DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2022. 09. 004

优化电化学MAP法高效去除垃圾渗滤液中的氨氮

张存款¹, 丁文川¹, 曾晓岚¹, 郑良秋², 邱佳敏¹ (1. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400030; 2. 四川省城乡建设研究院, 四川 成都 610000)

摘 要: 针对垃圾填埋场渗滤液中的高浓度氨氮,研究了基于电化学磷酸铵镁(MAP)法提高 氨氮去除率与产物纯度的优化措施。结果表明,电化学MAP反应体系的氨氮去除率随初始pH的升 高而降低;电化学MAP法可以在低pH条件下生成MAP沉淀,其中当pH在6.5~8.5之间时MAP生成 速率最大且纯度高,这与传统MAP法的最佳pH为8~10有较大区别。采用分批投加KH₂PO₄可以提 高整个体系中MAP的平均生成速率。当处理实际填埋场垃圾渗滤液时,电化学MAP法相比传统 MAP法具有更高的氨氮去除率、较低的磷残余浓度以及更高的MAP纯度。

关键词: 电化学; 磷酸铵镁沉淀; 垃圾渗滤液; 氨氮; pH 中图分类号: TU992 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2022)09-0025-08

Optimized Electrochemical Magnesium Ammonium Phosphate Method for Efficient Ammonia Nitrogen Removal from Landfill Leachate

ZHANG Cun-kuan¹, DING Wen-chuan¹, ZENG Xiao-lan¹, ZHENG Liang-qiu², QIU Jia-min¹

College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
 Sichuan Institute of Urban and Rural Construction, Chengdu 610000, China)

Abstract: The optimized measures for improving ammonia nitrogen removal efficiency and product purity based on electrochemical magnesium ammonium phosphate (MAP) method were investigated to remove high ammonia nitrogen from landfill leachate. The removal efficiency of ammonia nitrogen in the electrochemical MAP reaction system decreased with the increase of initial pH. The electrochemical MAP method could generate MAP precipitate at low pH, and the MAP precipitate had the highest generation rate and high purity when the pH was between 6.5 and 8.5. The results was quite different from traditional MAP method at the optimal pH in the range of 8–10. The batch addition of KH₂PO₄ improved the average MAP generation rate in the whole system. When treating real landfill leachate, the electrochemical MAP method had higher ammonia nitrogen removal efficiency, lower phosphorus residual concentration and higher MAP purity than the traditional MAP method.

Key words: electrochemistry; magnesium ammonium phosphate (MAP) precipitate; landfill leachate; ammonia nitrogen; pH

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展项目(cstc2019jscx-msxmX0158)

通信作者: 丁文川 E-mail: dingwenchuan@cqu.edu.cn

填埋场晚期渗滤液中氨氮浓度高,对微生物有较强的抑制作用[1],且易降解的有机物浓度较低,使得碳氮比失调,生物脱氮效果不佳^[2],加重了后续工艺的处理负荷,有时甚至造成出水氮浓度超标^[3-4]。 磷酸铵镁(MAP)法能同时将氨氮和磷酸盐通过生成磷酸铵镁结晶(MgNH₄PO₄·6H₂O,简称鸟粪石)沉淀而去除,而且鸟粪石可以作为工业原料和农业肥料被利用,可实现废水的资源化处理,因而受到广泛关注^[5]。

相比传统 MAP法, 电化学 MAP法采用电解牺 牲镁阳极提供 Mg²⁺,与 NH₄⁺和 PO₄³⁻反应生成 MAP 沉 淀,且阴极电解水产生的OH-还可提高溶液pH而无 需投加酸碱试剂调节,所以大大减少了药剂使用量 以及杂离子的引入[6-7]。此外电场力的作用提高了 离子活度,可加快反应进程[8]。由于MAP结晶中各 组分的理论物质的量之比 Mg2+: NH4+: PO43-=1:1:1, 而渗滤液中氨氮的物质的量浓度远高于磷的物质 的量浓度,为提高氨氮的去除效果,需向渗滤液中 额外添加磷酸盐[9-10]。而在电化学MAP法中,体系 的pH会随反应的进行逐渐升高,但pH过高会生成 Mg(OH),、MgCO,沉淀,磷酸根亦会与渗滤液中含有 的Ca²⁺、As³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺等阳离子反应而生成沉淀,从 而消耗部分镁离子和磷酸盐[11],这会导致氨氮去除 率较低,而且生成的鸟粪石纯度不高,影响后续利 用。如何提高电化学MAP法对渗滤液中氨氮的去 除效率以及产物纯度是目前该技术应用中存在的 一个主要问题,鉴于此,笔者提出采用分批投加磷 酸盐的措施对该技术进行优化。

1 材料与方法

1.1 实验装置和实验用水

实验装置如图 1 所示。电化学 MAP 反应器为有机玻璃制作的矩形反应槽(10 cm×4 cm×10 cm)。阳极采用 AZ31 镁板, 阴极采用不锈钢板, 尺寸均为5.0 cm×4.0 cm×0.1 cm。采用稳压直流电源输出恒定的电流, 使用磁力搅拌器进行低速搅拌。

在探讨电化学 MAP法去除氨氮的影响因素实验中,采用人工配水模拟垃圾渗滤液水质,分别称取 (3.821±0.005) g NH₄Cl 和 (9.714±0.005) g KH₂PO₄,溶于500 mL去离子水中,使溶液中的 N:P= 1:1(物质的量之比,下同),此时 NH₄⁺-N 浓度为 (2000±2) mg/L。后期实验则采用实际垃圾渗滤液

来对比优化后的电化学MAP法与传统MAP法的处理效果。实际垃圾渗滤液取自重庆市长生桥垃圾填埋场,该填埋场2003年投入使用,并于2016年封场,其产生的渗滤液属于晚期垃圾渗滤液,滤后测定的主要水质指标见表1。

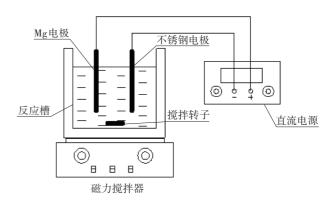


图1 电化学MAP实验装置

Fig.1 Experimental setup of electrochemical MAP process

表1 实际垃圾渗滤液的水质

Tab.1 Quality of the practical landfill leachate

项目	NH ₄ ⁺ -N/ (mg•L ⁻¹)	COD/ (mg•L ⁻¹)	Mg ²⁺ / (mg• L ⁻¹)	Ca ²⁺ / (mg• L ⁻¹)	溶解性 磷/ (mg·L ⁻¹)	рН	电导率/ (μS· cm ⁻¹)
数值	2 245~	1 753~	244~	142~	9.6.10.4	7.78~	2 510~
	2 378	1 952	287	171	8.6~10.4	7.84	4 030

1.2 电化学 MAP 法实验

根据前期参数研究,电流密度取 50 mA/cm²,极 板间距为 2 cm,用 1.0 mol/L的 HCl或 NaOH调节溶液初始 pH。在研究 N:P的影响时,溶液初始 pH为 5.0。反应过程中进行低速搅拌,搅拌速率为 200 r/min,反应在室温(约23°C)下进行。在优化电化学MAP法与传统 MAP法处理效果对比实验中,优化电化学MAP法的电流密度为 50 mA/cm,极板间距为 2 cm,搅拌速率为 180 r/min,反应时间为 2 h,在反应初始与反应 1.0 h时分别投加等量的 KH₂PO₄,使总体的 N:P=1:1;传统 MAP法中一次性投加 KH₂PO₄,投加量与电化学 MAP法两次投加的总量相同,镁源采用 MgCl₂·6H₂O,Mg²+:N:P=1:1:1,控制 pH 在 9.5 左右,在 180 r/min 下搅拌 1.0 h,沉淀时间为 1.0 h。

取样时,使用 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤溶液,测定滤液的 NH_4^+-N 和磷浓度以及 pH, 计算氨氮去除率和各时间间隔内消耗的氮和磷;滤膜上的沉淀置于 $48 \,^{\circ}$ 烘箱中烘干,采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对沉淀产物

进行分析。

1.3 测试项目与方法

pH采用pHS-3C酸度计测定,氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法测定,磷浓度采用钼锑抗分光光度法测定。

XRD分析:磷酸铵镁晶体采用Thermo Fisher X 射线衍射仪(Cu Kα辐射,连续扫描记谱,扫描起始角为5°、终止角为70°,扫描速度为3°/min)进行分析,将其XRD谱图与数据库标准谱图进行比对,分析其组分。

扫描电子显微镜(SEM)分析:对沉淀产物进行表面喷金处理(20 s),然后采用VEGA 3 LMH型扫描电子显微镜对其表面形貌和结构进行分析,实验电压为20 kV。

1.4 数据处理

单位时间间隔内氨氮或磷的平均消耗速率计算方法如下:

$$\bar{M} = \frac{N_{t_a} - N_{t_{a+1}}}{\Lambda t} \times V \tag{1}$$

式中: \overline{M} 为溶液中氨氮或磷的消耗速率, mmol/min; N_{t_a} 和 $N_{t_{a+1}}$ 分别为 t_n 时刻和 t_{n+1} 时刻氨氮或磷的物质的量浓度, mmol/L; Δt 是相邻取样时间间隔, min;V为溶液体积,L。

单位时间间隔内氨氮与磷的消耗量之比计算方法如下:

$$R_{\rm N/P} = \frac{\bar{M}_{\rm N}}{\bar{M}_{\rm P}} \tag{2}$$

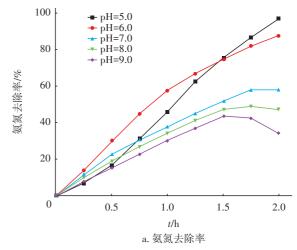
式中: R_{NP} 为反应中实际消耗的氮和磷的物质的量之比; \bar{M}_{N} 和 \bar{M}_{P} 分别为对应的时间间隔内氨氮和磷的消耗速率,计算方法见式(1)。

2 结果与讨论

2.1 初始pH对氨氮去除效果的影响

初始pH对电化学MAP法去除氨氮效果的影响如图2所示。由图2(a)可知,初始pH对电化学MAP法去除氨氮的影响显著,氨氮去除率随初始pH的增加而下降。当初始pH为5.0时,反应2.0h后氨氮去除率达到最大值96.93%。当进一步增大初始pH时,电化学MAP反应体系达到最大氨氮去除率的时间提前,但最大去除率降低,例如,当初始pH为9.0时,反应1.5h即达到最大氨氮去除率,但仅为43.49%,并且随着进一步反应氨氮去除率有所

下降。对反应过程中溶液的pH进行测定发现,初始pH越高,反应结束时的pH也越高,例如,当初始pH为5.0~9.0时,经过2.0h的反应,最终pH相应上升到10.42~12.25,特别是当初始pH在7.0以上时,反应0.5h后pH即达到11.0左右。pH过高会导致MAP过饱和度增大,并且会促进MAP沉淀溶解以及副反应的发生[12-13],溶液中剩余的氮和磷浓度升高,相应去除率下降。



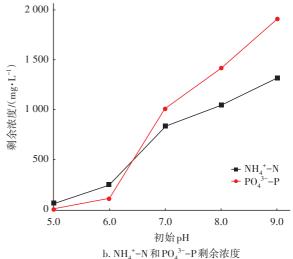


图 2 初始 pH 对氨氮去除效果的影响

Fig.2 Effect of initial pH on ammonia nitrogen removal

值得注意的是,在反应 2.0 h 后体系中氮和磷的剩余浓度随初始 pH 的上升而增加的量并不一致,如图 2(b)所示。当初始 pH 为 5.0 时,反应结束时体系中的磷基本消耗殆尽,氨氮剩余浓度为 61.4 mg/L;而当初始 pH 为 9.0 时,反应结束时体系中磷的剩余浓度达到 1909.09 mg/L(61.58 mmol/L),氨氮剩余浓度为 1326.29 mg/L(94.74 mmol/L)。由此

可见,初始pH过高不仅会对体系中氮和磷的去除 产生负面影响,而且从剩余的磷与氨氮物质的量浓 度不匹配方面可以推测出,生成的MAP沉淀纯度亦 不高。计算不同初始pH条件下各取样间隔内氨氮 和磷的消耗速率 \overline{M} ,当初始pH分别为5.0、6.0和 7.0时,反应过程中体系的pH分别升至6.58、6.42 和 8. 65 时 M 达到最大值即 1. 62、1. 64 和 1. 50 mmol/ \min , 且此时 R_{NP} 均为 0.99, 即生成的 MAP 纯度较 高,随后 \bar{M} 和 R_{NP} 逐渐下降;而当初始pH分别为8.0 和9.0时,反应后pH迅速升至9.0以上,且在整个 反应过程中R_{NP}最大值分别为0.87和0.71,即生成 的MAP存在较多杂质。由此可知,对于电化学MAP 法,从生成MAP的角度考虑,最佳pH为6.5~8.5,这 与传统 MAP 法的最佳 pH 为 8~10[14] 有较大区别。 Kruk等[15]用NH4Cl和Na,HPO4模拟污泥消化液并采 用电化学 MAP 法进行处理,结果显示,当反应体系 的pH在7.5~8.5之间时可以获得较高纯度的MAP, 这与本研究结果基本一致。因此,电化学MAP法可 以在低pH条件下生成MAP沉淀,避免了高pH下杂 离子与镁离子或磷酸根反应,从而获得较高纯度的 产物。

2.2 初始 N:P值对氨氮去除效果的影响

初始 N:P 值对电化学 MAP 法去除氨氮效果的 影响如图3所示。从图3(a)可以看出,氨氮去除率 随着N:P值的减小而增加。当初始N:P值分别为 1:0.8、1:0.9、1:1和1:1.1时,反应2.0h后氨氮去 除率分别为79.39%、88.24%、96.83%和99.88%。 表明溶液中存在过量的磷有利于氨氮的去除。而 当磷的初始量不足时,例如,当初始N:P值为1:0.8 时,反应1.75 h后溶液中的游离磷酸根耗尽,反应 即提前达到终点。同时,初始N:P值也会对产物纯 度产生影响[16]。由图3(c)可知,当初始N:P值分别 为1:0.8、1:0.9和1:1时,各个反应时间间隔内 R_{NP} 变化趋势接近,而初始N:P值为1:1.1时,各反应时 间间隔内R_{NP}明显小于其他3组,甚至在1.75~2.0 h 内的 R_{NP} 降至0.75。这表明当初始磷过量时,至反 应后期可能会生成更多的 Mg₃(PO₄),或 MgHPO₄等 沉淀,降低 MAP 的纯度。传统 MAP 法的研究也表 明,溶液中NH,+和PO,3-的物质的量之比控制在1:1 较为合理,小于该比值会使磷的利用率降低,并增 加溶液中的余磷量[17-18]。从图3(b)可以看出,当初 始N:P值较高时,反应2.0h后最终pH也较高。由

2.1节可知,pH过高不利于提高电化学MAP体系对 氨氮的去除率,但氨氮过量却有益于生成 MAP沉 淀^[19],提高 MAP纯度,一定程度上提高磷酸盐利用 效率^[20]。因此,在电化学 MAP法中,提高氨氮去除率的同时提高 MAP纯度似乎存在一定的矛盾。

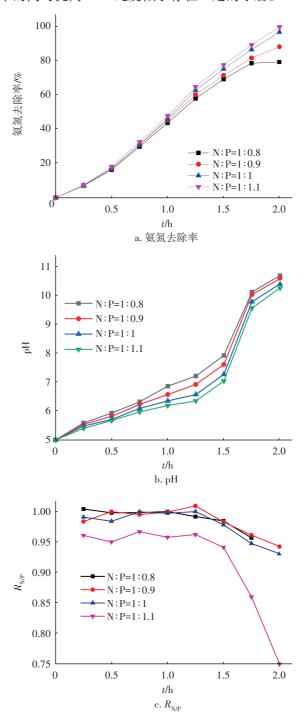


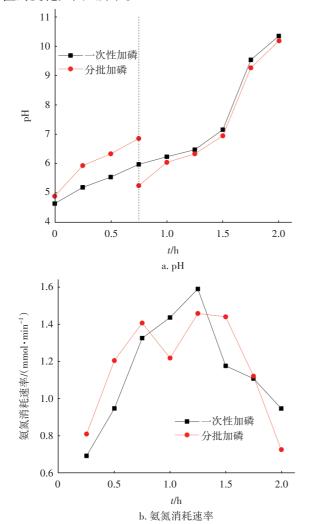
图 3 初始 N: P 值对氨氮去除效果的影响
Fig. 3 Effect of initial N to P ratio on ammonia nitrogen
removal

2.3 优化方案

本研究中投加酸式盐 KH₂PO₄作为补充磷源,投加后模拟废水的 pH 从 7.0 左右降至 4.6 左右,可以使反应在较低 pH下开始,而后随着反应时间的增加 pH 再缓慢上升。

根据前述实验结果可知,电化学MAP法在低pH下就开始生成MAP沉淀,当pH为6~7时MAP生成速率最大,并且能避免高pH下其他共存阳离子的沉淀干扰。受此启发,提出采用分段投加KH₂PO₄的方法,旨在增加整个反应在最佳pH范围的停留时间,从而提高MAP生成速率。

为此,设置了两组实验:第1组,采用一次性投加 KH_2PO_4 (一次性加磷)的方式,使体系中的 N:P为 1:1;第2组,将与第1组等量的 KH_2PO_4 平均分为两份,分别在反应开始时和 0.75 h时进行投加(分批加磷)。两组实验条件下,pH、氨氮消耗速率和 R_{NP} 值的变化如图 4 所示。



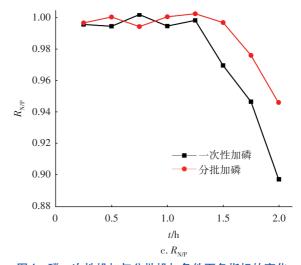


图 4 磷一次性投加与分批投加条件下各指标的变化
Fig.4 Change of different index with one-time addition
and multi-time addition of phosphorus

从图4(a)可以看出,投加磷源后,第2组的初始 pH 为 4.87, 略高于第一组的 4.62, 且在反应 0.75 h 后pH迅速升至6.83,而此时第一组的pH为5.95。 在 0.75 h 时第 2 组再次投加 KH,PO4,溶液 pH 迅速 降至5.23,此后再缓慢上升。对比两组实验pH在 6~8 范围内的停留时间, 第2组从0.25 h到1.5 h大 约保持了1.25 h, 而第1组则从0.75 h到1.5 h仅保 持了0.75 h。反应2.0 h后,第2组的pH为10.12, 低于第1组的10.31。由图4(b)可知,第1组的氨氮 消耗速率(等效为MAP生成速率)最大值高于第2 组,但整个反应过程中第2组的氨氮消耗速率平均 值为 1.17 mmol/min,大于第1组的 1.15 mmol/min。 第2组最终的氨氮去除率为98.49%,略大于第1组 的96.73%,虽然相差不大,但反应1.5h后,第1组 的 R_{NP} 降为 0.97, 而第 2 组的 R_{NP} 仍在 1.00 左右, 反 应 2.0 h后, 第1组的 R_{NP} 降为 0.897 左右, 而第2组 的 R_{NP} 在0.945左右[见图4(c)],由此可推测第2组 生成的MAP纯度显著高于第1组,实现了对氨氮去 除率和MAP纯度的同时提高。

与传统 MAP 法不同, 电化学 MAP 法是非均质 反应体系, 由于外加电场下阴极发生水解产生 OH⁻, 故在阴极极板附近会形成一个 pH 较周围高的"微环境"。因此可以推测, 若溶液 pH 取传统 MAP 法的最佳 pH 即 8~10,则极板附近"微环境"的溶液实际 pH 可能大于 10, 易生成磷酸镁沉淀, 不利于 MAP 的生成; 而当溶液 pH 在 6~8 范围时,则可使阴极附近"微环境"的实际 pH 处于 8~10, 有利于 MAP 的生成。

其次,由于KH₂PO₄有一定的pH缓冲作用,这可以从图 4(a)看出,反应前段 pH上升比较缓慢,只有当磷酸盐大量消耗后,pH才出现急剧上升。因此,分批投加的 KH₂PO₄可以作为酸式盐再次降低溶液的pH,延长了磷酸盐的消耗时间,相应延后了pH升高的进程,从而增加了整个MAP沉淀反应在最佳pH范围的停留时间,进而获得更高的氨氮去除率、较低的磷剩余浓度以及更高的MAP纯度。

2.4 对实际垃圾渗滤液的处理效果

分别采用2.3节提出的优化电化学MAP法与 传统 MAP 法处理实际填埋场的晚期渗滤液,两者的 处理效果见表2。可以看出,电化学MAP法具有更 高的氨氮去除率,且溶液中残余的磷浓度更低。这 可能是因为实际渗滤液中含有一定浓度的Ca2+,当 传统 MAP 法的初始 pH 较高时(9.50), 促使 Ca2+与 溶液中的PO₄3-反应生成无定形磷酸钙[21],从而与氨 氮竞争PO,3-,导致氨氮去除率降低。而电化学MAP 法在初期投加一半的 KH,PO4后,溶液的 pH 降至 6.28, 反应 1.0 h 后升至 7.99, 此时第 2 次投加 KH,PO4,溶液的pH降至6.42,虽然反应终点的pH 高于传统MAP法,但整个反应过程中保持了较低的 pH, 避免了渗滤液中其他杂质阳离子与磷酸盐发生 反应,保证更多的氨氮生成MAP而被去除[22]。反应 结束后电化学MAP法的电导率略有下降,传统MAP 法的电导率略有上升,说明电化学MAP法还可以有 效减少杂质离子的引入,降低处理后渗滤液的 盐度。

表 2 电化学MAP法和传统MAP法的处理效果对比
Tab.2 Comparison of treatment performance
between electrochemical MAP process and traditional
MAP process

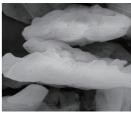
项目	初始 pH	终点 pH	氨氮去 除率/%	磷剩余浓 度/(mg· L ⁻¹)		电导率变 化值/(μS・ cm ⁻¹)	
电化学 MAP法	6.28	9.85	98.64	2.18	0.99	-250	1 632
传统 MAP法	9.50	9.50	84.36	13.78	0.84	+230	1 521

熊春晖^[23]采用MAP法处理老龄化垃圾渗滤液,在氨氮浓度为2500 mg/L的条件下,处理120 min, 氨氮去除率为41.53%,按市场价格折算药剂成本为58.19元/m³,不包括固定资产投资折旧、人工、水

电费用等,本实验的电耗为57.2元/m³,根据氨氮浓度,MAP的回收率为31.4 kg/m³,MAP的市场价值为70元/kg左右,这可抵消反应所耗的大部分药剂费用。本研究中的优化电化学MAP法对比传统MAP法,在处理实际填埋场垃圾渗滤液时具有更高的氨氮去除率、较低的磷剩余浓度以及更高的MAP纯度,因此具有较大的经济价值及应用前景。

从表2中还可以发现,电化学MAP法的 R_{ND} 接 近1.0,远高于传统 MAP 法的0.84,由此可以推测 其生成的MAP纯度更高。对两种工艺生成的沉淀 产物进行 XRD 分析发现, 传统 MAP 法的产物 XRD 谱图中除出现MAP的峰之外,存在明显的杂峰,通 过比对分析发现杂峰对应的物质主要为Mg₃(PO₄)。 而电化学MAP法的产物 XRD 谱图中无明显杂峰, 故可以证实上述推测。此外,从图5所示的两种产 物的SEM图片可以看出,电化学MAP法的沉淀产物 具有明显的斜方晶体结构,表面光滑,整体呈长条 杆状,符合MAP晶体的典型结构[24],且成晶良好。 而传统 MAP法的沉淀产物结构不规则,表面较粗 糙,没有明显的对称性,成晶状况较为复杂,说明有 杂质的存在导致晶面发生畸变[25-26]。据此可知,采 用分批投加 KH,PO4的方法可以显著优化电化学 MAP过程,有利于提高氨氮去除率以及沉淀产物纯 度,这对于今后的工程应用具有一定的实用价值。





a. 电化学 MAP法

b. 传统 MAP法

图 5 电化学 MAP 法和传统 MAP 法的沉淀产物 SEM 图片 (×5 000)

Fig.5 SEM images of the precipitates from electrochemical MAP process and traditional MAP process (×5 000)

3 结论

① 采用电化学MAP法处理模拟垃圾渗滤液,在电流密度为50 mA/cm、初始pH为5.0、初始N:P为1:1、极板间距为2 cm的条件下,反应2.0 h后,氨氮去除率达到96.93%,反应过程中当pH在6.5~8.5范围时MAP生成速率大且产物纯度高。

- ② 减小初始 N:P值有利于提高氨氮去除率,但过量的磷会导致磷的利用率降低,并且 MAP产物 纯度下降;而增大初始 N:P值可以加快反应到达终点的时间,对产物纯度的提高具有一定作用。
- ③ 采用分批投加KH₂PO₄的方法,相比一次性 投加可进一步提高氨氮去除率、磷酸盐的利用率和 MAP产物的纯度,并且可以降低反应终点 pH。当 处理实际填埋场垃圾渗滤液时,与传统 MAP法相 比,优化电化学 MAP法具有更高的氨氮去除率、更 低的磷剩余浓度和更高的 MAP产物纯度,且可以有 效减少其他杂质离子的引入。

参考文献:

(in Chinese).

[1] ZHANG Q Q, TIAN B H, ZHANG X, et al.

Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants [J]. Waste Management, 2013, 33(11): 2277–2286.

[2] 王逸飞,吉芳英,许晓毅,等. 重庆城镇污水处理厂生

- 物脱氮优化调控措施[J]. 中国给水排水, 2019, 35 (15): 1-6.
 WANG Yifei, JI Fangying, XU Xiaoyi, et al.
 Optimization and control measures for biological nitrogen removal in Chongqing urban wastewater treatment plant
 [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(15): 1-6
- [3] 杜昱,李洪君,李大利,等. 垃圾渗滤液处理亟需解决的问题及发展方向[J]. 中国给水排水,2015,31(22):33-36.
 - DU Yu, LI Hongjun, LI Dali, et al. Problems to be solved and development trends of landfill leachate treatment [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31 (22): 33–36 (in Chinese).
- [4] CORDOVA R N, NAGEL-HASSEMER M E, MATIAS W G, et al. Removal of organic matter and ammoniacal nitrogen from landfill leachate using the UV/H₂O₂ photochemical process [J]. Environmental Technology, 2019, 40(6): 793-806.
- [5] TONETTI A L, DE CAMARGO C C, GUIMARÃES J R. Ammonia removal from landfill leachate by struvite formation: an alarming concentration of phosphorus in the treated effluent [J]. Water Science and Technology, 2016, 74(12): 2970-2977.
- [6] 陈龙,赵建强,张渝,等. 电化学沉淀法从废水中回收

- 鸟粪石[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5264-5270. CHEN Long, ZHAO Jianqiang, ZHANG Yu, et al. Recycling struvite from wastewater with electrochemical precipitation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(12): 5264-5270 (in Chinese).
- [7] HUANG H M, ZHANG P, ZHANG Z, et al. Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 127: 302-310.
- [8] HUG A, UDERT K M. Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage [J]. Water Research, 2013, 47(1):289-299.
- [9] 叶标, 胡青, 周礼杰, 等. 磷酸铵镁法去除垃圾渗滤液中高浓度氨氮的研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35 (7): 31-35.
 YE Biao, HU Qing, ZHOU Lijie, *et al.* Study on the
 - ammonium-nitrogen removal from landfill leachate by magnesium-ammonium-phosphate precipitation [J]. Environmental Pollution & Control, 2013, 35(7):31–35 (in Chinese).
- [10] 贾玉鹤,李晶,刘洪波,等. 磷酸铵镁沉淀法去除垃圾 渗滤液中氨氮的实验研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(8):74-77.
 - JIA Yuhe, LI Jing, LIU Hongbo, *et al.* A new method for removing NH₃-N in landfill leachate—MAP precipitation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(8): 74-77 (in Chinese).
- [11] 王雅楠,杨军. Ca²⁺对磷酸铵镁沉淀法处理垃圾渗滤液效果的影响[J]. 现代农业科技,2019(9):163-164,169.
 - WANG Yanan, YANG Jun. Effect of Ca²⁺ on landfill leachate treatment efficiency by ammonium magnesium phosphate precipitation [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2019(9): 163–164,169 (in Chinese).
- [12] HUANG H M, LIU J H, DING L. Recovery of phosphate and ammonia nitrogen from the anaerobic digestion supernatant of activated sludge by chemical precipitation [J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 102: 437-446.
- [13] 田宇,陆天友,盛贵尚,等. 电化学沉淀法去除氨氮和总磷效能研究[J]. 广州化学, 2019, 44(1):9-15.

 TIAN Yu, LU Tianyou, SHENG Guishang, et al. Study on removal efficiency of ammonia nitrogen and total phosphorus by electrochemical precipitation process[J].

- Guangzhou Chemistry, 2019, 44 (1): 9-15 (in Chinese).
- [14] YEY, NGOHH, GUOW, et al. Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater [J]. Science of the Total Environment, 2017, 576:159-171.
- [15] KRUK D J, ELEKTOROWICZ M, OLESZKIEWICZ J A. Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode [J]. Chemosphere, 2014, 101: 28-33.
- [16] LIU W W, LI J F, HE X L, et al. Factors influencing the removal of phosphorus and the purity of recycling struvite in wastewater by the electrochemical sacrificial magnesium anode method [J]. Science of Advanced Materials, 2019, 11(1):128-134.
- [17] 黄稳水,王继徽,刘小澜,等. 磷酸铵镁法预处理高浓度复氮废水的研究[J]. 工业水处理,2003,23(10):34-36.

 HUANG Wenshui, WANG Jihui, LIU Xiaolan, et al.

 Study of pretreating ammonium-nitrogen wastewater with high concentration by magnesium ammonium phosphate
 [J]. Industrial Water Treatment, 2003, 23(10): 34-36 (in Chinese).
- [18] 薛罡,王燕群,刘亚男.摩尔配比对 MAP 沉淀法回收模拟废水中磷的影响[J]. 环境科学与技术, 2010, 33 (1): 170-173.

 XUE Gang, WANG Yanqun, LIU Yanan. Molar ratio effect on phosphorus recovery by MAP from simulative wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(1):170-173 (in Chinese).
- [19] 权国卿. 基于磷酸铵镁沉淀的电化学强化脱氮技术研究[D]. 重庆:重庆大学, 2017.

 QUAN Guoqing. Electrochemical Reinforced Removal of Ammonia Based on the Struvite Process [D].

 Chongqing: Chongqing University, 2017 (in Chinese).
- [20] CHEN Y Q, TANG J J, LI W L, et al. Thermal decomposition of magnesium ammonium phosphate and adsorption properties of its pyrolysis products toward ammonia nitrogen[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(2): 497–503.
- [21] LI X B, LIU Z H, ZHANG Q, et al. The effect of Ca^{2+} , Mg^{2+} , $SO_4^{\ 2-}$ and $PO_4^{\ 3-}$ on phosphate ore flotation [J].

- Advanced Materials Research, 2014, 881/883: 1670–1673.
- [22] 王芳,徐楠. 磷酸铵镁法处理高浓度氨氮废水的应用研究[J]. 苏州科技大学学报(自然科学版), 2019,36(3):46-49.
 - WANG Fang, XU Nan. Application of magnesium ammonium phosphate to ammonium removal from wastewater [J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2019, 36 (3):46-49 (in Chinese).
- [23] 熊春晖. 老龄垃圾渗滤液预处理工艺比选及工程可行性研究[D]. 广州:华南理工大学, 2017.

 XIONG Chunhui. Technology Comparision and Feasibility Analysis of Aged Landfill Leachate Preprocessing[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [24] 郭琳,聂锦霞,刘晨,等. 磷酸铵镁结晶法处理含磷废水试验研究[J]. 应用化工,2019,48(1):122-125. GUO Lin, NIE Jinxia, LIU Chen, et al. Removal of phosphorus from simulated wastewater by the crystallization of magnesium ammonium phosphate [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(1): 122-125 (in Chinese).
- [25] 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.
- [26] 陶飞飞,田晴,李方,等. 共存杂质对磷酸铵镁结晶法 回收磷的影响研究[J]. 环境工程学报,2011,5 (11):2437-2441.
 - TAO Feifei, TIAN Qing, LI Fang, et al. Effect of coexisting impurities on phosphorus recovery in magnesium ammonium phosphate crystallization [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5 (11): 2437–2441 (in Chinese).

作者简介: 张存款(1990-), 男, 安徽宿州人, 博士研究生, 研究方向为污水处理技术。

E-mail:1536696557@qq.com 收稿日期:2020-05-21

修回日期:2020-06-26

(编辑:刘贵春)