

李爱秀, 翟中葳, 丁飞飞, 等. 鸟粪石沉淀法回收猪场沼液氮磷工艺参数优化模拟研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1270–1276.

LI Ai-xiu, ZHAI Zhong-wei, DING Fei-fei, et al. Simulation of optimization of process parameters of nitrogen and phosphorus recovery in biogas slurry derived from swine manure by struvite precipitation method[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6): 1270–1276.

鸟粪石沉淀法回收猪场沼液氮磷工艺参数优化模拟研究

李爱秀¹, 翟中葳¹, 丁飞飞², 杜连柱¹, 张克强^{1*}

(1.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2.吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130117)

摘要:针对规模化养殖场沼液难以农田消纳的问题,探索化学方法回收沼液中氮磷的工艺条件和优化参数。本研究选择猪场沼液为研究对象,采用鸟粪石沉淀法,进行单因素影响试验,选取 pH、镁氮比、磷氮比为自变量,以氮磷回收率为响应值,通过 Box-Behnken 响应面设计对工艺参数进行优化。结果显示:猪场沼液氮磷回收的最佳工艺为:pH 10, 镁氮比为 1.1, 磷氮比为 0.6, 氨氮回收率为 65.21%, 磷酸盐回收率为 89.47%, 实际值氨氮回收率为 65.01%, 磷酸盐回收率为 90.81%, 差值分别为 0.20%、1.34%, 回归模型拟合较好。

关键词:氮磷回收率;猪场沼液;响应面设计;最优参数

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)06-1270-07 doi:10.11654/jaes.2018-0157

Simulation of optimization of process parameters of nitrogen and phosphorus recovery in biogas slurry derived from swine manure by struvite precipitation method

LI Ai-xiu¹, ZHAI Zhong-wei¹, DING Fei-fei², DU Lian-zhu¹, ZHANG Ke-qiang^{1*}

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China; 2. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130117, China)

Abstract: The present study focuses on exploring the process conditions of nitrogen and phosphorus recovery from biogas slurry and optimizing the process parameters using a chemical method to alleviate the difficulties faced by large-scale farms in the digestion of biogas slurry. The biogas slurry of swine manure was assessed. By using the struvite precipitation method, the influence of factors such as pH, magnesium:nitrogen ratio, and phosphorus:nitrogen ratio on the nitrogen and phosphorus recovery rate was investigated and optimized using the Box-Behnken response surface methodology design. The optimum conditions for the recovery of nitrogen and phosphorus in biogas slurry from swine manure were a pH of 10, a magnesium:nitrogen ratio of 1.1, and a phosphorus:nitrogen ratio of 0.6. Under the above optimized conditions, the recovery rates for ammonia and phosphate were 65.21% and 89.47%, respectively. In the actual experiments, the recovery rates for ammonia and phosphate were 65.01% and 90.81%, respectively, with difference values of 0.20% and 1.34%, respectively, indicating good fit with the regression model.

Keywords: nitrogen and phosphorus recovery; swine manure; response surface methodology; optimal parameters

近年来,沼气工程发展迅速,沼气作为新型能源得到了广泛利用,但沼液被随意排放,大量含氮磷的废水排入环境中,给淡水和海水等天然水体带来严重

的污染^[1]。针对沼液的处理和应用途径,我国近几年的研究重点是以沼液直接归田和除去其中的污染物而达到达标排放^[2]。但随着畜禽养殖规模的日渐扩大,

收稿日期:2018-01-28 录用日期:2018-03-06

作者简介:李爱秀(1993—),女,河北省衡水市人,硕士研究生,研究方向为农业废弃物资源化处理和利用。E-mail:liaixiu03@163.com

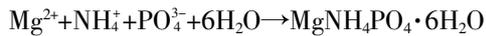
*通信作者:张克强 E-mail:kqzhang68@126.com

基金项目:中国农业科学院科技创新工程;天津市农业科技成果转化项目(201601290);现代农业(奶牛)产业技术体系建设专项资金(CARS-36)

Project supported: Agricultural Science and Technology Innovation Program (ASTIP); Agricultural Science and Technology Achievements Transformation Project of Tianjin (201601290); China Agriculture Research System (CARS-36)

“猪-沼-菜/果/鱼”循环模式的推广落实难度日益加大,养殖规模与菜地、果园、鱼塘的配比失衡,没有足够的农业用地承载和消纳日渐增加的沼液^[3]。

鸟粪石结晶沉淀法作为一种比较新颖的方法,在高氨氮、磷废水处理领域得到越来越多的重视,也取得了一定的进展^[4]。鸟粪石又称磷酸铵镁(MAP, magnesium ammonium phosphate),在中性和碱性条件下微溶,溶度积为 5.49×10^{-14} 至 3.9×10^{-10} 之间^[5]。反应方程式如下:



鸟粪石可直接或间接被用作农业、林业优质肥料,是一种优质的缓释肥^[6-7]。针对沼液高氮磷的特性,鸟粪石结晶法可以回收猪场沼液中的部分氮磷,为后续的处理及利用提供良好的条件。鸟粪石沉淀中反应是按照 Mg:N:P 为 1:1:1 的比例进行反应,而沼液中氨氮和磷酸盐比例不平衡,不能同时获得较高的脱氮除磷效果,需要进一步研究沼液中 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的适宜配比,来同时获得较高的氨氮和磷酸盐的回收率。

针对鸟粪石沉淀法分别回收沼液中氨氮和磷酸盐的研究已经取得了一定的进展^[6,8-10],氨氮回收率最高可达 91.08%^[11],磷酸盐回收最高可达 90.5%^[9],但对同时获得较高的氨氮和磷酸盐回收效果的影响因素的研究还有待进一步探讨。本研究以 MgCl_2 、 Na_2HPO_4 分别作为外加镁源和磷源,通过单因素试验和响应面设计优化鸟粪石沉淀法回收猪场沼液中氮磷的工艺参数,以期为规模化利用鸟粪石沉淀法回收猪场沼液氮磷提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验沼液取自天津某规模化养猪场。沼液取自该养殖场沼液储存池中。试验前,将沼液置于 4℃ 冰箱中保存。对沼液进行分析,氨氮直接测定,磷酸盐和 Mg^{2+} 是在沼液离心过滤后进行测定,具体见表 1。

1.2 试验药品及主要仪器

试验药品: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, $\geq 99.0\%$)、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, $\geq 98.0\%$)、 HCl 、 NaOH 、抗坏血酸(国药, $\geq 99.7\%$)、硼酸、钼酸盐、氧化镧等。

表 1 试验用沼液的化学性质

Table 1 The characteristics of biogas slurry

测定指标	pH	$\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
测定值	8.17±0.27	746±16	27.08±3.01	24.50±1.30

主要仪器:六联数显磁力搅拌器,DR5000 紫外可见分光光度计,pH 计,电子分析天平,AA-6300C 原子吸收分光光度计、全自动凯氏定氮仪等。

试剂的配制:(1)10%氢氧化钠溶液的配制:称取 100 g 氢氧化钠,定容至 1 L,冷却,常温保存;(2)1.2 mol·L⁻¹ 盐酸配制:用量筒量取 10 mL HCl 缓慢注入 90 mL 蒸馏水,搅拌均匀。用于调节沼液 pH 值。

1.3 试验方法

试验采用的是 1 L 的烧杯,试验中量取 250 mL 沼液进行反应,试验装置如图 1。



图 1 试验装置示意图

Figure 1 The device of the experiment

按照试验设置比例加入磷酸盐后搅拌 30 s,再加入镁盐,调节 pH 后,放到磁力搅拌器上搅拌进行反应。反应完成后,静置 0.5 h,取上清液进行指标测定,测定上清液中氨氮浓度;将上清液离心过滤,测定滤液中磷酸盐成分,进而分析各因素对鸟粪石法回收猪场沼液中氮磷的影响。氨氮(磷酸盐)回收率即以鸟粪石沉淀回收的氨氮(磷酸盐)含量占沼液氨氮(磷酸盐)总量的比例,计算过程如下:

$$Y = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y 为氨氮(磷酸盐)回收率,%;C₁ 反应前沼液中氨氮(磷酸盐)浓度,mg·L⁻¹;C₂ 为反应后上清液中氨氮(磷酸盐)浓度,mg·L⁻¹。

1.4 测定方法

pH 值采用 pH 计(DELTA320)进行测定,氨氮采用凯氏定氮仪(KN580)进行测定,磷酸盐采用钼锑抗分光光度法(哈希,DR500)测定,可溶性镁离子采用原子吸收分光光度计(岛津,AA-6300C)进行测定。

1.5 试验设计

1.5.1 单因素实验

影响鸟粪石结晶的主要因素有反应时间、反应温度、转速、镁氮比、磷氮比和 pH 值^[12-13],郝瑞刚等^[14]实验表明,氨氮去除率在 20 min 后就达到稳定, Lee 等^[15]在鸟粪石法去除猪场废水中磷的试验中发现,氮磷的去除主要是在反应后 1 min 之内,磷的去除在反应 10 min 后变化不大。在反应后 5 min 之内,氨氮和磷酸盐的去除率就基本达到最高水平^[4,16-17]。反应时间对氮磷的回收影响不大,在试验中将时间设为 10 min。试验在实验室条件下进行,温度在 20.0~24.0 °C 之间波动。搅拌对鸟粪石的生成有着重要的影响,可以加速样品与药品的混合,同时增加各反应离子与小晶体碰撞次数^[18-19],但其对鸟粪石法回收氮磷的影响不大^[20],在试验中设置转速为 400 r·min⁻¹。针对镁氮比、磷氮比和 pH 三个因素设置了三组实验来考察其对氮磷回收率的影响,确定各个因素的优化区间,为后续响应面设计提供依据。

量取 250 mL 沼液,置于 1 L 的烧杯中,在室温条件下,设置转速 400 r·min⁻¹,时间 10 min,镁氮比 1:1,磷氮比 0.5:1 和 pH 9,分别改变镁氮比、磷氮比和 pH 水平,保持其他因素不变。镁氮比为 0.8、0.9、1.0、1.1、1.2,按照比例添加 MgCl₂·6H₂O 补充 Mg²⁺;磷氮比为 0.2、0.4、0.5、0.6、0.8,按照比例添加 Na₂HPO₄·2H₂O 补充磷酸盐;pH 为 7、8、9、10、11、12。按照 1.3 的试验方法进行试验,每组试验重复 3 次。

1.5.2 响应面设计

根据单因素试验确定的水平条件,以氨氮和磷酸盐回收率为响应值,分析 pH 值、镁氮比、磷氮比对氮磷回收效果的最佳影响。采用 Design expert 8.0.6 软件,利用 Box-behnken 设计及前期单因素试验结果,选取 pH、镁氮比、磷氮比 3 个因素,设定每个因素的试验水平。其中,用来分析各因素影响效应大小的试验组有 12 个,用来估计试验误差的中心实验组有 5 个^[21]。采用三因素三水平的响应面分析方法。试验因素与水平设计见表 2。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验结果与分析

2.1.1 pH 值

分析 pH 值变化对氮磷回收效果的影响,结果如图 2 所示。

根据 MAP 结晶沉淀法的反应机理可知,碱性条

表 2 响应面分析因素与水平表

Table 2 The table of different factors and levels of response surface analysis

因素	水平		
	-1	0	1
pH	8	9	10
镁氮比	0.9	1.0	1.1
磷氮比	0.4	0.5	0.6

件下反应才能正常进行^[7]。随着 pH 的增加,NH₄⁺回收率呈现增高的趋势,在 pH 增加到 12 时,PO₄³⁻回收率骤减。由于 pH 大于 10.5 时,氨氮会有一部分转化为气态氨挥发^[22],影响了鸟粪石的形成。Lee 等^[15]试验表明在 pH 高于 11 时,沉淀的主要成分是 Mg(OH)₂。过高的 pH 会耗费过量的 NaOH,所以在鸟粪石的形成过程中,存在一个最优 pH 为 10,此时氨氮回收率为 51.78%,磷酸盐回收率为 96.38%。Nelson 等^[23]对猪场沼液的研究表明,鸟粪石沉淀反应的最佳 pH 在 9.10~10.17 之间,与本试验结果相近。

2.1.2 镁氮配比

沼液成分较复杂,按照鸟粪石反应化学剂量关系添加镁盐和磷酸盐,并不能达到很好的氮磷回收效果,所以本试验中进一步优化了沼液中镁氮配比,分析其对氮磷回收效果的影响,结果如图 3 所示。

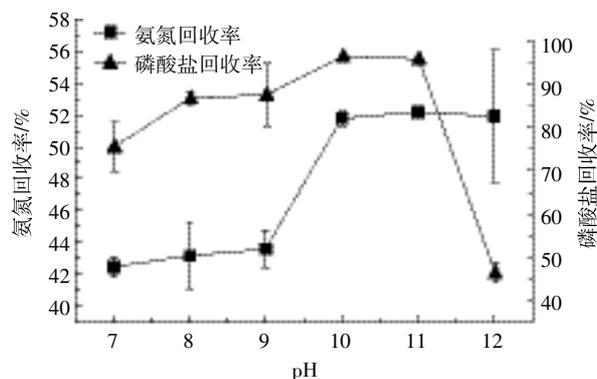


图 2 pH 对氮磷回收率的影响

Figure 2 The effect of pH value on nitrogen and phosphorus recovery

氨氮和磷酸盐回收率随着镁氮比的升高而增加,但氨氮回收率在镁氮比超过 1.1 之后增加趋势降低,而磷酸盐回收率在镁氮比超过 1.1 后增加趋势升高,这是由于过量的 Mg²⁺与 PO₄³⁻反应生成了 Mg₃(PO₄)₂,氨氮反应不完全导致的,所以最佳镁氮比设为 1.1,此时氨氮回收率为 55.88%,磷酸盐回收率为 85.68%。

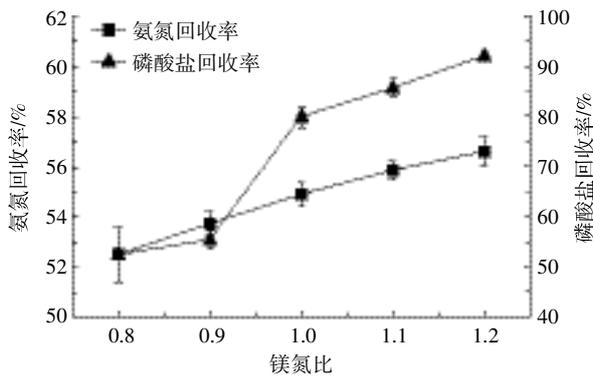


图3 镁氮比对氮磷回收率的影响

Figure 3 The effect of Mg/N ratio on nitrogen and phosphorus recovery

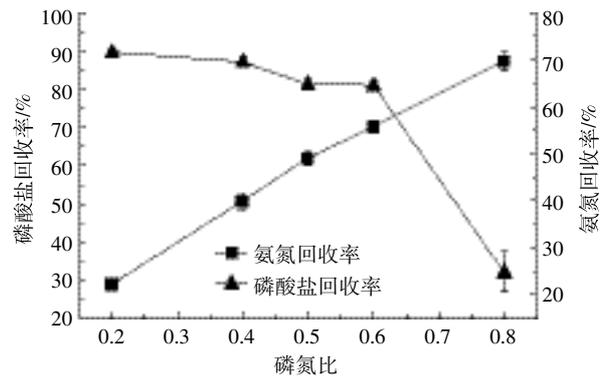


图4 磷氮比对氮磷回收率的影响

Figure 4 The effect of P/N ratio on nitrogen and phosphorus recovery

2.1.3 磷氮配比

改变沼液中磷氮配比,分析其对氮磷回收效果的影响,结果如图4所示。

由图4可以看出,增加磷的浓度,有助于氨氮的回收,但过多的磷酸盐引入了新的污染物,反应后的残磷量增加,最终选择 $n(\text{N}):n(\text{P})=0.6$ 作为反应最佳条件,此时氨氮回收率为 55.91%,磷酸盐回收率为 81.13%。

综上,镁氮比、磷氮比和 pH 三个因素对氮磷回收效果最佳的水平分别是 1.1、0.6、10,氨氮回收率最高达到 71.41%,上清液氨氮最低为 $213 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;磷酸盐回收率最高达到 95.96%,上清液磷酸盐最低为 $0.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 响应面试验结果及分析

2.2.1 响应面试验设计与结果

响应面试验氨氮回收率及其预测值,磷酸盐回收率及预测值结果见表3。

2.2.2 回归方程及参数分析

对表3中氨氮回收率评价数据进行二次多元回归拟合,综合评价以 Y 表示, pH、磷氮比和镁氮比分别以 A 、 B 、 C 表示,得回归方程: $Y=2.47-0.30 \times A+0.59 \times B-2.42 \times C+0.11 \times AB+0.034 \times AC-0.068 \times BC+0.016 \times A^2-0.89 \times B^2+1.083 \times C^2$ 。由表4可知,一次项 A 、 B 对氨氮去除效果有极显著影响,3个因素对氨氮回收率的变化影响主次顺序为 $\text{pH} > \text{磷氮比} > \text{镁氮比}$,本

表3 试验设计及结果

Table 3 The experimental design and results

试验号	pH	P:N	Mg:N	氨氮回收率/%	氨氮预测值/%	磷酸盐回收率/%	磷酸盐预测值/%
1	10.00	0.50	0.90	56.27	57.87	78.52	75.21
2	10.00	0.50	1.10	58.31	58.96	89.20	84.79
3	10.00	0.40	1.00	51.63	49.22	89.20	91.63
4	8.00	0.60	1.00	46.05	48.47	49.32	46.88
5	10.00	0.60	1.00	63.49	63.66	85.64	90.93
6	9.00	0.50	1.00	50.14	49.26	78.33	77.32
7	9.00	0.60	0.90	57.22	55.45	81.49	79.52
8	9.00	0.40	1.10	41.83	43.60	87.62	89.59
9	9.00	0.40	0.90	42.23	43.05	75.16	76.05
10	9.00	0.50	1.00	48.91	49.26	84.65	77.32
11	8.00	0.50	1.10	46.87	45.27	37.20	40.52
12	9.00	0.50	1.00	51.63	49.26	75.36	77.32
13	8.00	0.40	1.00	38.56	38.39	55.79	50.50
14	9.00	0.50	1.00	47.00	49.26	70.94	77.32
15	9.00	0.60	1.10	56.54	55.72	82.68	81.79
16	9.00	0.50	1.00	48.64	49.26	77.34	77.32
17	8.00	0.50	0.90	46.19	45.54	29.89	34.29

试验模型的 $P < 0.01$, 显示模型显著性较高; 而失拟误差项的 $P > 0.05$, 显示模型对试验拟合情况较好, 试验误差小, 可采用此模型对氨氮回收率进行分析和预测。

对表 3 中磷酸盐回收率评价数据进行二次多元回归拟合, 综合评价以 Y 表示, pH、磷氮比和镁氮比分别以 A 、 B 、 C 表示, 得回归方程: $Y = 15.58 + 2.82 \times A - 5.79 \times B + 7.92 \times C + 0.073 \times AB + 0.084 \times AC - 2.82 \times BC - 0.15 \times A^2 + 7.85 \times B^2 - 3.44 \times C^2$ 。由上表可知, 一次项 A 对磷酸盐去除效果有极显著影响。由表 4 可知, 三个因素对磷酸盐影响主次顺序为 $pH > 镁氮比 > 磷氮比$, 影响本试验模型的 $P < 0.01$, 显示模型显著性较高; 而失拟误差项的 $P > 0.05$, 显示模型对试验拟合情况较好, 试验误差小, 可采用此模型对磷酸盐回收率进行分析和预测。

2.2.3 各因素对氮磷回收率变化响应面分析

图 5 为 pH 和磷氮比对氨氮回收率响应面图, 由图 5 可以看出, 氨氮回收率随着 pH 的升高呈现增高的趋势, 而随着磷氮比呈现降低的趋势; 图 6 是 pH 和镁氮比对磷酸盐回收率响应面图, 可看出随着 pH 的升高, 磷酸盐回收率开始升高较快, 在达到一定范围后增加缓慢。利用 Design-expert 软件分析二次回归方程得到最佳氮磷去除率的试验条件: pH 值为 10, 镁氮比为 1.1, 磷氮比为 0.6, 此时氨氮的回收率为 65.21%, 磷酸盐的回收率为 89.47%。在二次回归模型确定的试验条件下, 进行了 3 次试验, 氨氮回收率为

65.01%, 磷酸盐回收率为 90.81%, 与预测值相差分别为 0.20%、1.34%, 回归模型拟合较好, 可靠性较高。

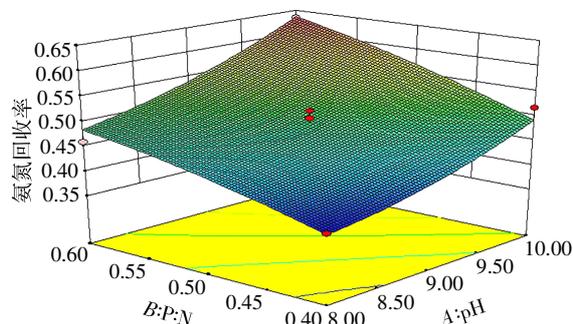


图 5 pH 和磷氮比对氨氮回收率响应面图

Figure 5 The effect of P/N ratio and pH value on nitrogen recovery

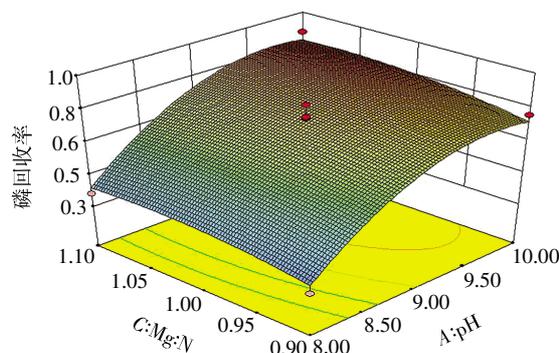


图 6 pH 和镁氮比对磷酸盐回收率响应面图

Figure 6 The effect of Mg/N ratio and pH value on phosphorus recovery

表 4 氨氮和磷酸盐回收率试验结果方差分析

Table 4 The ANOVA results of phosphorus and ammonia recovery rate

变异来源	氨氮回收率试验结果方差分析			磷酸盐回收率试验结果方差分析		
	SS	F	P	SS	F	P
模型	663.16	13.81	0.001 1	5 042.37	16.53	0.000 6
A-pH	338.57	63.47	<0.000 1	3 628.09	107.06	<0.000 1
B-P:N	300.69	56.37	0.000 1	9.34	0.28	0.615 7
C-Mg:N	0.33	0.063	0.809 6	125.08	3.69	0.096 2
AB	4.75	0.89	0.376 7	2.12	0.063	0.809 6
AC	0.46	0.087	0.776 6	2.82	0.083	0.781 2
BC	0.019	3.480E-003	0.954 6	31.75	0.94	0.365 3
A ²	10.25	1.92	0.208 3	970.90	28.65	0.001 1
B ²	3.35	0.63	0.453 9	259.27	7.65	0.027 9
C ²	4.94	0.93	0.368 0	49.68	1.47	0.265 2
残差	37.34			237.21		
失拟项	25.33	2.81	0.171 8	137.96	1.85	0.278 1
纯误差	12.01			99.26		
总值	700.50			5 279.59		

3 结论

(1)本文以 pH、镁氮比和磷氮比 3 个因素为响应变量,以氮磷回收率为响应值,通过回归分析,分别建立氮磷回收率对 pH、镁氮比和磷氮比的回归方程。两个方程决定系数 R^2 分别为 0.946 7、0.955 1, 在 0.05 水平上显著,表明回归方程与试验结果拟合较好。

(2)根据方差分析结果和响应曲面图分析可知,在 pH 为 9~10, 镁氮比为 0.9~1.1, 磷氮比为 0.4~0.6 的试验条件下,3 个因素对氨氮回收率的变化影响主次顺序为 pH>磷氮比>镁氮比,对磷酸盐回收率的变化影响主次顺序为 pH>镁氮比>磷氮比。

(3)利用 Design-expert 软件优化回归方程确定鸟粪石回收猪场沼液的最佳条件。经响应面分析,在 pH 为 10, 磷氮比为 0.6, 镁氮比为 1.1 时,氨氮回收率为 65.21%, 磷酸盐回收率为 89.47%, 实际值氨氮回收率为 65.01%, 磷酸盐回收率为 90.81%, 差值分别为 0.20%、1.34%, 回归模型拟合较好,在此条件下可以获得较好的氮磷回收效果,为沼液后续还田及处理提供参考,但沼液成分复杂,试验是在实验室条件下进行的,将试验结果用于实际工程处理可能会存在差异。针对这个问题会在后续研究中进一步完善。

参考文献:

- [1] De-Bashan 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.
- [2] 陈超,阮志勇,吴进,等.规模化沼气工程沼液综合处理与利用的研究进展[J]. *中国沼气*, 2013, 31(1):25-28.
CHEN Chao, RUAN Zhi-yong, WU Jin, et al. Research progress on the comprehensive disposal and utilization of biogas slurry from large scale biogas engineering[J]. *China Biogas*, 2013, 31(1):25-28.
- [3] 张智焯. 沼液生物基滤料与膜浓缩一体化处理技术与工艺[D]. 北京:中国农业大学, 2015.
ZHANG Zhi-ye. An integration treatment process of biogas slurry using bio-filtering material and membrane concentration[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [4] 雷蕾. 鸟粪石结晶法去除沼液中氮磷的研究[D]. 重庆:西南大学, 2013.
LEI lei. Removal of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by struvite crystallization[D]. Chongqing: Southwest University, 2013.
- [5] Corre K S L, Valsamijones E, Hobbs P, et al. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2009, 39(6):433-477.
- [6] 王诗生,李德鹏,盛广宏,等.鸟粪石沉淀法污泥中磷回收研究进展[J]. *安徽工业大学学报(自科版)*, 2012, 29(1):33-37.
WANG Shi-sheng, LI De-peng, SHENG Guang-hong, et al. Research progress of phosphorus recovery from sludge with struvite precipitation method[J]. *Journal of Anhui University of Technology(Natural Science)*, 2012, 29(1):33-37.
- [7] 张妍妍. MAP 沉淀法去除养猪场沼液中氮磷的研究[D]. 合肥:安徽农业大学, 2012.
ZHANG Yan-yan. Study on using MAP method to remove nitrogen and phosphorus from swine farm biogas slurry[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2012.
- [8] 曾庆玲,王露,沈春花,等.鸟粪石循环利用处理高氨氮废水的热解行为[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(7):2541-2546.
ZENG Qing-ling, WANG Lu, SHEN Chun-hua, et al. Thermal decomposition behavior of struvite in recycling treatment of high ammonia-nitrogen wastewater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(7):2541-2546.
- [9] 李咏梅,平倩,马璐艳.鸟粪石成粒法回收污泥液中的磷及颗粒品质表征[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2014, 42(6):912-917.
LI Yong-mei, PING Qian, MA Lu-yan. Struvite pellet crystallization for phosphorus recovery from sludge liquor and characterization of pellet quality[J]. *Journal of Tongji University(Natural Science)*, 2014, 42(6):912-917.
- [10] 王宇珊,曾军,曾庆满,等.实验室模拟条件下鸟粪石形式回收磷的反应条件优化[J]. *净水技术*, 2016, 35(5):58-62.
WANG Yu-shan, ZENG Jun, ZENG Qing-man, et al. Optimization of reaction conditions for phosphorus from struvite under laboratory simulation[J]. *Water Purification Technology*, 2016, 35(5):58-62.
- [11] 刘庆玉,李建,包震宇. Box-Behnken 响应面法优化沼液氮磷削减工艺[J]. *可再生能源*, 2015, 33(12):1866-1871.
LIU Qing-yu, LI Jian, BAO Zhen-yu. Optimization of nitrogen removal from biogas slurry using Box-Behnken response surface methodology[J]. *Renewable Energy Resources*, 2015, 33(12):1866-1871.
- [12] 汤琪,罗固源,季铁军,等.磷酸铵镁同时脱氮除磷技术研究[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(2):1-5.
TANG Qi, LUO Gu-yuan, JI Tie-jun, et al. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus by magnesium ammonium phosphate process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(2):1-5.
- [13] 刘晶,左妍,唐娟,等.化学沉淀法去除木薯制备酒精废水中氨氮的试验研究[J]. *长春工程学院学报(自然科学版)*, 2017, 18(1):1-4.
LIU Jing, ZUO Yan, TANG Juan, et al. The experimental study on chemical precipitation to remove ammonia nitrogen in alcohol wastewater prepared from cassava[J]. *Journal of Changchun Institute of Technology(Natural Science Edition)*, 2017, 18(1):1-4.
- [14] 郝瑞刚,谭燕妮,陈春燕. MAP 法去除焦化废水氨氮[J]. *图书情报导刊*, 2006, 16(2):144-146.
HAO Rui-gang, TAN Yan-ni, CHEN Chun-yan. Removal of ammonium nitrogen from coking wastewater by MAP process[J]. *Sci-Tech Information Development & Economy*, 2006, 16(2):144-146.
- [15] 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(4):265-271.
- [16] 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.
- HUANG Ying, LIN Jin-qing, LI Hong-lin. Study on the composition and crystal shape of the precipitate obtained by struvite precipitation from wastewater for phosphorous recovery[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(2):353-359.
- [17] 杨 雪, 万春黎, 杜茂安, 等. 鸟粪石法同步回收发酵液中高质量浓度氮磷[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2013, 29(1):36-39.
- YANG Xue, WAN Chun-li, DU Mao-an, et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus in fermentive liquid by struvite precipitation[J]. *Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition)*, 2013, 29(1):36-39.
- [18] 孙国平. 磷酸铵镁结晶法去除和回收猪场废水中氮磷[D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
- SUN Guo-ping. Nitrogen and phosphorus removal and recovery from swine wastewater by crystallization of magnesium[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010.
- [19] 段鲁娟. 鸟粪石沉淀法与 MBR 结合工艺处理发酵沼液的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
- DUAN Lu-juan. Study on treatment of fermentation liquid by combination of struvite and MBR[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2015.
- [20] 罗 璟. 基于污泥减量的鸟粪石回收低浓度氮磷的试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- LUO Jing. Study on struvite recovery in low concentration of nitrogen and phosphorus in sludge reduction[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.
- [21] 李 建, 刘庆玉, 郎咸明, 等. 响应面法优化沼液预处理玉米秸秆条件的研究[J]. 可再生能源, 2016, 34(2):292-297.
- LI Jian, LIU Qing-yu, LANG Xian-ming, et al. Process parameters optimization of maize straw pretreated by biogas slurry using response surface methodology[J]. *Renewable Energy Resources*, 2016, 34(2):292-297.
- [22] 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(6):26-30.
- XU Yuan, JIANG Jing-dong, MA San-jian, et al. Advances in the application of struvite sediment to wastewater treatment[J]. *Pollution Control Technology*, 2006(6):26-30.
- [23] 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.