

羟基磷酸钙联合生物介质结晶除磷新工艺

王东豪^{1,2}, 郑平^{1*}, 邱琳¹, 邓正栋² (1.浙江大学环境工程系, 浙江 杭州 310058; 2.陆军工程大学国防工程学院, 江苏 南京 210007)

摘要: 将颗粒污泥引入结晶除磷过程, 开发了羟基磷酸钙联合生物介质结晶除磷新工艺. 运用自主设计的除磷反应器, 考察了 pH 值、Ca/P、HRT 对工艺性能的影响. 试验结果显示, 对含磷浓度为 30mg/L 的模拟废水, 优化工艺参数为 pH=12、Ca/P=3.34(摩尔比)、HRT=60min, 除磷率为 99.81%, 出水磷浓度低至 0.057mg/L. 采用优化工艺参数, 该工艺对猪场废水的除磷率为 85.85%, 出水磷浓度为 4.67mg/L. 磷元素在除磷产物中得到富集, 尤其在反应器顶部、中部, 除磷产物中磷含量达到 37.68% 和 36.57%(以 P_2O_5 计), 且主要以羟基磷酸钙形态存在, 达到优质磷矿石标准, 具有较高的回收价值.

关键词: 羟基磷酸钙; 生物介质; 结晶除磷; 工艺优化; 产物分析

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2017)11-4117-08

New process for phosphorus removal with the combination of biological medium addition and calcium hydroxyphosphate crystallization. WANG Dong-hao^{1,2}, ZHENG Ping^{1*}, QIU Lin¹, DENG Zheng-dong² (1. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. College of Defense Engineering, The Army Engineering University of PLA. & Tech, Nanjing 210007, China). *China Environmental Science*, 2017, 37(11): 4117~4124

Abstract: Anaerobic granular sludge was introduced to phosphorus removal system, creating a new process for phosphorus removal with the combination of biological medium addition and calcium hydroxyphosphate crystallization. The effects of pH, Ca/P ratio, HRT on the performance of new process were investigated to optimize process parameters. The results demonstrated that the optimal parameters were pH = 12, Ca/P = 3.34 (mole ratio), HRT = 60min for synthetic wastewater with phosphorus concentration of 30mg/L. Under the optimal condition, phosphorus removal efficiency was 99.81% and the effluent phosphorus concentration was 0.057mg/L. The new process was operated for the phosphorus removal from piggery wastewater, which phosphorus removal efficiency was 85.85% and the effluent phosphorus concentration was 4.67mg/L. The phosphorus was enriched in the product, especially in the top and central part of reactor. The phosphorus of product mainly existed in the form of hydroxyapatite and its content by P_2O_5 was 37.68% and 36.57% respectively, which has reached the standard of high quality phosphate rock and has a high value for phosphorus reuse.

Key words: Hydroxyapatite; biological medium; phosphorus removal with crystallization; process optimization; product analysis

磷元素是造成水体富营养化的最主要污染因子之一. 有研究表明, 当水体中的总磷含量达到 0.015mg/L 时, 便足以引发水体富营养化^[1-2].

一方面, 我国水体磷素污染严重, 亟待治理. 另一方面, 磷是工农业发展的重要资源. 然而, 磷元素在地球化学循环中属于典型的沉积型循环, 是一种不可再生资源^[3-4]. 据报道, 全球每年所需磷矿中有 28% 可以从水体中回收, 但目前水体中磷回收率不足 20%^[5]. 因此, 研发兼具资源化的废水除磷新技术, 迫在眉睫.

目前常用的除磷方法包括生物法、化学法、生物-化学联合法、物化法、结晶法等, 其中以生物法和化学法应用最为普遍^[6-7]. 生物法存在着对废水成分要求较高、运行灵活性差、出水难达标排放的缺点^[8]. 化学法中以化学沉淀技术运用最广. 以铝盐、铁盐作除磷剂的传统化学法, 存在着沉淀速率慢、固液分离差、污泥含水率高等缺

收稿日期: 2017-05-02

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2015C03013)

* 责任作者, 教授, pzheng@zju.edu.cn

点^[9].且传统的生物法与化学法均注重除磷而无法有效回收废水中磷酸盐^[10].钙盐结晶除磷技术是一种新型废水资源化利用技术^[11],因其除磷率高,速度快,对废水水质要求较低、药剂成本省、操作简便且对磷资源有较好的回收利用性能而备受人们青睐^[12-15].传统的钙盐结晶法在废水中投加晶种诱导结晶,去除废水中的磷酸盐,同时回收结晶产物^[16],但其结晶条件严苛,需要较大的过饱和度才能使结晶产物沉淀分离.现阶段钙盐结晶法所采用的晶种主要有以下 3 类:天然材料(以磷灰石^[17]、方解石^[18]为代表);工业副产物(以转炉渣^[19]、赤泥^[20]为代表);改性材料(以雪硅钙石^[21]为代表).上述 3 种材料分别存在各自的缺陷:以天然材料作晶种结晶除磷,除磷效果远劣于改性材料^[22];以工业副产物——赤泥作晶种,处理高浓度含磷废水时出水浑浊,结晶产物沉淀性能差,且赤泥无法再次使用^[20];以改性材料作晶种,除磷过程易受外界离子干扰,结晶过程不稳定^[23].因此传统钙盐结晶法尚有较大改进空间.

基于钙盐结晶除磷法,本研究引入生物介质——颗粒污泥作为诱捕介质,研发了废水治污蓄磷新技术——羟基磷酸钙联合生物介质结晶除磷工艺,以期在除磷的同时提高磷回收率.颗粒污泥的生物相容性好,有利于回收产物的再利用.考察了 pH 值、Ca/P、HRT 对羟基磷酸钙联合生物介质结晶除磷新工艺除磷性能的影响,优化工艺参数;验证了优化工艺参数在实际废水除磷中的有效性;分析了除磷产物的成分,评估新工艺的磷回收价值.

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , AR, >99.5%)配制磷浓度为 30mg/L 的模拟含磷废水,浓度以 P 计.无水氯化钙(CaCl_2 , AR, >95%)配制所需钙浓度的钙盐除磷剂,浓度以 Ca 计.生物介质选用浙江省某造纸厂厌氧池颗粒污泥,粒径为 1~1.5mm.颗粒污泥浸泡水洗,除去污泥表面杂质及轻浮的污泥后备用.采用 2mol/L NaOH (NaOH, AR, >99.5%)及 2mol/L HCl (HCl, AR, 含量 36.0%~

38.0%)调节模拟废水 pH 值.实际废水取自浙江省义乌市某养猪场沉淀池出水,水质为:总磷 32.88mg/L, pH 值 5.68, 可溶性 COD 1420mg/L, NH_4^+-N 1783mg/L, SS 210mg/L.

1.2 试验装置

试验装置为自主设计的一体化生物介质除磷反应器.如图 1 所示.反应器由有机玻璃制成,自下而上设有布水区、结晶反应区、排泥口和出水口,有效容积 2.6L.反应器置于 20~25℃ 恒温室中运行.模拟废水和钙盐除磷药剂分别由蠕动泵泵入反应器.反应器床层由颗粒污泥填充.进水流经反应器主体后由上部出水口排出,过 0.45 μm 滤膜后测定出水正磷酸盐浓度.

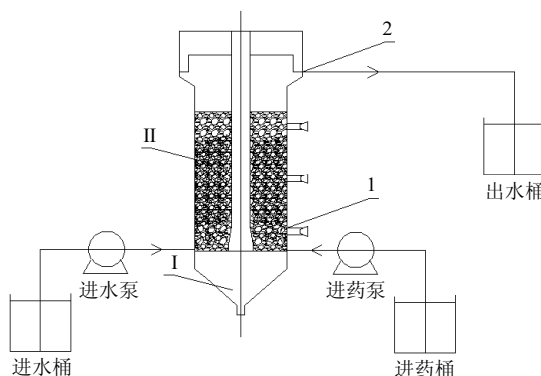


图 1 反应装置示意

Fig.1 Details of the reactor

1.排泥口;2.出水口;I.布水区;II.结晶反应区

1.3 分析方法

正磷酸盐采用钼锑抗分光光度法(GB/T 11893-1989)^[24]进行测定^[25],实际废水需过 0.45 μm 滤膜;pH 值采用 S-9V 型酸度计(GB6920-86)^[26]进行测定;晶种表征扫描采用电子显微镜(德国 Zeiss, EV018)及能谱分析(日本 Horiba, EX-250X)、傅里叶红外光谱(美国 NICOLET, NEXUS870)、X 射线衍射(德国 Bruker, D8 Advance D-MAX2RB).

2 结果与讨论

2.1 工艺条件优化

2.1.1 pH 值 由式(1)可知,在碱性条件下磷酸

盐与钙离子反应生成羟基磷酸钙,且随着 pH 值的升高,反应向着生成羟基磷酸钙方向进行.保持温度 25℃ 恒定,初始 $C_p=30\text{mg/L}$, $\text{Ca/P}=3.34$, 容积负荷 $1\text{kgP}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 恒定,试验了 pH 值对羟基磷酸钙联合生物介质结晶除磷工艺的影响,得到除磷率、出水磷浓度与 pH 值的关系如图 2 所示.

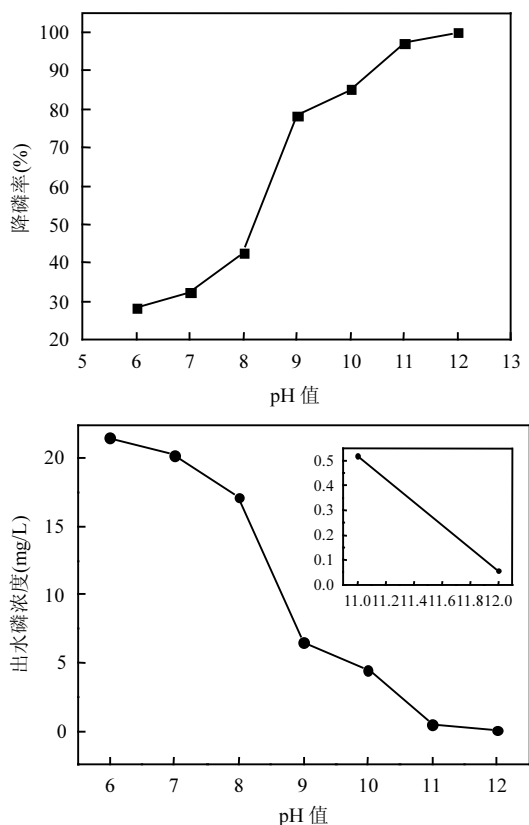
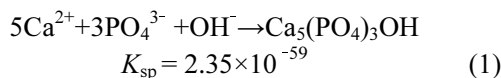


图2 pH值对羟基磷酸钙联合生物介质除磷工艺除磷性能的影响

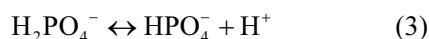
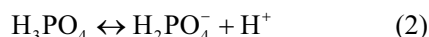
Fig.2 Effect of pH on phosphorus removal with calcium crystallization



由图 2 可知,pH 值对羟基磷酸钙联合生物介质除磷工艺性能具有显著影响.当 pH 值从 6.0 升至 12.0 时,出水磷浓度下降 21.45mg/L,除磷率上升 71.5%.pH 值从 6.0 升至 7.0 时,除磷率从 28.3% 升至 32.5%,除磷率增幅仅为 4.2%,出水磷浓度仅下降 1.26mg/L.pH 值从 7.0 升至 9.0 时,除磷率从

32.52% 升至 78.3%,增幅高达 45.78%,出水磷浓度从 20.25mg/L 降至 6.51mg/L,降幅达 13.74mg/L.当 pH 值从 9.0 上升到 12.0 时,除磷率增幅减小,但仍保持 7.66%/pH.在整个试验过程中,除磷率稳步提高并逐渐稳定至 99.81%,此时出水磷浓度为 0.057mg/L,低于 0.5mg/L (GB8978-1996、一级 A 标准)^[27].处理效果远优于以羟基磷灰石、雪硅钙石作为晶种的传统钙盐结晶法(其出水磷浓度分别为 3.5、1.91mg/L)^[28-29].

究其原因,主要是模拟废水中的溶解性磷酸盐以 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 、 H_3PO_4 等形态共同存在^[30],各部分所占的比例与 pH 值有关.磷酸盐在溶液中存在以下平衡:



某种形态的磷酸盐在溶液中的平衡浓度与总浓度之间的分配可用分布系数 γ 表征,可定义为某种形态的磷酸根的平衡浓度与总浓度之比.

γ_1 、 γ_2 、 γ_3 分别表示 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的分布系数,存在以下关系:

$$\text{pH}=6 \text{ 时}, \gamma_1=0.941, \gamma_2=5.92 \times 10^{-2}, \gamma_3=2.61 \times 10^{-8},$$

$$\gamma_1 =$$

$$\frac{K_{a1}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad (5)$$

$$\gamma_2 =$$

$$\frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad (6)$$

$$\gamma_3 =$$

$$\frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad (7)$$

PO_4^{3-} 所占比例很小,反应体系中磷酸根的存在形态以 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 为主,几乎没有 PO_4^{3-} ,有效离子浓度积 $Q=5.65 \times 10^{-53}$,接近羟基磷灰石的 $K_{\text{sp}}=2.35 \times 10^{-59}$,除磷效果很差.pH=7.5 时, $\gamma_1=3.34 \times 10^{-1}$, $\gamma_2=6.65 \times 10^{-1}$, $\gamma_3=9.26 \times 10^{-6}$,废水中磷酸根以 HPO_4^{2-} 为主, PO_4^{3-} 所占比例上升,有效离子浓度

积 $Q=8.01 \times 10^{-44}$, 除磷率显著提高. 随着 pH 值的升高, 反应体系中 PO_4^{3-} 所占比例增大, 反应趋向生成羟基磷酸钙. pH=12 时, $\gamma_1=1.10 \times 10^{-5}$, $\gamma_2=6.94 \times 10^{-1}$, $\gamma_3=3.05 \times 10^{-1}$, PO_4^{3-} 所占的比例远大于 pH=7.5 时所占的比例, 有效离子浓度积 $Q=9.10 \times 10^{-26}$, 除磷率大幅上升.

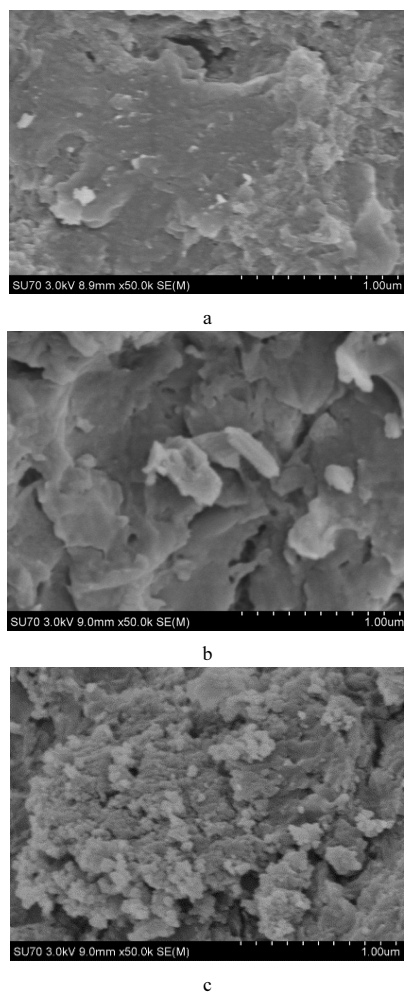


图3 pH 值对结晶产物形貌影响

Fig.3 Effect of pH on crystal morphology

a: 初始状态下颗粒污泥形貌; b: pH=9, HRT=125min, Ca/P=3.34:1;
c: pH=12, HRT=125min, Ca/P=3.34:1

对结晶除磷产物进行扫描电镜分析, 结果如图 3 所示. 与原始状态的颗粒污泥相比, pH=9 时颗粒污泥表面出现少量结构疏松的针片状物质, 推测为羟基磷酸钙晶体. 当 pH=12 时, 颗粒污泥表面出现颗粒状物质联结成片, 推测为羟基磷酸钙

颗粒相互粘结而成. pH 值的升高有利于颗粒污泥表面颗粒物质的形成与包裹; pH 值的升高不仅影响颗粒污泥表面附着产物的多寡, 也影响其形貌. 综合考虑工艺除磷率以及产物回收性能, pH=12 为最优参数.

2.1.2 钙磷比 由于钙盐与磷酸盐以一定的计量关系进行沉淀结晶反应(如式 1 所示), Ca/P 的变化会改变钙盐与磷酸盐沉淀反应的化学平衡, 形成不同的沉淀过饱和度, 进而直接影响废水除磷效率. 在保持温度 25℃, 初始 $C_p=30\text{mg/L}$, pH=12, 容积负荷 $1\text{kg P}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的条件下, 由图 4 可知: 随着溶液中 Ca/P 从 0.83 升高至 5.0, 除磷率先升高后保持稳定. 当 Ca/P 摩尔比从 0.83 增大到 3.34 时, 除磷率从 16.35% 升至 99.81%, 增幅高达 83.46%, 此时出水磷浓度为 0.057mg/L. Ca/P 比继续增大到 5 时, 除磷率保持稳定, 增幅仅有 0.18%.

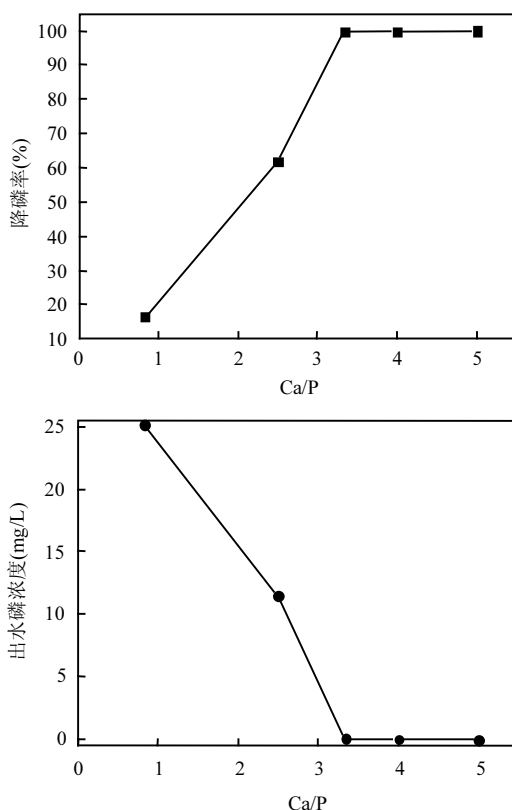


图4 Ca/P 对钙法结晶除磷工艺性能的影响

Fig.4 Effect of Ca/P on phosphorus removal with calcium crystallization

究其原因, Ca/P 是影响反应速率的重要因素之一, 是内在热力学驱动力的外在表现^[30]. 根据钙离子与磷酸根的化学反应式(1), 理论上 HAP 结晶反应的 $n(\text{Ca}): n(\text{P})$ 为 1.67:1. 钙离子浓度升高有助于提高磷酸盐去除率. 因此 $\text{Ca/P}=0.83$ 时, 有效离子浓度积 $Q=8.67 \times 10^{-29}$, 除磷率仅为 16.35%. 随着 Ca/P 的增加, 溶液的过饱和度随之提高. $\text{Ca/P}=3.34$ 时, 有效离子浓度积 $Q=9.10 \times 10^{-26}$, 钙磷反应和结晶反应得到有效促进, 除磷率大幅提升.

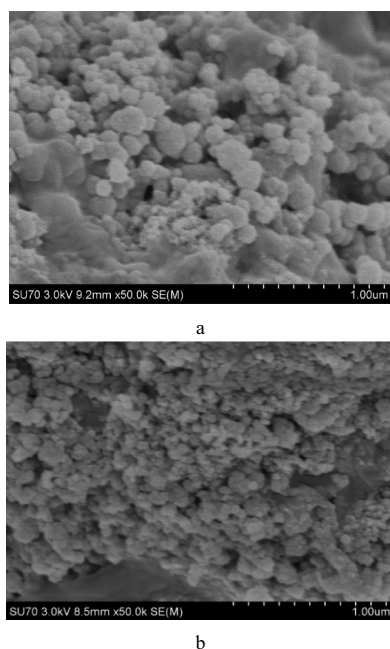


图 5 Ca/P 对结晶产物形貌的影响

Fig.5 Effect of Ca/P on crystal morphology

a: $\text{pH}=12$, $\text{HRT}=125\text{min}$, $\text{Ca/P}=5:1$; b: $\text{pH}=12$, $\text{HRT}=125\text{min}$, $\text{Ca/P}=3.34:1$

根据钙离子与磷酸根的化学反应式(8), 反应体系中存在的碳酸根离子会影响钙盐结晶反应, 降低产物的结晶度和品质; 同时碳酸根离子会降低钙盐沉淀剂的有效性, 增加除磷成本. 据文献报道^[31], 适当增大 Ca/P 比, 一方面驱动反应趋向生成羟基磷酸钙, 另一方面降低 CO_3^{2-} 对磷酸钙沉淀反应的抑制作用. 对 $\text{Ca/P}=3.34$ 与 $\text{Ca/P}=5$ 的结晶产物所作的扫描电镜分析(图 5)可知, $\text{Ca/P}=5$ 时的晶体结合度、致密性远不如 $\text{Ca/P}=3.34$. 当

Ca/P 继续增大至 4, 甚至 5 时, 除磷率仅提升 0.19%, 对除磷率贡献甚微.

赵亚丽等^[31]的研究结果也表明, 当钙磷比较小时, 不利于工艺的经济性. 综合考虑除磷效果以及经济性, 处理高浓度含磷废水的最优 Ca/P 为 3.34.

2.1.3 水力停留时间(HRT) HRT 可决定废水与沉淀试剂及生物介质接触时间的长短, 从而影响羟基磷酸钙在生物介质表面的附着、成核、结晶过程. HRT 过小废水在反应器内停留时间短, 与钙盐试剂接触不充分, 无法有效结晶, 影响工艺的除磷率; 而过度延长 HRT 又会增加运行成本与基建费用.

在本研究中, 水力停留时间(HRT)指主反应区的空床停留时间. 在保持温度 25°C , 初始 $C_p=30\text{mg/L}$, $\text{pH}=12$, $\text{Ca/P}=3.34:1$ 的条件下, 由图 6 可知, 当 HRT 由 30min 提高到 60min 时, 除磷率由 49.54% 提高至 81.73%, 增幅高达 32.19%; 当 HRT 超过 80min 时, 再增加 HRT 对提高除磷率的贡献很小. HRT = 60min 时, 在 120min 的持续运行时间内, 除磷率达到 99.7%, 此时出水磷浓度低于检出限. 考虑在 60min 的持续运行时间内, HRT = 80min 和 HRT = 60min 的除磷率只相差 0.9%, 在 120min 的持续运行时间内, 都可以将磷完全去除.

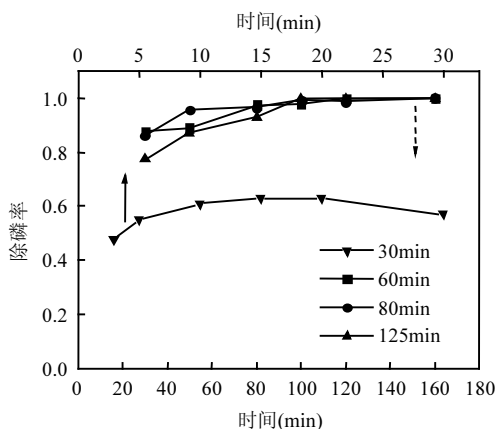


图 6 HRT 对钙盐结晶除磷工艺性能的影响

Fig.6 Effect of HRT on phosphorus removal with calcium crystallization

究其原因, 晶体的结晶、成核需要一定的反

应时间.HRT=30min,水力停留时间过短,模拟废水与钙盐试剂接触不充分,晶体难以成核,无法有效结晶,去除效果极易受进水水质(磷酸盐组分浓度偏高)的影响^[32],导致除磷率低下.HRT=60min,模拟废水与钙盐试剂接触充分,颗粒污泥表面产生羟基磷酸钙,为后续结晶消除了诱导期^[29,33-34],进一步提高了反应速率.HRT>60min,水力停留时间已不再是结晶反应的限制性因素,再延长停留时间对除磷率贡献不大,但会增加运行成本.综合考虑以上情况,处理高浓度含磷废水最优为 HRT=60min.

2.2 实际废水的除磷效果

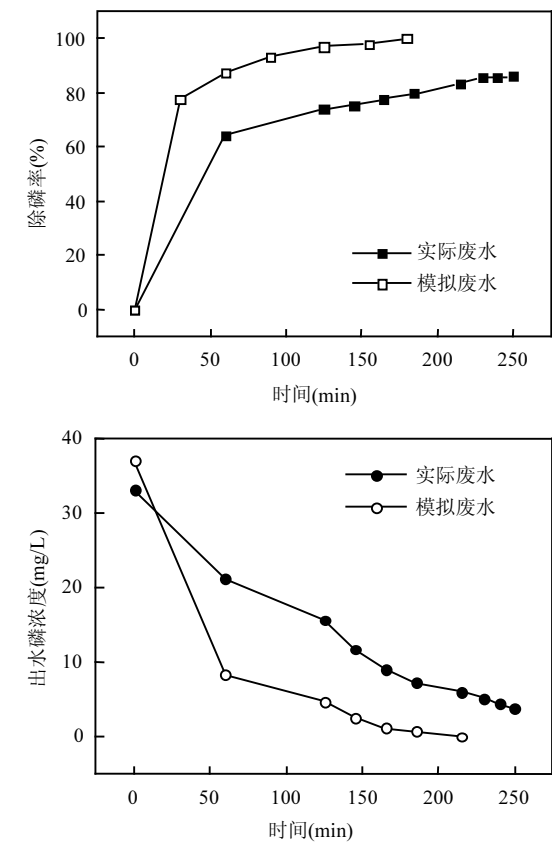


图7 钙盐结晶除磷工艺对模拟废水与实际废水的除磷效率

Fig.7 Comparison of phosphorus removal between synthetic wastewater and real wastewater with calcium crystallization

实际废水较模拟废水具有水质参数复杂的

特点.因此在获取足够的数据后,考察了新工艺对实际废水的处理效果.猪场排放废水主要包含猪尿、猪粪和猪舍冲洗水^[35],属于高浓度含磷有机废水,其含磷量普遍在 30~50mg/L.

在保持温度 25℃,初始 $C_p=32.88\text{mg/L}$, $\text{pH}=12$, $\text{Ca/P}=3.34:1$, $\text{HRT}=125\text{min}$ 的条件下,处理实际废水时,反应 250min 后达到稳定,磷去除率为 85.85%,出水磷浓度为 4.67mg/L(图 7).鉴于实际废水的水质复杂,含有高含量氨氮,导致处理效果不如模拟废水,但处理效果依然低于畜禽养殖业污染物排放标准(GB 18596-2001)^[36]中总磷排放标准 8mg/L.以颗粒污泥作为晶种,处理水质更为复杂的高浓度猪场废水时,处理时间远短于以改性材料作为晶种,处理生活污水的传统钙盐结晶法(24h)^[22],且除磷率也小幅提升.

结合电镜图 8,实际废水的除磷产物,所产生的晶体形状显著不同于模拟废水除磷产物的晶体形状,主要以不规则的条片状叠加连结.实际废水成分的复杂性和不确定性干扰了反应及结晶过程.

从总体上看,以新工艺处理实际废水,可达到较为理想的除磷效果.

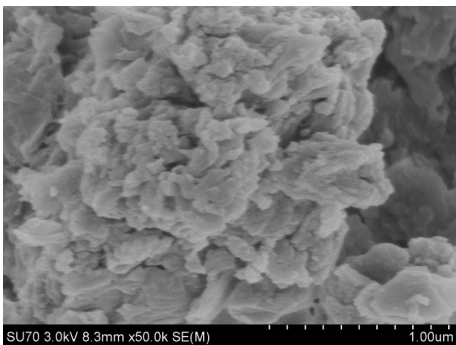


图8 钙盐结晶除磷工艺处理实际废水的结晶产物
Fig.8 Crystal product from real wastewater

2.3 产物分析

2.3.1 产物组成品位分析 为了明确羟基磷酸钙联合生物介质除磷工艺除磷产物中的化合物组成,采用 XRD 粉晶衍射对产物进行了表征,结果如图 9 所示.结果表明,除磷产物在衍射角为 29.0°、30.3°、31.1°和 36.0°处有尖锐的特征

峰,其相对强度分别为 100.0%、63.1%、47.4% 和 20.3%。对样品进行定性分析,其主要成分为碳酸钙(CaCO_3)、羟基磷酸钙($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)、无定形磷酸钙($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ACP)以及三斜磷钙石(CaHPO_4),可利用性较好。结晶除磷颗粒污泥失去一些原始颗粒污泥的衍射峰,峰的位置和强度都类似纯羟基磷酸钙晶体,推断结晶成分为羟基磷酸钙(HAP),可见联合除磷工艺具有较佳的结晶性能和可回收性能,同时利用颗粒污泥减少了晶体投加成本,达到了以废治废的目的。

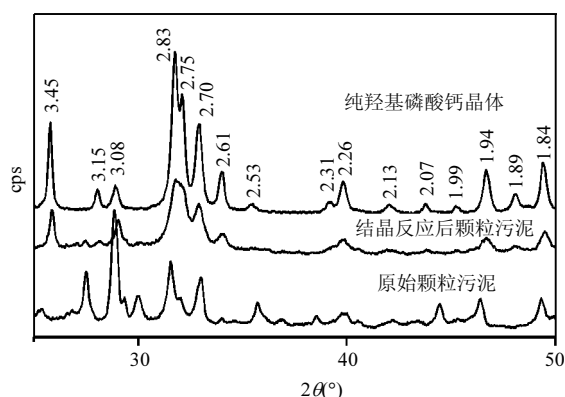


图9 结晶产物 XRD 分析

Fig.9 XRD analysis of Crystal product

2.3.2 回收价值检验 为了验证新工艺中磷元素的富集情况,选取几组代表性工况条件,测定了钙盐结晶除磷反应后颗粒污泥的磷浓度。 P_2O_5 和 CaO 所占百分比计算为:

$$\text{P}_2\text{O}_5\% = C_P \times 0.25 \times 142 \times 100 / (62 \times 50) \quad (9)$$

$$\text{CaO}\% = C_{\text{Ca}} \times 0.25 \times 56 \times 100 / (40 \times 50) \quad (10)$$

式中: C_P 和 C_{Ca} 分别为 P 浓度和 Ca 浓度,mg/L。

根据《磷矿质量评价》[(GB/T 1868-1995)]^[37], P_2O_5 含量超过矿石质量 35% 的磷矿即为富磷矿。在本研究中,每次试验的颗粒污泥均为前次试验后清洗并浸泡 24h 的污泥。反应器顶部和中部的钙盐结晶除磷颗粒污泥 C_P 分别为 0.329, 0.318mg/L,换算成 P_2O_5 含量分别达到 37.68% 和 36.57%,均超过 35% 的富磷矿标准,可以作为优质磷矿石使用。

3 结论

3.1 优化了羟基磷酸钙联合生物介质结晶除磷新工艺的参数。对于初始磷浓度为 30mg/L 的模拟废水,最优参数为:pH=12、Ca/P=3.34 (摩尔比)、HRT=60min; 在优化条件下,出水磷浓度 0.057mg/L,磷去除率为 99.81%。

3.2 探明了羟基磷酸钙联合生物介质结晶除磷新工艺对猪场废水的除磷效能。猪场废水磷浓度为 32.88mg/L,处理出水磷浓度 4.67mg/L,磷去除率为 85.85%。

3.3 分析了羟基磷酸钙联合生物介质结晶除磷新工艺除磷产物的资源化价值。在钙盐结晶除磷产物中磷得到富集,主要以羟基磷酸钙晶体形态存在,磷含量高于 35% (以 P_2O_5 计) 的优质磷矿石标准,具有较高的回收价值。

参考文献:

- [1] Paterson M J, Schindler D W, Hecky R E, et al. Comment: Lake 227 shows clearly that controlling inputs of nitrogen will not reduce or prevent eutrophication of lakes [J]. Limnol. Oceanogr, 2011,56(4):1545-1547.
- [2] 郝晓地. 可持续污水-废物处理技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006:27-32.
- [3] 张军晓, 李绪录, 肖志建. 深圳湾及邻近水域总溶解磷的来源和时空分布 [J]. 中国环境科学, 2015,35(3):871-878.
- [4] 王雪蕾, 王新新, 朱利, 等. 巢湖流域氮磷面源污染与水华空间分布遥感解析 [J]. 中国环境科学, 2015,35(5):1511-1519.
- [5] Chowdhury R B, Moore G A, Weatherley A J, et al. A review of recent substance flow analyses of phosphorus to identify priority management areas at different geographical scales [J]. Resources Conservation and Recycling, 2014,83:213-228.
- [6] Clark T, Stephenson T. Development of a jar testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design [J]. Water Research, 1999,33(7):1730-1734.
- [7] Banu J R, Do K U, Yeom I T. Effect of ferrous sulphate on nitrification during simultaneous phosphorus removal from domestic wastewater using a laboratory scale anoxic/oxic reactor [J]. World J. Microbiol. Biotechnol., 2008,24:2981-2986.
- [8] 候红勋, 王淑荣, 王亚宜, 等. A/O 型氧化沟的旁侧化学除磷试验研究 [J]. 中国给水排水, 2006,22(7):30-33.
- [9] 吴海林, 杨开, 土红宇, 等. 废水除磷技术的研究和发展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003,4(1):53-54.
- [10] 陈小光, 张萌, 厉帅, 等. 磷酸钙盐结晶除磷工艺性能研究

- [J]. 环境工程学报, 2013,7(7):2552-2556.
- [11] Song Y H, Dietfried D, Ute B Seed selections for crystallization of calcium phosphorus recovery [J]. *Journal of Environmental Science*, 2007,19(5):591-595.
- [12] Song Y H, Hahn H H, Erhard H E Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery: A thermodynamics evaluation [J]. *Chemosphere*, 2002,48(10):1029-1034.
- [13] Song Y H, Weidler P G, Berg U, et al. Calciteseeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery [J]. *Chemosphere*, 2006,63(2):236-243.
- [14] Song Y H, Hahn H H, Erhard H E. Effect of humic substances on the precipitation of calcium phosphate [J]. *Journal of Environmental Science*, 2006,18(5):852-857.
- [15] 高 英,叶 荣,宋永会,等.溶液条件对磷酸钙沉淀法回收磷的影响 [J]. 安全与环境学报, 2007,7(3):58-62.
- [16] Desmidt E, Ghyselbrecht K, Zhang Y, et al. Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015,45(4): 336-384.
- [17] Bellier N, Chazarenc F, Comeau Y. Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite [J]. *Water Research*, 2006,40(15): 2965-2971.
- [18] Song Y H, Weidler P G, Berg U, et al. Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery [J]. *Chemosphere*, 2006,63(2):236-243.
- [19] Kim E H, Yim S B., Jung H C., et al. Hydroxyapatite crystallization from a highly concentrated phosphate solution using powdered converter slag as a seed material [J]. *Journal of Hazardous Material*, 2006,136(3):690-697.
- [20] 胡 怡,宋永会,钱 锋,等.赤泥诱导磷酸钙结晶法回收废水中的磷 [J]. 环境工程技术学报, 2014,4(1):60-66.
- [21] 张林生,叶 峰,吴海锁,等.多孔陶粒结晶床除磷试验研究 [J]. 东南大学学报,自然科学版, 2003,33(5):664-667.
- [22] 张蓓蓓.以合成雪硅钙石为晶种回收含磷废水中的磷 [D]. 北京:中国地质大学, 2007.
- [23] 张红梅.以合成雪硅钙石为晶种回收含磷废水中的磷 [D]. 北京:中国地质大学, 2007.
- [24] GB 11893-1989 钼酸铵分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [25] 魏复盛.水和废水监测分析方法 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002:243-248.
- [26] GB 6920-86 玻璃电极法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [27] GB8978-1996 污水综合排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [28] Ohlinger K N, Young T M, Schroeder E D. Predicting struvite formation in digestion [J]. *Wat. Res.*, 1998,32(12):3607-3614.
- [29] 葛 杰,钱 锋,宋永会,等.白云石石灰流化结晶污水除磷工艺 [J]. 环境科学学报, 2014,34(6):1480-1488.
- [30] 王 铸,杜 兵,刘 寅.羟基磷酸钙结晶除磷研究进展 [J]. 环境工程, 2015,11(4):16-20.
- [31] 赵亚丽,宋永会,等.不同 Ca/P 比下碳酸根对磷酸钙沉淀反应回收磷的影响 [J]. 环境工程学报, 2014,8(5):1756-1760.
- [32] 杨树成,贺延龄,张鹏翔,等.不同底物条件下 UASB 反应器中碳酸钙的沉淀 [J]. 环境科学, 2009,30(3):822-826.
- [33] 杨万万.碳酸钙沉淀诱导期影响因素的研究 [J]. 四川化工, 2008,11(4):5-7.
- [34] .薛 华,李隆弟,郁鉴源,等.分析化学 [M]. 北京:清华大学出版社, 1994.
- [35] 宋永会,钱 锋,向连城.磷酸钙沉淀法去除猪场废水中磷的实验研究 [J]. 环境科学, 2011,32(6):1679-1686.
- [36] GB 18596-2001 畜禽养殖业污染物排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [37] GB/T 1868-1995 磷矿石和磷精矿采样与样品制备方法 [S]. 北京:中国标准出版社, 2004
- 作者简介:** 王东豪(1994-),男,福建福州人,陆军工程大学国防工程学院军事环境中心硕士研究生,主要研究方向为废水脱氮除磷及资源化研究.