

磷酸铵镁沉淀法去除与回收废水中氮磷的应用研究进展

霍守亮^{1,2}, 席北斗², 刘鸿亮², 宋永会², 何连生²

(¹ 北京师范大学环境学院, 北京 100875; ² 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘 要: 采用磷酸铵镁沉淀法处理含氮磷的废水, 具有氮磷去除率高, 反应速度快的优点; 同时, 回收氮磷生成的磷酸铵镁是一种缓释肥, 具有良好的经济效益。系统论述了磷酸铵镁沉淀法回收氮磷的基本原理、影响因素、应用现状以及技术经济, 并探讨了该技术在今后的研究发展趋势。

关键词: 磷酸铵镁; 废水处理; 氮磷回收; 影响因素

中图分类号: X 703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6613 (2007) 03-0371-06

Removal and recovery of nitrogen and phosphorus from wastewater by struvite crystallization

HUO Shouliang^{1, 2}, XI Beidou², LIU Hongliang², SONG Yonghui², HE Liansheng²

(¹ School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; ² Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

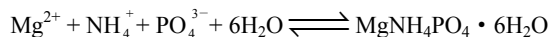
Abstract: Removal and recovery of nitrogen and phosphorus from wastewater by struvite crystallization, which has the advantages of high removal rate and rapid reaction rate. Moreover, struvite recovered from wastewater is a slow-release fertilizer and has high economic benefit. This paper presents the basic theory and the influence factors of struvite formation, struvite application and technico-economic analysis. The study trend of this technique is discussed in the end.

Key words: struvite; wastewater treatment; nitrogen and phosphorus recovery; influence factors

目前含氮磷废水的处理方法很多, 但均有不同程度的缺点, 尤其对于含高浓度氮和磷酸盐的废水, 一般的生化方法处理效果不够理想, 而常规的铝、铁、钙盐除磷等化学沉淀方法将产生大量难以处理的污泥, 而且这些方法无法回收废水中的氮磷营养元素。20 世纪 60 年代以来, 人们开始研究应用磷酸铵镁 (magnesium ammonium phosphate, MAP) 沉淀法去除和回收废水中的氮磷。MAP 英文俗名为 struvite, 中文称鸟粪石, 是一种难溶于水的无色、白色 (脱水后)、黄色、棕色或浅灰色的晶体, 含有氮、磷两种营养元素, 是一种很好的缓释化肥, 国外已成功地将其推向化肥市场。因此, 研究 MAP 沉淀法去除和回收氮磷的基本原理、影响因素、应用条件以及进行技术经济分析, 对于含高浓度氮磷废水的处理以及氮磷回收具有重要意义。

1 MAP 沉淀法去除和回收氮磷的基本原理

MAP 的化学式为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 俗称磷酸铵镁。磷酸铵镁晶体有独特的正交结构^[1], 它的溶度积常数为 $5.05 \times 10^{-14} \sim 4.36 \times 10^{-10}$ ^[2], 磷酸铵镁形成的一般反应式如下:



反应溶液体系的主要组分有 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} , 但仍然存在多种复杂的离子 (对) 形态, 包括 MgOH^+ 、 $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ 、 MgHPO_4 、 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 MgPO_4^- 、 NH_3 ^[3]。反应过程的关键工艺参

收稿日期 2006-07-12; 修改稿日期 2006-09-27。

基金项目 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2005CB724203; 2002CB412302)。

第一作者简介 霍守亮 (1981—), 男, 博士研究生。联系人 席北斗, 博士, 副研究员。电话 010-84915176。

数是溶液过饱和度、pH 值和反应物浓度。MAP 沉淀分为两个阶段：晶核形成和晶体生长。当离子复合形成晶体胚的时候，晶核形成开始，晶体继续生长直到达到沉淀平衡状态^[4]。

2 MAP 沉淀法去除和回收氮磷的影响因素

2.1 pH 值的影响

溶液 pH 值条件决定了组成 MAP 的各种离子在水中达到平衡时的存在形态和活度，一般而言，MAP 的溶解度随着 pH 值的增加而降低，但当 pH 值升高到 9 以上时，MAP 的溶解度开始增加，因为氨离子的浓度开始降低，磷酸盐浓度将增加^[5-6]。大量研究表明，MAP 沉淀去除和回收氨氮的最优 pH 值范围为 9.0~10.7^[7]。用化学平衡程序 MINTEQA2 来评价离子强度和化学形态对 MAP 形成的影响，结果表明，在 pH 值为 8.5 时磷酸镁是主要形态，在 pH 值为 9.0 时 MAP 有最小溶解度，MAP 沉淀可以发生在 pH 值为 7~11 的范围内^[2]。

刘小澜等^[8]采用 MAP 沉淀法处理焦化废水时发现，pH 值为 9.0 左右时，氨氮去除率可达 98% 以上。也有研究表明形成 MAP 沉淀的最佳 pH 值为 8.91^[9]。王玉萍等^[10]用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 H_3PO_4 做沉淀剂，在 pH = 9~11 时除氮效率可达 95%。van Rensburg 等^[11]在批次实验中用 NaOH 提高溶液 pH 值，MAP 沉淀速率很快。因此 MAP 的沉淀基本不受沉淀动力学限制，而主要受最终的 pH 值和初始 Mg 浓度的限制。Battistoni 等^[12]处理污泥消化液通过曝气法提高 pH 值，不需要添加额外的钙镁盐，就可以产生 MAP 沉淀。Stratful 等^[24]运用批次实验研究了物理和化学参数对 MAP 结晶的影响，结果发现，有效去除 MAP 要求溶液 pH 值为 8.5 或更大。Nelson 等^[13]用 MAP 沉淀法去除养猪场废水中的高浓度氮和磷，发现 pH 值在 8.9~9.25 的时候出现最小的磷酸盐浓度，出水中磷酸盐浓度可以降到 2 mg/L；在 pH 值为 9.0 和 Mg、P 比为 1.2 : 1 时，在 29 min 内磷酸盐去除率为 85%；pH 值为 8.4、8.7 和 9.0 时，磷酸盐的沉淀可以用一级动力学模型表示，其速率常数分别为 3.7 h^{-1} 、 7.9 h^{-1} 和 12.3 h^{-1} 。

以上研究表明，pH 值是 MAP 沉淀法最重要的工艺参数；尽管实验的体系不同，得到的 MAP 最佳沉淀 pH 值也不完全相同，但一般认为在 pH 值为 9.0 左右为宜。

2.2 沉淀剂及投加物质的量配比

MAP 生成的各组分理论物质的量比 $n(\text{Mg}^{2+})$:

$n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-})$ 应为 1 : 1 : 1。增大 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 的投加量可提高氨氮的去除率。通常在减少磷酸盐投加的同时增加镁盐的投加量，也可提高氨氮去除率，同时减少磷在溶液中的残留量。

刘小澜等^[8]用 MAP 沉淀法处理焦化厂废水时，加 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 使得 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-})$ 为 1.4 : 1 : 0.8，氨氮的去除率可达到 95% 以上，残磷量为 9.2 mg/L。Jaffer 等^[14]通过提高 pH 值到 9.0 和增加镁剂量，97% 磷作为 MAP 被结晶去除。当 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{PO}_4^{3-})$ 比为 1.05 : 1 时，磷的去除率为 72%，但产物不完全是 MAP。

Ohlinger 等^[15]研究发现，离子强度影响了沉淀反应发生的自由能，因为溶液中离子的相互作用减小了它们的活度。赵庆良等^[16]用 MAP 沉淀法去除垃圾渗滤液中的氨氮，用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2HPO_4 作为沉淀剂，在 pH 值为 8.6 时，可将 5 618 mg/L 浓度的氨氮降至 65 mg/L；同样条件下用 MgO 与 H_3PO_4 作为沉淀剂，可将 5 404 mg/L 氨氮降至 1 688 mg/L，使用 MgO 还可以节约碱的用量，而且避免带入氯离子。闵敏等^[17]分别采用 MgCl_2 和 Na_2HPO_4 、 MgSO_4 和 Na_2HPO_4 、MgO 和 H_3PO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 H_3PO_4 、 MgSO_4 和 H_3PO_4 作沉淀剂处理养猪场废水，发现 MgSO_4 和 Na_2HPO_4 作为沉淀剂处理效果最好，氨氮去除率可达到 86%。Stratful 等^[18]研究发现，过量的氨氮有益于 MAP 的沉淀，镁离子是 MAP 沉淀的限制性因素。

以上研究表明，除了溶液 pH 值外，镁盐的用量是 MAP 沉淀法的另一个关键参数；如果以去除和回收氨氮为目标，磷酸根的用量同样重要。但是，并不是沉淀剂的用量越高越好，过量的沉淀剂不仅浪费药剂，而且并不能取得理想的沉淀效果。沉淀剂的种类选择对氨氮的去除效果、pH 值调节的用碱量、产物纯度等均有一定影响。在实际工作中应根据去除与回收氮或（和）磷的具体目的，选择沉淀剂的种类。

2.3 钙的影响

MAP 的形成也受钙和镁相对浓度的影响，当溶液体系形成磷酸钙时，MAP 的形成被抑制^[19-22]。流化床反应器（FBR）处理污泥上清液的实验表明，在不同的镁、钙比率下，能形成 MAP 或磷灰石^[23]。Kristell 等^[24]用 pH 值测定，吸光度、产物颗粒尺寸、XRD 和 SEM-EDS 测定等一系列分析手段研究镁和钙浓度对 MAP 结晶的影响，发现溶液中钙离子的存在对 MAP 晶体的尺寸、形状和回收产物的纯度均有很大影响；增加钙的浓度缩小了 MAP 晶体尺

寸,抑制了 MAP 的生长,或者影响 MAP 晶体的形成, $n(\text{Ca}):n(\text{Mg})$ 为 1:1 或更高时,没有 MAP 晶体化合物形成,产物是一种无定形的磷酸钙。

因此,当处理对象废水中钙离子浓度很高,和镁浓度水平相当时,为了提高 MAP 回收率并将其作为缓释化肥使用,必须考虑钙离子对 MAP 晶体形态的影响。

2.4 反应时间和晶种

反应时间取决于 MAP 晶体的成核速率和成长速率。晶体开始成核需要的时间称为诱导时间(induction time)。Bonurophoulos 等^[25]实验研究发现,晶体的成核速率和成长速率都是过饱和度的函数,反应时间对氨氮去除率影响很小;但反应时间不宜过长,否则会破坏 MAP 的结晶沉淀体系,降低了结晶沉淀性能;另外反应时间越长,所需的动力消耗越多,废水处理费用越高。Stratful 等^[24]试验发现,在反应时间 1 min、60 min 和 180 min 时,MAP 晶体的最大生长尺寸分别为 0.1 mm、0.8 mm 和 3 mm,虽然从 1 min 到 180 min 过程中 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 去除率只增加 4%,但是晶体尺寸增大很多,而晶粒越大,从废水中分离的效果越好。

在 MAP 结晶过程中,母晶体(MAP 作为晶种)的使用对 MAP 的生长有积极的影响。如果加入晶种,MAP 晶体的成核时间可以进一步缩短。母晶体提供有效的扩散过程支持,促进 MAP 在结晶期间的快速增长。在实际工作中,由于废水中含有各种颗粒物质,成核过程所需的过饱和度较均相条件下低,但成核晶核数难以控制,形成大量细小的 MAP 颗粒,难以回收,故结晶沉淀过程应在晶体生长阶段加强控制,可在不饱和阶段添加适宜的晶种,从而培养出粒径分布均匀,品质较好的 MAP 结晶^[26-27]。Battistoni 等^[28]将 0.21~0.35 mm 的石英砂填充到 58 mm×0.42 m 的流化床中作为 MAP 结晶的晶种,水力停留时间为 1.43 h,磷的去除率可达 80%,氮的去除率可达 94%。磷的去除过程需要优化考虑晶核和沉淀机理,可以通过使磷在接种砂上结晶,限制磷逃离细小颗粒^[29]。把曝气和石英砂的接种结合起来,不用添加任何化学成分,可以达到适合 MAP 结晶的 pH 值,连续的曝气是最好的运行条件,缩短了结晶时间^[30]。Imtiaj Ali 等^[31]通过批次实验研究了石英砂和 MAP 两种类型的接种材料。

以上研究表明,MAP 沉淀法去除和回收氮磷是一个较快速的过程,因此在实际应用中可以设计较小体积的反应器,而且可以采用连续流运行的方式。

但是,MAP 产物的尺寸与反应时间有较密切的关系,从固液分离的角度看,大的晶体颗粒有利于固液分离。通过添加晶种的方式不仅可以加快反应速度,而且可以使 MAP 负载在晶种上。如果着眼于回收的 MAP 的应用,晶种诱导法 MAP 沉淀和结晶过程值得深入研究。

2.5 反应器的紊动

在废水处理反应器,如流化床反应器中,湍流程度较高,传质效率得到改善,晶体生长速率也相应提高。Ohlinger 等^[32]的研究表明,MAP 沉淀的诱导时间受紊动的影响,当混合速度加倍时,沉淀诱导时间减半。在富含氮磷的厌氧消化液中,增加紊动导致溶液 CO_2 的释放和相应 pH 值的升高,因而 MAP 沉淀速度加快,效率提高。搅拌和静态实验比较发现,用 MAP 法从污泥消化液中去除氮磷,以 500r/min 的速度搅拌反应液和使反应液升高 1.5 个单位的 pH 值具有有相同的影响效果,可见紊动对反应体系传质的重要性。

2.6 MAP 的纯度

MAP 的纯度受初始 NH_4^+ 浓度的影响,纯度随反应后溶液中剩余 NH_4^+ 浓度的增大而提高^[33],因此,要获得较高纯度的 MAP 沉淀, NH_4^+ 浓度必须控制在一定范围内。对于 NH_4^+ 所致的影响,目前还不清楚其作用机理,可能是过量 NH_4^+ 起到了稳定 pH 值的作用,因而有利于 MAP 的生成^[34]。

3 MAP 法去除和回收氮磷的应用现状

为了应用 MAP 沉淀法去除和回收氮磷,研究者开发了一些工艺技术,其中最常见的设计就是组建一个流化床反应器或者一个球式反应器,但迄今这些装置很少在生产上应用。所有这些工艺技术中,都是通过改变 pH 值或反应离子浓度实现 MAP 沉淀^[2, 35-37]。

Uludag-Demirer 等^[38]研究利用 MAP 沉淀去除牛奶厂废料两阶段厌氧消化反应器出水中的氨,氨氮去除效率在 95%以上。Elisabeth 等^[39]通过中试研究发现,MAP 沉淀过程中可以去除 94%的正磷酸盐,进水浓度是 61 mg/L,出水为 4 mg/L。碱度和镁源用的是 60%的氢氧化镁泥浆,反应器在 pH 值为 8.5 左右运行,平均进水流速 42 L/h,每天大约产生 320 g 干 MAP。MAP 产品实现了回用的所有要求,作为一种缓释化肥,其所有重金属含量都低于标准限值。MAP 产物的组成是 12.4%的 P、9.1%的 Mg、5.1%的 N 和 39%的结晶水,和理论的期望

值相对应。Calli 等^[40]研究了 MAP 沉淀法作为气浮方法的替代方法, $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{NH}_4^+):n(\text{PO}_4^{3-})$ 为 1:1:1 时, 垃圾厌氧处理渗滤液中大约 98% 的氨氮被沉淀为 MAP, 出水氨氮浓度在 40 mg/L 以下, 同时大约 20% 的 COD 被去除。Ozturk 等^[41]研究发现, 在厌氧处理渗滤液过程中, pH 值在 8.5~9.0 氨氮去除率为 85%。Battistoni 等^[42]用序批式流化床反应器和生产规模的反应器从厌氧上清液中通过 MAP 结晶去除磷, 结果表明最大的磷去除率为 80%。Suzuki 等^[43]设计了一个 MAP 积累装置回收纯的 MAP, 装置上 MAP 积累面用不锈钢的金属网 (直径 1 mm) 做成, 以减小总重。在反应器曝气柱的淹没期间, MAP 积累在装置表面。MAP 可以容易地用轻刷从表面刮去, 可以回收 95% 纯度的 MAP, 装置结构简单, 适合推广。

Chimenos 等^[44]用低品位的 MgO 作为 Mg 源, 用 MAP 沉淀法去除废水中的氨磷, 因为不同品位的 MgO 价格不同, 用低品位的 MgO 代替纯的 MgO 减小了废水处理费用。24 g/L 的低品位 MgO, 反应时间为 5 h, pH 值为 8.5~9, 可以去除所有的磷, 但是氨氮不能完全去除, 去除氨和磷的最优反应时间为 20 h。pH 值监测被用做控制参数, 在最优控制条件下, 在磷酸盐低于 35 mg/L, 氨低于 230 mg/L 时, 去除率可以达到 90%~99%。

Lee 等^[45]研究了用盐卤作为 MAP 法镁源的可行性, 试验发现反应速率很高, 氮和磷的去除率在 10 min 后就不再改变。向纯溶液中添加盐卤, 磷的去除率等于添加 MgCl_2 或海水的去除率。盐卤应用到生物处理的猪场废水, 获得了高的磷的去除率, 但氨的去除受氮和磷的不平衡比率限制。有研究用 MAP 沉淀法去除制革废水的氨氮, MAP 沉淀后的浓度达到了市政污水的水平, 出水水质可以达到市政管网接受水质的要求^[46]。Tonni 等^[47]研究表明氨氮浓度在 3 260~5 618 mg/L, 用 MAP 沉淀可以去除 98% 的氨氮。Bo-Bertil 等^[48]通过中试进行了 MAP 结晶从人尿中回收营养物的研究, 结果表明从尿中以 MAP 形式回收大量营养物是可能的。通过加入少量的 MgO, 产生了主要成分为 MAP 的产物。天然沸石, 尤其是斜方沸石, 还有天然钙硅石和人尿接触后表现了很好的氨氮吸附量, 结合 MAP 沉淀, 能回收大部分的磷、钾和 65%~80% 的氮。MAP 和天然矿物吸附剂混合有很好的土壤营养价值, 能被用着土壤改良剂。氨、斜方沸石和磷灰石的混合物是众所周知的缓释肥。

4 MAP 沉淀回收氮磷的经济分析

用 MAP 沉淀法处理氨氮废水, 理论上每回收 1 kg 氨氮, 需要 1.71 kg 镁、2.21 kg 磷以及一定量的 NaOH 溶液, 同时可以生成 7.59 kg 的 MAP 沉淀。MAP 可作缓释肥, 具有较高的经济价值, 同时可以降低高浓度氨氮废水的处理费用。生产 MAP 的成本变化很大, 从 140 美元 (澳大利亚) 到 460 美元 (日本) 不等, 相比而言, 磷酸盐矿石的成本是 40~50 美元。MAP 的市场价值为 9~1 885 美元。一位学者指出, 生产规模的 MAP 回收是经济的, 市场售价超过添加镁和进行 pH 值调整的化学药品的成本^[2]。

Shu 等^[49]对 MAP 沉淀回收磷的经济评价结果表明, 通过 MAP 结晶回收废水中的磷, 大约 1 000 m³ 污水中可以结晶生成 1 kg 的 MAP。磷的结晶回收和磷的生物化学处理相比, 每年从 100 m³/d 规模的污水处理厂产生的 MAP 足够 2.6 hm² 土地的肥料。如果世界范围内从污水处理厂回收 MAP, 每年可以回收 630 kt 磷 (P_2O_5), 减少 1.6% 的磷矿石开采。因此, MAP 沉淀工艺技术为从废物流中回收磷, 保持不可再生的磷的储存提供了机会^[50-51]。

5 存在问题及发展趋势

虽然 MAP 沉淀法回收氮磷的研究在近几十年来取得了一定的发展, 但还存在许多急需解决的问题。一般废水中氨和磷酸盐比例不平衡问题, 造成不能同时获得高的氨磷去除率, 需要深入研究确定废水中 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 离子的最佳比例; 目前加入的沉淀药剂成本太高, 需要寻求一些替代药剂, 比如用盐卤代替镁盐; 目前还没有开展废水中其他物质对 MAP 沉淀回收氮磷的影响机理研究; 应用于垃圾渗滤液的处理所造成的盐度过高问题; 另外 MAP 结晶成套装置的研究是该方法应用的另一研究热点。

参 考 文 献

- [1] Doyle J D, Philp R, Churchley J, et al. Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors[J]. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2000, 78: 480 - 488.
- [2] James D Doyle, Simon A Parsons. Struvite formation, control and recovery[J]. *Wat. Res.*, 2002, 36: 3925 - 3940.
- [3] Bouropoulos C Ch, Koutsoukos P G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 2(13): 381 - 388.
- [4] Ohlinger K N, Young T M, Schroeder E D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater[J]. *J. Environ. Eng.*,

- 1999, 125: 730 - 737.
- [5] Snoeyink V L, Jenkins D. Water Chemistry[M]. New York: Wiley, 1980.
- [6] Booker N A, Priestley A J, Fraser I H. Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery[J]. *Environ Technol.*, 1999, 20: 777 - 782.
- [7] 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 - 6.
- [8] 刘小澜, 王继徽, 黄稳水, 等. 磷酸铵镁法处理焦化厂高浓度氨氮废水[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(3): 65 - 66
- [9] 穆大刚, 孟范平, 赵莹, 等. 化学沉淀法净化高浓度氨氮废水初步研究[J]. *青岛大学学报(工程技术版)*, 2004, 19(2): 1 - 2.
- [10] 王玉萍, 彭盘英. 化学法去除废水中氨的研究[J]. *南京师范大学学报*, 2001, 1(1): 73 - 76.
- [11] van Rensburg P, Musvoto E V, Wentzel M C, et al. Modelling multiple mineral precipitation in anaerobic digester liquor[J]. *Water Res.*, 2003, 37: 3087 - 3097.
- [12] Battistoni P, Pavan P, Prisciandaro M, et al. Struvite crystallization: A feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants[J]. *Water Res.*, 2000, 34(11): 3033 - 3041.
- [13] Nathan O Nelson, Robert L Mikkelsen, Dean L Hesterberg. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg: P ratio and determination of rate constant[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 89: 229 - 236.
- [14] Jaffer Y, Clark T A, Pearce P, et al. Potential phosphorus recovery by struvite formation[J]. *Water Res.*, 2002, 36: 1834 - 1842.
- [15] Ohlinger K N, Young T M, Schroeder E D. Predicting struvite formation in digestion[J]. *Water Res.*, 1998, 32(12): 3607 - 3614.
- [16] 赵庆良, 李湘中. 化学沉淀法去除垃圾渗滤液中的氨氮[J]. *环境科学*, 1999, 20(5): 90 - 92.
- [17] 闵敏, 黄种买. 化学沉淀法去除养猪场废水中氨氮的试验研究[J]. *化学与生物工程*, 2005(5): 27 - 29.
- [18] Stratful I, Scrimshaw M D, Lester J N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate [J]. *Water Res.*, 2001, 35(17): 4191 - 4199.
- [19] Aage H K, Anderson B L, Blom A, et al. The solubility of struvite[J]. *J. Radioanal Nucl. Chem.*, 1997, 223: 213 - 215.
- [20] Wild D, Kisiakova A, Siegrist H. P-fixation by Mg, Ca and zeolite A during stabilization of excess sludge from enhanced biological P - removal[J]. *Water Sci. Technol.*, 1996, 34: 391 - 398.
- [21] Momberg G A, Oellermann R A. The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallisation in South Africa[J]. *Water Sci. Technol.*, 1992, 26: 987 - 996.
- [22] Battistoni P, Fava G, Pavan P, Musacco A, et al. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallisation without addition of chemicals: preliminary results[J]. *Water Res.*, 1997, 31: 2925 - 2929.
- [23] Battistoni P, Pavan P, Cecchi F, Mata Alvarez J. Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants[J]. *Water Res.*, 2000, 34: 3033 - 3041.
- [24] Kristell S Le Correa, Eugenia Valsami-Jonesb, Phil Hobbseb, et al. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 283: 514 - 522.
- [25] Bonurophoulos N Ch, Koutsoukos P G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 213: 381 - 388.
- [26] 徐远, 蒋京东, 马三剑, 等. 磷酸铵镁结晶沉淀法处理氨氮废水的研究进展[E/OL] [http : //www.epati.com/pic/emalunwen_xy_060612.doc](http://www.epati.com/pic/emalunwen_xy_060612.doc).
- [27] S'anchez E, Colmenarejo M F, Barrera J, Garc'ia G, et al. Kinetics of phosphorus removal and struvite formation by the utilization of by-product of magnesium oxide production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 111: 45 - 52.
- [28] Battistoni P, Pavan P, Cecchi F, et al. Phosphate removal in real anaerobic supernatants: modeling and performance of a fluidized bed reactor [J]. *Water Sci. Tech.*, 1998, 38(1): 275 - 283.
- [29] Battistoni P, De Angelis A, Prisciandaro M, et al. P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modeling[J]. *Water Res.*, 2002, 36: 1927 - 1938.
- [30] 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.
- [31] M d Imtiaj Ali, Philip Andrew Schneider. A fed-batch design approach of struvite system in controlled supersaturation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61: 3951 - 3961.
- [32] Ohlinger K N, Young T M, Schroeder E D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater[J]. *J. Environ. Eng.*, 1999, 125: 730 - 737.
- [33] Stratful I, Scrimshaw M D, Lester J N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate [J]. *Water Res.*, 2001, 35(17): 4191 - 4199.
- [34] 姚涛, 蔡伟民, 李龙海. 磷酸铵镁法处理含氮磷废水的研究进展[J]. *中国给水排水*, 2005, 21(2): 31 - 33.
- [35] Li X Z, Zhao Q L. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer[J]. *Ecological Engineering*, 2003, 20: 171 - 181.
- [36] Li X Z, Zhao Q L, Hao X D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation[J]. *Waste Management*, 1999, 19: 409 - 415.
- [37] Li X Z, Zhao Q L. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium - nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium - nitrogen as pretreatment[J]. *Chemosphere*, 2001, 44: 37 - 43.
- [38] Uludag - Demirel S, Demirel G N, Chen S. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40: 3667 - 3674.
- [39] Elisabeth, Muench V, Keith Barrm. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidetreams[J]. *Water Res.*, 2001, 35(1): 151 - 159.
- [40] Baris Calli, Bulent Mertoglu, Bulent Inanc. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives[J]. *Chemosphere*, 2005, 59: 819 - 829.
- [41] Ozturk I, Altinbas M, Koyuncu I, et al. Advanced physico chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates[J]. *Waste Manage*, 2003, 23: 441 - 446.
- [42] Battistoni P, Deangelis A, Pavan P, et al. Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by supernatant by struvite crystallization [J]. *Water Res.*, 2001, 35(9): 2167 - 2178.
- [43] Kazuyoshi Suzuki, Yasuo Tanaka, Kazutaka Kuroda, et al. Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization[J].

- Bioresource Technology*, 2005, 96: 1544–1550.
- [44] Chimenos J M, Fernandez A I, Villalba G, et al. Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product[J]. *Water Res.*, 2003, 37: 1601–1607.
- [45] Lee S I, Weon S Y, Lee C W, et al. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern[J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 265–271.
- [46] Olcay Tünay, Isik Kabdasli, Derin Orhon, et al. Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial Wastewaters[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36 (2/3): 225–228.
- [47] Tonni Agustiono Kurniawan, Waihung Lo, Gilbert Y S Chan. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B129: 80–100.
- [48] Bo-Bertil Lind, Zs-óa Ban, Stefan Byd-en. Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 73: 169–174.
- [49] Shu L, Schneider P, Jegatheesan V, et al. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97 (17): 2211–2216.
- [50] Gaterell M R, Gay R, Wilson R, et al. An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertiliser markets[J]. *Environ. Technol.*, 2000, 21: 1067–1084.
- [51] Luz E de-Bashan, Yoav Bashan. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003)[J]. *Water Res.*, 2004, 38: 4222–4246.

(上接第 359 页)

- [22] 张升晖, 宋新建, 米远祝. 魔芋的交联化学改性研究[J]. 食品工业科技, 1999, 20(6): 19–21.
- [23] 冯长根, 罗立新. 羧甲基交联魔芋葡甘聚糖微球的制备与表征[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(6): 23–31.
- [24] 罗立新, 冯长根. 交联羧甲基魔芋葡甘聚糖微球的制备与表征[J]. 林产化学与工业, 2004, 24(3): 83–86.
- [25] 田志高. 魔芋葡甘聚糖改性胶的研究[J]. 粘接, 2003, 24(6): 33–35.
- [26] 李娜, 罗学刚. 魔芋葡甘聚糖薄膜的制备和性能[J]. 化工进展, 2005, 24(9): 1006–1010.
- [27] 李娜, 罗学刚. 魔芋葡甘聚糖/丙烯酸接枝共聚膜性能研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(11): 78–81.
- [28] 李娜, 罗学刚. 魔芋葡甘聚糖/丙烯酸甲酯薄膜的研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(7): 63–67.
- [29] 李娜, 罗学刚, 李万利. 魔芋葡甘聚糖丙烯酸酰胺薄膜的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 231–234.
- [30] Demirel G, Ozcetin G, Sahin F. Semi-interpenetrating polymer networks (IPNs) for entrapment of glucose isomerase [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66 (4): 389–394.
- [31] Gao S, Zhang L. Semi-Interpenetrating polymer networks from castor oil-based polyurethane and nitrokonjac glucomannan[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(9): 2076–2083.
- [32] Gao S, Zhang L. Molecular weight effects on properties of polyurethane/nitrokonjac glucomannan semiinterpenetrating polymer networks [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(7): 2202–2207.
- [33] 李斌, 吴俊, 汪超, 等. 可降解魔芋葡甘聚糖基互穿膜的制备、结构与性能[J]. 农业工程学报, 2004, 20(6): 155–159.
- [34] 李斌, 谢笔钧, 任熙儒. 魔芋葡甘聚糖的羧甲基化改性及其应用研究[J]. 西部粮油科技, 2002(3): 29–32.
- [35] 张小菊, 姜发堂. 羧甲基葡甘聚糖的制备[J]. 化学与生物工程, 2004, 21(1): 25–28.
- [36] 张小菊, 姜发堂. 羧甲基魔芋葡甘聚糖的制备及应用于心空胶囊的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(10): 200–203.

(上接第 370 页)

- Biotechnology and Bioengineering*, 2005, 90(6): 761–769.
- [28] Rikke Louise Meyer, Raymond Jianxiong Zeng, Valerio Giugliano, et al. Challenges simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal in microbial aggregates: mass transfer limitation and nitrous oxide production[J]. *Microbiology Ecology*, 2005, 52(3): 329–338.
- [29] Kishida N, Kim JH, Kimochi Y, et al. Effect of C/N ratio on nitrous oxide emission from swine wastewater treatment process[J]. *Water Sci. Technol.*, 2004, 49(5/6): 359–365.
- [30] Romain Lemaire, Rikke Meyer, Annelies Taske, Gregory R Crocetti, et al. Identifying causes for N₂O accumulation in a lab-scale sequencing batch reactor performing simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal[J]. *Journal of Biotechnology*, 2006, 122(1): 62–72.
- [31] 张波, 高廷耀. 生物脱氮除磷工艺厌氧/缺氧环境倒置效应[J]. 中国给水排水, 1997, 13 (3): 7–10.
- [32] 潘金锋, 郑传宁. 琥珀山污水处理厂存在的问题及改进措施[J]. 中国给水排水, 2003, 19(6): 77–78.
- [33] 刘长荣, 常建一. Carrousel氧化沟的脱氮除磷工艺设计[J]. 中国给水排水, 2002(1): 67–70.
- [34] Ma Yong, Peng Yongzhen, Wang Xiaolian, et al. Nutrient removal performance of an anaerobic-anoxic-aerobic process as a function of influent C/P ratio[J]. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 2005, 80(10): 1118–1124.
- [35] Donal Mulkrins, Clodagh Jordan, Sinead McMahon, et al. Evaluation of the parameters affecting nitrogen and phosphorus removal in anaerobic/anoxic/oxic(A/A/O)biological nutrient removal systems[J]. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 2000, 75(4): 261–268.
- [36] Satoshi Tsuneda, Takashi Ohno, Koichi Soejima, et al. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal using denitrifying phosphate-accumulating organisms in a sequencing batch reactor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 27(3): 191–196.