉淀物扫描得到的 XRD 谱图 (仅列出几组典型谱图), $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XRD 标准卡片号 71-2089) 和 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XRD 标准卡片号 75-1076) 的谱图与 pH 8.0 ~ 11.0 时所得的 XRD 谱图在角度位置、衍射峰数目、相对强度上都吻合, 说明 pH 8.0 ~ 11.0 时, 所得沉淀物中晶体为鸟粪石或钾型鸟粪石 ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 当 pH 为 12.0 时, XRD 谱图背景噪声强烈, 此时沉淀物中主要为无定形组分, 晶体组分含量少. 由此可以得出, 回收沉淀物中含有的晶体组分为鸟粪石或同构形的钾型鸟粪石, 但可能存在无定形态的磷酸盐, 下面将进一步分析.

2.3.3 物料衡算

本研究采用物料衡算法对沉淀物中可能存在的无定形组分进行分析. 图 5 为不同 pH 条件下所回

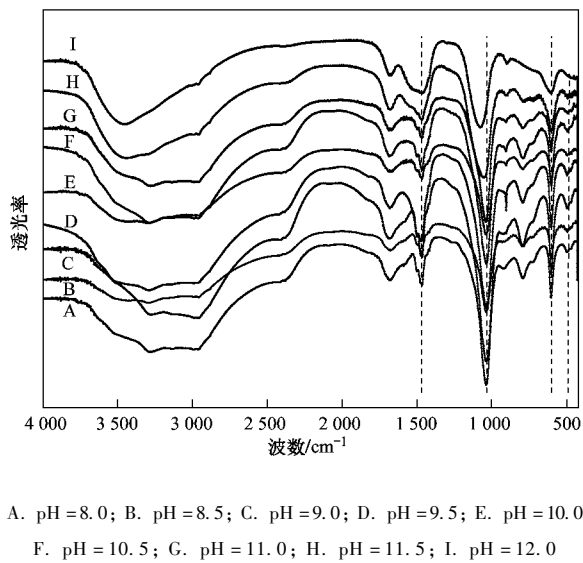


图 3 不同 pH 条件下沉淀物的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of precipitates under different pH conditions

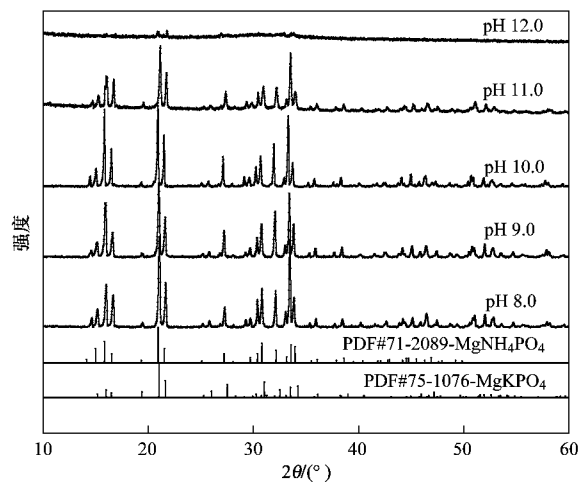


图 4 不同 pH 条件下沉淀物的 XRD 谱图

Fig.4 XRD results of the precipitates under different pH conditions

收沉淀物中 P、Mg、N、Ca、K 的浓度. 由图 5 可知, 随着 pH 增加, 沉淀物中 K 的浓度先升高后又降低, 在 pH 11.0 时, 达到最高值, 结合 XRD 谱图分析可以断定, K 主要以 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式进行沉淀.

各个 pH 条件下生成的沉淀物中均存在 Ca, 且随着 pH 升高, Ca 浓度持续增加, 说明沉淀物中含有钙的磷酸盐, 且浓度不断升高; pH 8.0 ~ 10.0 时, 氮的浓度下降缓慢, pH 10.0 ~ 12.0 时氮浓度急剧下降, 说明沉淀物中鸟粪石浓度在不断降低. Mg 在 pH 10.0 ~ 12.0 时并没有对应氮浓度降低的趋势, 反而升高, 表明此时镁不全以 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式进行沉淀, 沉淀物中还存在其他 Mg 的化合物.

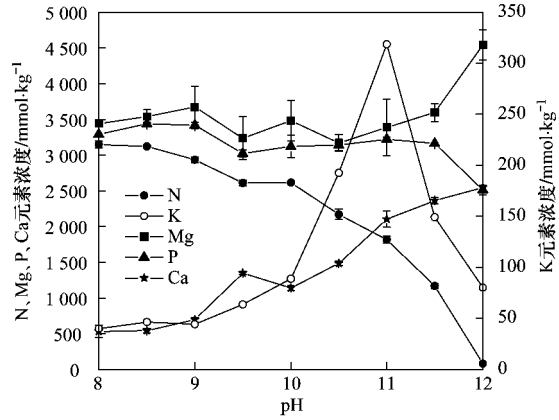


图 5 不同 pH 条件下沉淀物元素分析

Fig.5 Element analyses of the dissolved precipitates under different pH conditions

厌氧消化后的养猪废水中含有各种无机离子, 包括 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等, 在 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀的同时, 也可能形成含 Mg 的磷酸盐化合物, 这包括 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 仅在低 pH (< 6.0) 和高 $n(\text{Mg})/n(\text{P})$ 条件下生成^[22], 而 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 的反应速率极其缓慢, 往往需要数天^[23]. 因此在本试验条件下, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 都无法生成. 不过, 本试验中发现, pH 11.0 时沉淀物中存在相对较高的钾型鸟粪石 ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

养猪废水中 Ca^{2+} 的含量相对较高, 在鸟粪石沉淀体系内可能形成含钙的磷酸盐有 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 CaHPO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 由文献 [24] 可知, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是在 pH 5.0 ~ 6.0 条件下, 由 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水解而来. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀反应的发生主要由 pH 决定. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaHPO_4 在 pH < 7.0 的条件下生成^[25], 而 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀反应发生在 pH 9.0 ~ 11.0^[26]. 因此, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 可在本试验过程中产生. 对于 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$ 来说, 它的前驱体包括 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 虽然从热力学角度来说可能形成 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$, 但是它的动力学过程却非常缓慢^[22], 往往需要几天时间. 在本试验的条件下 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 也没有足够时间转换成为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$ ^[27]. 基于以上分析, 并结合红外光谱

与 XRD 测试结果,沉淀物中 Ca 的磷酸盐形式为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

由以上讨论可知,pH 升高沉淀物中 Ca 浓度不断增大,且均以 $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 的形式进行沉淀. pH > 10.0 时,氮元素浓度不断减少,但沉淀物中 Mg 元素浓度不减,反而增大,说明沉淀物不仅仅是鸟粪石、钾型鸟粪石和无定形磷酸钙,还有其他含 Mg 的化合物存在. 由于在高 pH 条件下容易生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2^{[16]}$,因此可以确定沉淀物中镁的非磷酸盐化合物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 需要指出的是,在红外光谱图中并没有发现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 羟基的伸缩振动峰,这是因为 OH 振动峰比较弱,而且很容易被沉淀物中存在的杂质所掩盖^[28].

3 结论

(1) 用鸟粪石沉淀法回收养猪废水中的磷时,当 pH 由 8.0 升至 9.0,磷去除率由 85% 增加到 94%;pH 在 9.0 ~ 11.0 时,磷去除率稳定在 94% 左右;pH 升高至 12.0 时,磷去除率急剧下降至 70%.

(2) 所得沉淀物组分有鸟粪石 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、钾型鸟粪石 ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,不含有硫酸盐和碳酸盐.

(3) 当 pH < 9.0,沉淀物组分主要为鸟粪石;pH 在 9.0 ~ 10.0 范围,鸟粪石含量降低,钾型鸟粪石、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 呈逐渐增加趋势;pH 由 10.0 升高到 12.0 时,鸟粪石含量急剧下降, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在沉淀物中的含量则快速增加,但钾型鸟粪石含量快速增加并在 pH 11.0 达到最大后急剧下降. 因此,要获得纯度高的鸟粪石产品,pH 值应控制在 8.0 ~ 9.0.

参考文献:

[1] Martinez J, Dabert P, Barrington S, *et al.* Livestock waste treatment systems for environmental quality, food safety, and sustainability[J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100** (22): 5527-5536.

[2] 彭剑峰,宋永会,袁鹏,等. SPRR 工艺回收养猪废水营养成分研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, **41**(6):2173-2178.

[3] Cordell D, Drangert J O, White S. The story of phosphorus: global food security and food for thought [J]. *Global Environmental Change*, 2009, **19**(2):292-305.

[4] 郝晓地,衣兰凯,王崇臣,等. 磷回收技术的研发现状及发展趋势[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(5):897-907.

[5] 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.

[6] Gilbert N. Environment: the disappearing nutrient[J]. *Nature*, 2009, **461**(7265):716.

[7] 霍守亮,席北斗,刘鸿亮,等. 磷酸铵镁沉淀法去除与回收废水中氮磷的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2007, **26**(3): 371-376.

[8] Le Corre K S, Valsami-Jones E, Hobbs P, *et al.* Agglomeration of struvite crystals [J]. *Water Research*, 2007, **41** (2): 419-425.

[9] 佟娟,陈银广,顾国维. 鸟粪石除磷工艺研究进展[J]. *化工进展*, 2007, **26**(4):526-530.

[10] 林亲铁,刘国光,尹光彩,等. 磷酸铵镁法回收污泥浓缩液中氮磷的影响因素研究[J]. *环境工程学报*, 2010, **4**(9): 2029-2032.

[11] 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.

[12] 王崇臣,郝晓地,王鹏,等. 不同 pH 下鸟粪石 (MAP) 法目标产物的分析与表征[J]. *环境化学*, 2010, **29**(4):759-763.

[13] Wang J, Burken J G, Zhang X Q, *et al.* Engineered struvite precipitation: impacts of component-ion molar ratios and pH[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, **131** (10):1433-1440.

[14] 黄颖,林金清,李洪临. 鸟粪石法回收废水中磷的沉淀物的组成和晶形[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(2):353-359.

[15] Nelson N O, Mikkelsen 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.

[16] Liu W J C. Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, **64**(3):368-373.

[17] Ye Z L, Chen S H, Wang S M, *et al.* Phosphorus recovery from synthetic swine wastewater by chemical precipitation using response surface methodology [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **176**(1-3):1083-1088.

[18] Li J D, Li Y B, Zhang L, *et al.* Composition of calcium deficient Na-containing carbonate hydroxyapatite modified with Cu (II) and Zn (II) ions[J]. *Applied Surface Science*, 2008, **254** (9):2844-2850.

[19] Banks E, Chianelli R, Korenstein R. Crystal chemistry of struvite analogs of the type $\text{MgMPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M^+ = potassium (1+), rubidium (1+), cesium (1+), thallium (1+), ammonium (1+) [J]. *Inorganic Chemistry*, 1975, **14** (7): 1634-1639.

[20] Gustafsson J P, Renman A, Renman G, *et al.* Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment[J]. *Water Research*, 2008, **42** (1-2): 189-197.

[21] Huang C K, Kerr P F. Infrared study of the carbonate minerals [J]. *The American Mineralogist*, 1960, **45**(2):311-324.

[22] Musvoto E V, Wentzel M C, Ekama G A. Integrated chemical-physical processes modelling-II. Simulating aeration treatment of

- anaerobic digester supernatants[J]. *Water Research*, 2000, **34**(6):1868-1880.
- [23] Mamais D, Pitt P A, Cheng Y W, *et al.* Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digesters[J]. *Water Environment Research*, 1994, **66**(7):912-918.
- [24] Çelen I, Buchanan J R, Burns R T, *et al.* Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure [J]. *Water Research*, 2007, **41**(8):1689-1696.
- [25] Chaïrat C, Oelkers E H, Schott J, *et al.* Fluorapatite surface composition in aqueous solution deduced from potentiometric, electrokinetic, and solubility measurements, and spectroscopic observations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(24):5888-5900.
- [26] Montastruc L, Azzaro-Pantel C, Biscans B, *et al.* A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, **94**(1):41-50.
- [27] 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]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(14):6285-6291.
- [28] Frost R L, Klopogge J T. Infrared emission spectroscopic study of brucite [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1999, **55**(11):2195-2205.