

鸟粪石结晶成粒技术研究进展

李咏梅 刘鸣燕 袁志文

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 鸟粪石法处理高浓度氮磷废水具有去除效果好、反应速度快等特点, 但该方法的缺陷在于生成的晶体非常细小, 不易与水分离。鸟粪石结晶成粒技术克服了鸟粪石沉淀固液分离难、易堵塞管道等问题, 同时还能回收鸟粪石副产品, 具有较高的环境效益和经济效益。总结了鸟粪石晶体的生长机制, 详细论述了影响鸟粪石晶体颗粒形成和生长的因素, 并介绍了目前鸟粪石结晶成粒技术工业化应用的成功范例, 在此基础上对其未来的研究方向进行了展望。

关键词 鸟粪石 颗粒 结晶 沉淀

Review of the struvite crystallization technology LI Yongmei, LIU Mingyan, YUAN Zhiwen. (State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: Using struvite precipitation method to treat wastewater with high-strength ammonia and phosphorus has many advantages, such as high removal rate and reaction velocity. Struvite crystallization can avoid the problems of solid-liquid separation and the clogging in pipes, which are caused by the fine particulates of struvite. In this paper, the mechanisms of struvite crystallization, the factors influencing the formation and growth of struvite crystallization were broadly summarized. The successful application of struvite crystallization method was also introduced. Finally, the future researches on struvite crystallization were proposed and the necessity to study struvite crystallization in China was suggested.

Keywords: struvite; particulate; crystallization; precipitation

随着工业化进程的不断加快, 我国氮磷污染物的排放量急剧增加。氮磷污染所引起的水体富营养化十分严重, 近年来, 湖泊“水华”和近海“赤潮”频频发生。根据可持续发展的理念, 对于高浓度氮磷废水的处理, 不仅要追求高效脱氮除磷的环境治理目标, 还要追求节能降耗、充分回收有价值的氮磷资源等更高层次的环境经济效益目标。磷酸铵镁沉淀法(又称鸟粪石法)能够很好地满足上述要求, 其作用机制是向氮磷废水中投加镁盐(Mg^{2+}), 使 Mg^{2+} 与废水中的 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 反应生成磷酸铵镁($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), 俗称鸟粪石沉淀, 从而同时去除污水中的氮和磷, 并收获鸟粪石副产品。

鸟粪石法不仅可以有效地去除水中的氮、磷, 生成的鸟粪石沉淀还可以作为缓释肥料用于农业生产和花卉种植^[1], 甚至可以制成清洁剂、化妆品^[2], 是一种集环境效益和经济效益为一体的水处理方法。

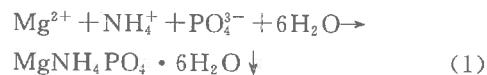
鸟粪石法的缺陷在于生成的晶体非常细小, 不易与水分离, 工业化应用中会导致二沉池出水水质下降, 并且细小的晶体很容易在管路中淤积, 造成管

道和设备的堵塞。为了解决这个问题, 鸟粪石结晶成粒技术应运而生, 该技术以晶体生长动力学为基础, 通过对相关因素的控制, 将反应体系维持在鸟粪石晶体的生长阶段, 组成晶体的离子不断结合到晶胚上, 晶体逐渐长大, 最终长成具有一定密度和硬度的大颗粒物质, 通过重力沉淀从水中去除。颗粒状鸟粪石纯度高, 容易与水分离, 回收方便, 具有较高的经济效益, 近年来成为各国科学家研究的热点。

1 鸟粪石结晶成粒技术原理

1.1 鸟粪石结晶机制

当水中含有 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 3 种离子时, 在一定的 pH 下, 可以按照 $Mg^{2+} : PO_4^{3-} : NH_4^+ = 1 : 1 : 1$ 生成鸟粪石沉淀, 反应方程见式(1)^[3]。



鸟粪石沉淀的生成与溶液中 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 的活度积(K_{os})有关, 当 K_{os} 大于鸟粪石溶度积(K_{sp})时, 溶液中就会自发形成沉淀。 K_{os} 、 K_{sp} 的计

第一作者: 李咏梅, 女, 1968 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为水污染控制。

算公式分别见式(2)、式(3)。

$$K_{\text{os}} = \gamma_{\text{Mg}^{2+}} [\text{Mg}^{2+}] \times \gamma_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+] \times \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} [\text{PO}_4^{3-}] \quad (2)$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}]_e [\text{NH}_4^+]_e [\text{PO}_4^{3-}]_e \quad (3)$$

式中: $\gamma_{\text{Mg}^{2+}}$ 、 $\gamma_{\text{NH}_4^+}$ 、 $\gamma_{\text{PO}_4^{3-}}$ 分别为各离子的活度系数; $[\text{Mg}^{2+}]$ 、 $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 分别为各离子的摩尔浓度, mol/L; $[\text{Mg}^{2+}]_e$ 、 $[\text{PO}_4^{3-}]_e$ 、 $[\text{NH}_4^+]_e$ 分别为沉淀-溶解平衡时溶液中各离子的摩尔浓度, mol/L。

实际废水中共存的一些离子(如 Ca^{2+} 、 K^+ 、 CO_3^{2-} 等)可以与组成鸟粪石的 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 反应, 从而影响溶液的饱和度, 因此, 很难预测实际废水中鸟粪石的生成潜能。SONEYINK 和 JENKINS 提出了条件溶度积^[4] (P_s) 的概念, 鸟粪石的条件溶度积表示为:

$$P_s = [\text{Mg}^{2+}]_{\text{total}} \times [\text{NH}_4^+]_{\text{total}} \times [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{total}} = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{(\alpha_{\text{Mg}^{2+}} \alpha_{\text{NH}_4^+} \alpha_{\text{PO}_4^{3-}}) \times (\gamma_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{NH}_4^+} \gamma_{\text{PO}_4^{3-}})} \right) \quad (4)$$

式中: $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{total}}$ 、 $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{total}}$ 、 $[\text{NH}_4^+]_{\text{total}}$ 分别为溶液中各离子的总摩尔浓度, mol/L; $\alpha_{\text{Mg}^{2+}}$ 、 $\alpha_{\text{NH}_4^+}$ 、 $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}$ 分别为溶液中各离子的电离常数。

P_{req} 表示在特定的 pH 条件下, 溶液达到沉淀-溶解平衡状态时鸟粪石的条件溶度积, 若溶液的 $P_s > P_{\text{req}}$, 则溶液处于过饱和状态, 可生成鸟粪石沉淀; 若 $P_s < P_{\text{req}}$, 则溶液未饱和, 不能生成鸟粪石沉淀。

1.2 鸟粪石结晶动力学

根据结晶动力学, 鸟粪石晶体的形成过程可以分为 2 个阶段, 晶体成核阶段和晶体生长阶段。

在晶体成核阶段, 组成晶体的各种离子首先形成晶胚, 成核期的长短随反应动力学条件的不同而变化。晶体成核阶段又可细分为初级成核阶段和二次成核阶段^[5]。初级成核阶段是指处于过饱和状态的溶液中自发形成微小的晶胚, 是系统中最初形成的微晶; 二次成核阶段是指在已经形成晶核或细小颗粒的区域中再次出现的微小晶核, 二次成核可能是溶液自发形成的, 也可能是系统中存在的微小颗粒之间相互碰撞碎裂产生的。二次成核不利于晶体的成长, 为了得到品质良好的鸟粪石晶体, 应最大限度地避免二次成核的发生。根据晶体成核理论^[6], 晶体成核速率与溶液的过饱和度有关, 并且受到晶体与溶液间的界面张力、溶液温度以及分子体积等因素的影响。

在晶体生长阶段, 组成晶体的离子不断结合到晶胚上, 晶体逐渐长大, 最后达到平衡。晶体的生长

速率受传质过程和表面一体化的影响。传质速率受到溶质从溶液向晶体表面扩散和(或)对流的影响, 表面一体化的速度则取决于组成晶体的离子由晶体表面进入晶格速度。理论上, 晶体生长速率是晶体尺寸与反应时间的函数, 但是这个函数在实验过程中很难建立, 因此, 在实际应用中, 常用溶液浓度、体系温度等容易测定的指标来表达。

通过控制溶液的过饱和度, 使鸟粪石晶体只处于生长期, 经过一定的反应时间, 可以得到粒径约为 2~5 mm 的鸟粪石颗粒。

2 鸟粪石结晶成粒的主要影响因素

2.1 pH

pH 是影响鸟粪石结晶成粒的最重要的因素之一, pH 不仅影响鸟粪石在溶液中的溶解度, 还可以通过影响溶液的过饱和状态进而影响鸟粪石的生成。

在一定的 pH 范围内, 鸟粪石在溶液中的溶解度随着 pH 的升高呈先降低后升高的趋势, 所以存在着一个最优 pH, 使鸟粪石的溶解度达到最小值。BORGERDING^[7] 研究发现, 溶液的 pH 从 5.0 升高至 7.5 时, 鸟粪石的溶解度由 3 000 mg/L 降至 100 mg/L 以下。BOORAM 等^[8] 绘制的鸟粪石溶解度与 pH 的函数关系图表明鸟粪石的溶解度从 pH > 10 开始逐渐升高。NELSON 等^[9] 的研究表明, 生成鸟粪石的最佳 pH 范围为 9.10~10.17。

pH 不仅影响鸟粪石的生成量, 还影响鸟粪石的成分。向含有 NH_4^+ 的废水中加入 PO_4^{3-} 和 Mg^{2+} 后, 在一定 pH 下可能生成的沉淀主要有 MgNH_4PO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 3 种沉淀的 K_{sp} 分别为 2.5×10^{-13} 、 6.0×10^{-28} 和 1.8×10^{-11} , 生成沉淀时的最低 pH 分别为 5.5、8.0 和 10.5^[10]。由于 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的溶度积远小于 MgNH_4PO_4 的溶度积, 当平衡时溶液由弱酸性逐渐变为弱碱性时, 沉淀成分会由 MgNH_4PO_4 向 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 转变。

在处理实际高浓度氨氮废水时, 常用磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 或磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4) 提供磷源, 生成鸟粪石沉淀的同时会释放氢离子, 导致溶液 pH 下降, 不利于反应的进一步进行, 因此, 在实际操作中应不断向溶液中补充碱度, 以维持鸟粪石生成的最佳 pH。有学者提出, 可通过溶液 pH 下降的快慢判断鸟粪石晶体的生成速率^[11]。

在鸟粪石晶体生长动力学中, 溶液浓度一定时, pH 会影响溶液的饱和度和鸟粪石结晶亚稳区。只有反应体系处于结晶亚稳区时, 鸟粪石晶体才能维

持恒定的生长速率,得到高质量的鸟粪石颗粒。因此,pH 对鸟粪石晶体的生长十分重要。

2.2 过饱和度和亚稳态

溶液的过饱和度在一定程度上可以反映沉淀生成的推动力^[12],其计算公式见式(5)。

$$S = \frac{c}{c_{\infty}} \quad (5)$$

式中: S 为溶液过饱和度; c 为溶质摩尔浓度, mol/L; c_{∞} 为同一温度下溶质达到沉淀-溶解平衡时的摩尔浓度, mol/L。

当 $S < 1$ 时,溶液未饱和,无法生成沉淀;当 $S = 1$ 时,溶液处于平衡状态;只有当 $S > 1$ 时,溶液处于过饱和状态,才有可能生成沉淀。 S 值越大,说明溶液的过饱和程度越高,生成沉淀的推动力越大。溶液的过饱和度还影响晶体成核的诱导时间和晶体生长速率,一般而言,过饱和度越大,则晶体成核的诱导时间越短,晶体的生长速率越大。

当 S 达到某一阈值时溶液才能够自发生成沉淀,而当 S 小于该阈值时,溶液只是处于稳定的饱和状态。溶液的这种达到过饱和,但又不自发生成沉淀的状态称为亚稳态。鸟粪石结晶亚稳区如图 1 所示^[13]。

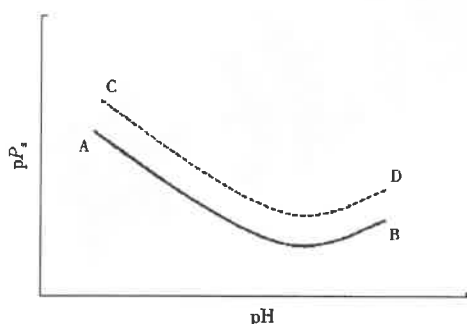


图 1 鸟粪石结晶亚稳区示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the metastable region of struvite
注: pP_s 为 $-\lg P_s$ 。

图 1 中 AB 为鸟粪石的条件溶度积曲线, CD 为溶液自发析出鸟粪石晶体的边界线,称为鸟粪石的过溶解度曲线。在曲线 AB 和 CD 之间的区域就是鸟粪石结晶亚稳区。只有溶液处于亚稳区时,才可以最大限度地避免二次成核现象,使鸟粪石晶体只处于成长期。

可见,溶液过饱和是生成鸟粪石晶体形成的前提,而亚稳态是保证晶体生长的条件。二者相互作用,共同影响鸟粪石晶体的形成和生长,对鸟粪石结晶成粒具有十分重要的意义。

2.3 反应时间和晶种

延长鸟粪石法的反应时间对氮磷的去除率影响

较小,但对鸟粪石晶体的生长十分重要。STRAT-FUL 等^[14]的研究表明,反应时间从 1 min 增加到 180 min, NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的去除率仅增加了 4%,而鸟粪石晶体粒径由 0.1 mm 增加至 3.0 mm。鸟粪石结晶成粒的时间取决于鸟粪石的成核速率和晶体生长速率^[15],有研究表明,晶体成核速率是溶液过饱和度的函数^[16],当溶液过饱和度从 1 增加至 3 时,诱导时间(溶液达到饱和至晶体开始自发成核的时间)由 120 s 缩短至 10 s。鸟粪石晶体的生长十分缓慢,生长速率主要受到溶液的过饱和度、传质效率等因素的影响。在反应器中,液体紊流程度高,传质效率得到改善,晶体生长时间也会相应缩短。鸟粪石的生长速率还受到颗粒的比表面积影响,随着颗粒体积增加,比表面积逐渐下降,意味着反应的有效面积减少,则鸟粪石生长速率下降,氮磷的去除率也逐渐降低,因此,为了保持较高的氮磷去除率和鸟粪石增长率,应定期从反应器中取出较大的鸟粪石颗粒。

在鸟粪石沉淀生成过程中投加微小的颗粒作为晶种,可避免反应初期诱导时间的影响,进一步提高晶体生长速率。石英、磷矿石、骨炭都可以作为晶种投加,但会引入杂质降低鸟粪石颗粒的纯度,故一般采用较小的鸟粪石颗粒作为晶种。

2.4 温度

温度不同,溶质的相对扩散速率不同,离子在晶体表面一体化的速率也不相同。温度较高时,扩散速率较高,晶体生长以表面扩散机制为主,温度较低时,晶体生长以表面一体化机制为主。

另外,温度升高,虽然可以增加晶体的生长速率,但会影响鸟粪石的溶解度。研究发现,随着温度的升高,鸟粪石的溶解度也略有增加^[17],当温度由 10 °C 升至 50 °C,鸟粪石的 K_{sp} 由 0.30×10^{-14} 增加至 3.73×10^{-14} 。鸟粪石的溶度积与溶液的过饱和度和紧密相关,溶度积升高,则过饱和度下降,鸟粪石结晶推动力减小。可见,高温条件下不利于鸟粪石的结晶,鸟粪石结晶一般在常温下进行。

2.5 溶液湍流强度

鸟粪石晶体成核受到溶液过饱和度的影响,为了保证反应体系最大限度地处于亚稳态,溶液的完全混合十分重要。理想的鸟粪石结晶反应器中,液体一旦进入反应器就立即完全混合,从而避免因局部混合不均匀造成的反应器局部过饱和现象。

混合程度可分为 3 种:宏观混合,从整个反应器的尺度来定义,反应器的类型影响宏观混合的程度;微观混合,从分子原子级别来定义,由于沉淀反应发

生在分子级别,因此微观混合对于晶核形成的影响很大;中级混合,介于宏观混合和微观混合之间,为反应器内局部空间上的混合,多发生在反应器入口处^[18]。中级混合对鸟粪石二次成核的影响很大,混合不均匀不利于鸟粪石晶体的生长,因此,避免中级混合不均匀有助于较大的鸟粪石晶体。

如果反应器内部的湍流强度较弱,容易造成局部过饱和而导致二次成核现象,会影响鸟粪石晶体的生长。影响反应器混合程度的因素有很多种,如搅拌式反应器的搅拌速度、搅拌桨的类型,流化床反应器的上升流速以及颗粒大小等。日本的 Unitika 有限公司采用向流化床反应器内曝气的方法有效地增强了反应器内的紊动程度,取得了很好的效果。

2.6 晶体停留时间

为了表征晶体在反应器内的平均停留时间,ADNAN^[19]提出晶体停留时间(CRT)的概念。鸟粪石晶体的 CRT 对晶体的密度和硬度有很大影响,实验发现,CRT 越长,鸟粪石晶体的尺寸和硬度就越大。目前还没有一种可靠的方法能够精确地测量鸟粪石晶体在反应器中的停留时间,在流化床反应器中,可以通过测量晶体床层的高度来估算反应器内晶体的体积 V_T 以及每次从反应器中收获的鸟粪石晶体的体积 V_C ,通过公式(6)计算得到 CRT。

$$CRT = \frac{V_T}{V_C} \quad (6)$$

CRT 并不是决定鸟粪石晶体尺寸和密度的唯一因素,而是通过与其他因素(如 pH、溶液过饱和度、晶体收获频率等)的协同作用共同影响晶体的生长,作用机制十分复杂,目前国内外对这方面的研究报道较少。

2.7 其他共存离子

研究表明,鸟粪石几乎不吸收水中的重金属物质,对有机物的吸附作用也很小^[20]。但是水中的 Ca^{2+} 、 K^+ 、 CO_3^{2-} 等共存的离子可以与 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 发生反应,不仅影响鸟粪石的纯度,还会影响鸟粪石晶体的尺寸。PASTOR 等^[21]研究发现, Ca^{2+} 的存在会与 Mg^{2+} 争夺 PO_4^{3-} ,生成 $Ca_3(PO_4)_2$,导致水中 NH_4^+ 去除率下降。MOERMAN 等^[22]研究表明,随着 Ca^{2+}/PO_4^{3-} 的增加,沉淀中鸟粪石的含量及污水中 NH_4^+ 的去除率均明显降低,得到的鸟粪石晶体也较小。此外,溶液中 Ca^{2+} 浓度较高时,生成大量的 $Ca_3(PO_4)_2$ 粉末随出水流失,还会导致出水水质下降。

• 74 •

3 鸟粪石成粒技术应用举例

3.1 Crystalactor™粒丸反应器

Crystalactor™粒丸反应器是由 DHV 公司开发研制的一种用于水处理及废水处理的流化床结晶反应器(见图 2)^[23]。该处理设备的核心是在柱状反应器内填充适当数量的晶种,如砂粒或矿物粒,水或者废水由底部向上泵入反应柱内,并处于流化状态。通过调整化学试剂的加入条件及反应液的 pH,使目标化学组分在晶种上结晶析出,通过选择并控制最佳工艺条件,最大限度地减少杂质的共结晶析出,保证生成高纯度的目标晶体。随着结晶的不断析出,粒丸越来越重,并渐渐沉到反应器底部。待反应器底部颗粒积累量达到设定值,系统自动排出大量粒丸,同时加入新的晶种材料。

目前荷兰已建成 3 套鸟粪石粒丸反应器用于从市政污水中回收氮和磷。2009 年 9 月,国内第一套鸟粪石粒丸反应器在南京建成并投入使用,该反应器作为废水氮磷回收单元,有效地降低了出水中氮磷的浓度,并且可以生成高纯度的鸟粪石颗粒回用于农业。



图 2 粒丸反应器
Fig. 2 The crystalactor

3.2 Unitika-Phosnix 过程

Unitika-Phosnix 过程是从污泥消化上清液中回收鸟粪石晶体的技术,该反应过程中,待处理的厌氧消化液从流化床底部进入反应器,在反应器内部与外加的 Mg^{2+} 充分混合,达到反应所需的比例,同时外加 NaOH 溶液保证反应所需的碱度。反应器底部设置曝气装置,利用空气扰动增加溶液的湍流强度,保证溶液完全混合,并为晶体颗粒提供上升

力。随着反应进行,颗粒逐渐增大,最终克服上升流的作用下沉至反应器底部。

基于 Unitika-Phosnix 原理而建成的流化床反应器实例很多,图 3 是日本尤尼吉可株式会社研制的从厌氧消化污泥上清液中回收鸟粪石,同时脱氮除磷的反应器,已积累多年的运行管理经验,并获得了可观的经济效益^[24]。

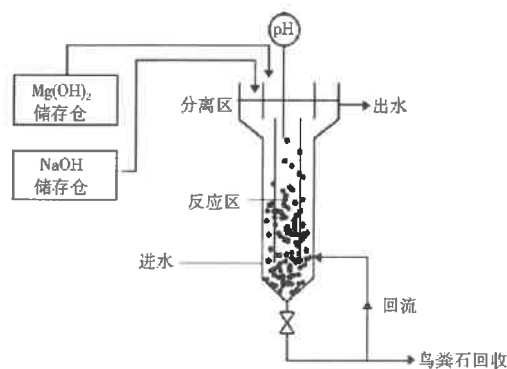


图 3 空气搅拌流化床反应器
Fig. 3 Air-agitation fluidized bed reactor

4 结论与展望

鸟粪石结晶成粒技术能够避免传统化学沉淀法中设备堵塞和泥水分离难等问题,非常适用于处理高浓度氮磷废水,且具有很好的环境效益和经济效益。溶液的 pH 及过饱和度是影响鸟粪石晶体形成和生长的关键因素,实际应用中对两者的控制十分重要。因晶体生长机制十分复杂,鸟粪石结晶成粒技术在工业上的应用并不广泛,尤其国内的研究尚处于起步阶段,建议未来在以下 2 方面加强该领域的研究:

(1) 加强对鸟粪石晶体的形成和生长机制的研究。晶体生长机制十分复杂,受到多种因素的影响和制约,目前国内外对鸟粪石晶体的生长动力学研究还不够成熟,鸟粪石结晶成粒法处理废水少有大规模应用。

(2) 开展鸟粪石结晶反应器的研究。反应器的设计对鸟粪石结晶成粒技术十分关键,但目前对反应装置的研究较少。研究开发可以高效促进鸟粪石晶体生长的反应器,不仅可以收获高质量的鸟粪石产品,而且能够进一步提高出水水质,对含氮磷废水的处理具有非常重要的意义。

参考文献:

- [1] LI X, ZHAO Q. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer[J]. Ecological Engineering, 2003, 20(2): 171-181.
- [2] DE VASHAN L E, BASHAN Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003)[J]. Water Research, 2004, 38(19): 4222-4246.
- [3] 童庆, 王浩明, 孙礼明. 化学沉淀工艺去除高浓度氨氮反应机理及试验研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(8): 86-89.
- [4] SNOEYINK V L, JENKINS D. Water chemistry[M]. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [5] LE CORRE K S, VALSAMI JONES E, HOBBS P, et al. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 39(6): 433-477.
- [6] JONES A G. Crystallization process system[M]. London: Butterworth Heinemann, 2002.
- [7] BORGERDING J. Phosphate deposits in digestion systems[J]. Water Pollution Control Federation, 1972, 44(4): 813-819.
- [8] BOORAM C V, SMITH R J, HAZEN T E. Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors[J]. Transactions of the ASAE, 1975, 18(3): 340-343.
- [9] NELSON N O, MIKKELSEN R E, HESTERBERG D L. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg : P ratio and determination of rate constant[J]. Biore-source Technology, 2003, 89(3): 229-236.
- [10] 邹安华, 孙体昌, 邢奕, 等. pH 对 MAP 沉淀法去除废水中氨氮的影响[J]. 环境科学动态, 2005, 4(4): 4-6.
- [11] LE CORRE K S, VALSAMI JONES E, HOBBS P, et al. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 283(3/4): 514-522.
- [12] MYERSON A S. Handbook of industrial crystallization[M]. London: Butterworth Heinemann, 2002: 141-159.
- [13] DASTUR M B. Investigation into the factors affecting controlled struvite crystallization at the bench-scale[D]. Vancouver: University of British Columbia, 2001.
- [14] STRATFUL I, SCRIMSHAW M D, LESTER J N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate[J]. Water Research, 2001, 35(17): 4191-4199.
- [15] 徐远, 蒋京东, 马三剑, 等. 鸟粪石结晶沉淀法处理氨氮废水的应用研究[J]. 污染防治技术, 2006, 19(6): 26-30.
- [16] BONUROPHOULOS N C, KOUTSOUKOS P G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 213(3/4): 381-388.
- [17] AAGE H K, ANDERSEN B L, BLOM A, et al. The solubility of struvite[J]. Radio Analytical and Nuclear Chemistry, 1997, 223(2): 213-215.
- [18] BALDYGA J, BOURNE J R. Interactions between mixing on various scales in stirred tank reactors[J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47(8): 1839-1848.
- [19] ADNAN A. Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization[D]. Vancouver: University of British Columbia, 2002.
- [20] 张记市, 王玉松. 鸟粪石结晶法回收垃圾渗滤液氨氮研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(11): 2017-2020.
- [21] PASTOR L, MANGIN D, FERRER J, et al. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant[J]. Biore-source Technology, 2010, 101(1): 118-125.
- [22] MOERMAN W, CARBALLA M, VANDEKERCKHOVE A, et al. Phosphate removal in agro-industry: pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization[J]. Water Research, 2009, 43(7): 1887-1892.
- [23] JOHA T, 吕斌. Crystallization™ 粒丸反应器[J]. 中国给水排水, 1999, 15(12): 58-59.
- [24] UENO Y, FUJI M. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant[J]. Environmental Technology, 2001, 22(11): 1373-1381.

编辑: 丁 怀 (修改稿收到日期: 2010-12-23)

