

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.15.012

超声强化污泥释磷及 MAP 法磷回收优化研究

胡德秀, 张 聪, 张 艳

(西安理工大学 省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘 要: 为提高剩余污泥的磷释放与回收效果,采用超声强化 EDTA-厌氧处理后的剩余污泥释磷,并以鸟粪石(MAP)结晶法回收上清液中的磷,探究超声对磷释放的影响,同时确定了最佳超声工作参数,采用响应曲面法构建 MAP 法磷回收的二次多项式模型并验证了模型的适用性。结果表明,超声可以强化污泥中磷的释放,最佳超声工作参数如下:声能密度为 1.0 W/mL、超声时间为 40 min,在最佳工作参数下可向液相释放 60% 的 TP,TP、 PO_4^{3-} -P 浓度分别达到未超声处理的 1.6 倍和 1.4 倍;经超声后污泥上清液中 TP 增加量与 MLSS、MLVSS 减少量呈正相关关系,每溶解 1 mg 的 MLSS 向上清液中释放 0.010 1 mg 的 TP;磷回收的最优工艺条件: $n_{\text{Mg}}/n_{\text{P}}=2$ 、pH 值=9、搅拌时间为 21 min,此时磷回收率为 89.29%,回收的晶体产物主要成分是磷酸铵镁,其纯度为 77.56%,且相比未超声,该条件下的回收量提高了 30%。

关键词: 剩余污泥; 超声; 鸟粪石(MAP); 磷释放; 磷回收

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)15-0065-08

Phosphorus Release from Sludge Enhanced by Ultrasound and Optimization of Phosphorus Recovery by Magnesium Ammonium Phosphate Method

HU De-xiu, ZHANG Cong, ZHANG Yan

(State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to improve phosphorus release and recovery from sludge, ultrasound was applied to enhance phosphorous release from sludge treated by EDTA and anaerobic digestion, and then the phosphate in the supernatant was recovered by $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MAP) crystallization. Effect of ultrasound on phosphorus release was investigated, and the optimal ultrasonic operational parameters were determined. A quadratic polynomial model of phosphorus recovery by MAP method was constructed by response surface method (RSM) and its applicability was verified. The application of ultrasound could significantly strengthen phosphorus release of anaerobic digested sludge. The optimal ultrasonic operational parameters were as follows: sound energy density of 1.0 W/mL and ultrasonic time of 40 min. Under the optimal parameters, 60% of TP could be released to the liquid phase, and TP and PO_4^{3-} -P concentrations were 1.6 times and 1.4 times higher than those obtained by non-ultrasonic treatment. The increase of TP in supernatant after ultrasound was positively correlated with the decrease of MLSS and MLVSS, and 1 mg MLSS released 0.010 1 mg TP into the liquid. The optimal conditions of phosphorus recovery were as follows: $n_{\text{Mg}}/n_{\text{P}}=2$, pH value of 9 and stirring time of 21 min, and the

基金项目: 省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室基金资助项目(2016ZZKT-8)

通信作者: 胡德秀 E-mail: hudexiu@126.com

phosphorus recovery rate was 89.29%. The main component of the recovered crystals was magnesium ammonium phosphate with a purity of 77.56%, and the yield of obtained crystals increased by 30% compared to that without ultrasound.

Key words: excess sludge; ultrasound; magnesium ammonium phosphate (MAP); phosphorus release; phosphorus recovery

磷是一种难以再生的资源且储量十分有限,据统计中国的富磷矿(P_2O_5 含量 $\geq 30\%$)将在20年后开采殆尽^[1]。因此,寻找可替代的磷资源迫在眉睫。剩余污泥是城市污水处理过程中的副产物,其中TP含量约为7.10~27.60 g/kgSS^[2],2017年我国污水处理厂的污泥(以含水率为80%计)产生量已达 5.0×10^7 t^[3],可见剩余污泥中的磷是一种极具潜力的磷资源。回收剩余污泥中的磷首先需要通过预处理使之充分释放于液相,然后通过结晶、离子交换或吸附^[4]等方法进行磷的回收。

目前,污泥预处理方法主要有生物法、化学法、物理法,如厌氧发酵^[5]、超声波^[6]、加热^[7]等。其中,厌氧发酵是利用微生物作用释磷,被认为是一种运行简单、费用低廉的方法^[8]。课题组^[9]对污泥进行厌氧预处理的结果表明,厌氧4 d后上清液中TP浓度达到14.15 mg/gVSS。但是,厌氧发酵仅能释放少部分的磷,磷释放量有限且不稳定^[10]。近来有研究发现,在厌氧过程中添加EDTA后,TP释放率可提高40%,其原因是EDTA络合EPS和细胞膜上的金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} ,从而破坏污泥EPS结构和细胞膜而提高磷释放量^[11]。超声处理因其空化作用产生的局部高温、高压和极强的剪切和射流作用可以破坏微生物细胞壁,破解效果高效。Wang等^[12]以超声波破解剩余污泥,污泥TP释放率达到88%。刘昌等^[13]比较了碱处理、超声处理、加碱超声处理的磷释放效果,联合处理的磷释放效果明显优于单独处理。同时,有研究发现超声联合厌氧发酵可以增强污泥溶解性化学需氧量(SCOD)降解以及减量效果^[14]。但是,超声联合厌氧处理进行污泥磷释放与回收的研究鲜有报道。

在磷回收方法中,鸟粪石(MAP)结晶法因其可以同时回收废水中的氮和磷,且反应速率快、除磷效果好^[15-16],回收的鸟粪石是高效缓释肥,成为回收磷的主流方法之一^[17-18]。目前,有关磷释放与磷回收的研究多数分开进行,或是分析预处理释磷过程,或是探究后续磷回收结晶的影响因素。然而,磷释

放与磷回收的成效连接紧密,故此笔者将超声与厌氧、EDTA联合进行剩余污泥预处理释磷,再以MAP法回收所得污泥上清液中的磷,考察了超声工作参数对磷释放的影响,得出联合处理过程中磷的溶出规律,利用响应曲面法优化MAP法磷回收的工艺参数,并对回收产物进行表征分析,旨在探寻高效的磷释放与回收方式,并可为城市污水处理厂剩余污泥资源化与减量化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 污泥来源与性质

实验污泥取自西安市某污水处理厂二沉池(Orbal氧化沟工艺),污泥的基本性质:pH值为7.93、MLSS为22 232 mg/L、MLVSS为13 094 mg/L、TCOD为18 706.67 mg/L、SCOD为200.33 mg/L、污泥中TP为246.37 mg/L、上清液中TP为5.95 mg/L、上清液中 $PO_4^{3-}-P$ 为3.81 mg/L。

1.2 实验方法

1.2.1 污泥预处理

首先,准确量取400 mL剩余污泥加入500 mL厌氧瓶中,加入EDTA,再向瓶中持续通入氮气,使得瓶中溶解氧(DO)低于0.2 mg/L即表示厌氧开始,持续厌氧后再对污泥进行超声处理。

厌氧处理条件的确定:EDTA添加量为5 mmol/L,厌氧5 d。参考文献[6]选取超声时间(0、10、20、30、40、50 min)和声能密度(0、0.2、0.5、0.7、1.0、1.5 W/mL),并进行单因素实验。准确量取100 mL厌氧污泥放入烧杯中,并置于细胞粉碎仪里,变幅杆末端浸入污泥下面1.0~1.5 cm进行超声处理。

1.2.2 MAP法回收磷

向预处理后的污泥上清液中添加一定量的 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 NH_4Cl 以补充镁源和氮源。以Box-Behnken Design(BBD)响应面优化法研究pH值、Mg与P物质的量之比(n_{Mg}/n_P)、搅拌时间对回收磷的影响同时优化反应条件,采用Design-Expert 8.0.6设计三因素三水平实验方案,并以pH值、 n_{Mg}/n_P 、搅拌时间为自变量,磷回收率和MAP纯度为响

应值建立模型,确定最佳反应条件。

1.3 分析项目及方法

污泥混合液以 4 000 r/min 离心 5 min,测定上清液中 TP 浓度;上清液采用 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度。TP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 采用钼锑抗分光光度法测定,COD 采用快速消解分光光度法测定,MLSS、MLVSS 采用重量法测定。利用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)及 X 射线衍射(XRD)分析回收晶体的成分与形态。

磷释放率按式(1)计算。

$$P_{\text{release}} = \frac{C_{\text{TP}}}{C_{\text{TPWAS}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_{TP} 为污泥上清液中 TP 浓度, mg/L; C_{TPWAS} 为污泥中 TP 浓度, mg/L。

磷回收率按式(2)计算。

$$R_p = \frac{P_0 - P_t}{P_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R_p 为磷回收率, %; P_0 为磷回收前污泥上清液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度, mg/L; P_t 为磷回收一定时间 t 后污泥上清液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度, mg/L。

根据沉淀物中氮的含量计算产生晶体的纯度,按式(3)计算^[19]。

$$\text{纯度} = \frac{n_{\text{氮}} \times M_{\text{鸟粪石}}}{m_{\text{沉淀物}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $n_{\text{氮}}$ 为氮的物质的量, mol; $M_{\text{鸟粪石}}$ 为鸟粪石摩尔质量, g/mol; $m_{\text{沉淀物}}$ 为回收沉淀物的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 污泥释放磷分析

2.1.1 超声时间对污泥释放磷的影响

在声能密度为 1.0 W/mL 的条件下,研究超声时间对磷释放的影响,结果如图 1 所示。可以看出,经超声处理后上清液中 TP 浓度显著上升,并且随着超声时间的增加 TP 呈现先上升后趋于稳定的趋势,当超声时间达到 40 min 时上清液中 TP 浓度基本达到稳定,为 145.85 mg/L,约是未超声处理的 1.6 倍,且此时 TP 释放率约为 59%。超声时间超过 40 min 后,TP 浓度基本不变,说明当超声时间超过一定范围后延长超声时间对提高磷释放的意义不大,这与赵婧婧等^[6]的研究结果一致。值得注意的是,超声时间对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度的影响较小,且超声时间达到 50 min 时 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度稍有下降,其原因可能是被破解的污泥提供了更多的吸附位点,会从

上清液中吸附 PO_4^{3-} ^[20]。综合考虑上清液中 TP 与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度确定最佳超声时间为 40 min。

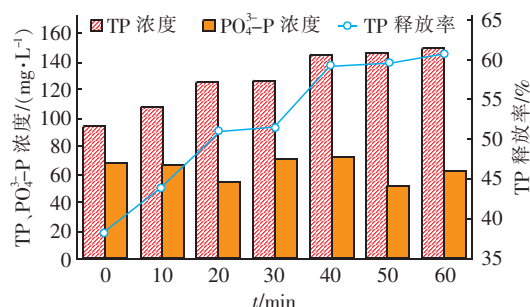


图 1 不同超声时间条件下上清液中磷浓度的变化

Fig. 1 Variation of phosphorus concentrations in supernatant under different ultrasonic time

2.1.2 声能密度对污泥释放磷的影响

在超声时间为 40 min 的条件下,研究声能密度对污泥释放磷的影响,结果如图 2 所示。可以看出,上清液中 TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度随声能密度的提高呈现先上升后趋于稳定的趋势。施加超声后,上清液中 TP 浓度显著升高,当声能密度为 0.2 W/mL 时,相比未超声 TP 浓度提高了 42%。当声能密度由 0.2 W/mL 增至 1.0 W/mL 时,上清液中 TP 浓度增加缓慢,声能密度为 1.0 W/mL 时 TP 浓度仅比 0.2 W/mL 时增加了 10%。当声能密度 > 1.0 W/mL 后 TP 浓度基本不变。 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度的变化趋势与 TP 基本一致。综合考虑 TP 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的释放情况,确定超声时的最佳声能密度为 1.0 W/mL,此时 TP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度分别达到 147.06、96.89 mg/L,分别是未超声的 1.6 倍和 1.4 倍。

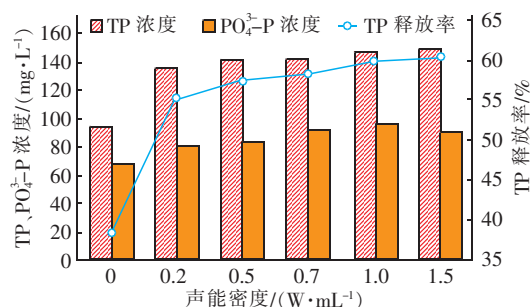


图 2 不同声能密度条件下上清液中磷浓度的变化

Fig. 2 Variation of phosphorus concentrations in supernatant under different sound energy density

2.1.3 TP 随污泥减量的变化特性

超声处理过程中会破坏污泥絮体、微生物细胞体,并氧化有机物,从而使污泥得以减量^[21],同时存在于微生物细胞壁、细胞质内的磷随着微生物细胞

的溶解而释放于液相,使得上清液中磷浓度上升^[22]。当声能密度为 1.0 W/mL 时,将不同超声时长下上清液中 TP 增加量和 MLSS、MLVSS 减少量进行线性拟合(见图 3),结果表明两者均呈正相关关系。将 TP 增加量与 MLSS 减少量的拟合线斜率定义为 TP 溶出率^[23],可知每溶解 1 mg 的 MLSS 向液相中释放 TP 的量为 0.010 1 mg。

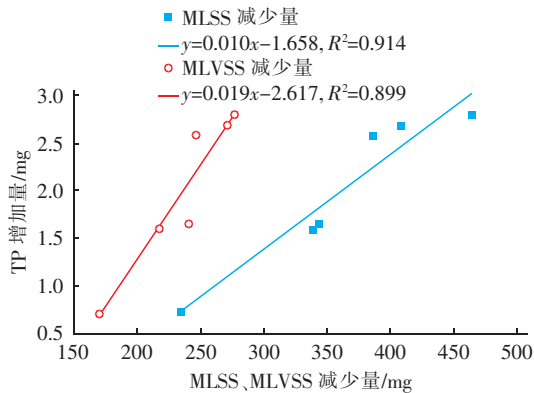


图3 不同超声时间下 TP 增加量与 MLSS、MLVSS 减少量之间的相关关系

Fig.3 Correlation of increase of TP and decrease of MLSS and MLVSS under different ultrasonic time

2.2 磷回收响应曲面分析

在 $n_N : n_P = 2 : 1$ 条件下^[24],研究 $n_{Mg}/n_P(A)$ 、pH 值(B)、搅拌时间(C)对磷回收率和 MAP 纯度的影响,结果见表 1。对实验结果进行二次多元回归拟合,得到的回归方程见式(4)和式(5)。对拟合模型进行方差分析可知,式(4)模型的 $P_{\text{model}} < 0.01$,模型显著性较高,失拟项不显著($P > 0.05$), $R^2 = 0.9892$, $\text{Adj}R^2 = 0.9754$;式(5)模型的 $P_{\text{model}} < 0.01$,模型显著性较高,失拟项不显著($P > 0.05$), $R^2 = 0.9859$, $\text{Adj}R^2 = 0.9679$ 。可见,模型的相关性较好,在回归区域内拟合较好,可用来对磷回收率和 MAP 纯度进行分析和预测。

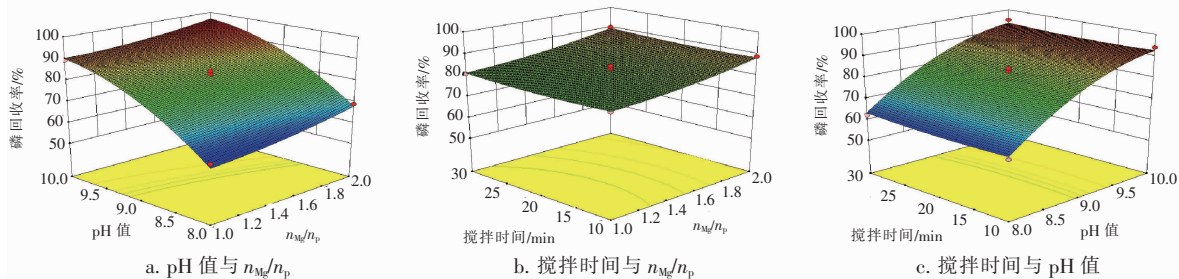


图4 磷回收率的响应曲面模型

Fig.4 RSM model of phosphorus recovery rate

表1 实验设计及结果

Tab.1 Experimental design and results

编号	A	B	C/min	磷回收率/%	MAP 纯度/%
1	1	10	20	89.27	67.92
2	1.5	9	20	82.41	78.01
3	1.5	9	20	83.56	77.16
4	2	9	10	88.78	75.24
5	1.5	10	30	94.72	61.26
6	2	8	20	68.89	73.17
7	1.5	8	30	62.11	68.76
8	1	9	10	80.28	77.25
9	1.5	8	10	61.02	68.15
10	2	10	20	95.06	60.86
11	2	9	30	89.96	75.46
12	1	9	30	80.79	76.83
13	1.5	9	20	80.78	76.83
14	1.5	10	10	93.95	62.75
15	1.5	9	20	84.37	79.58
16	1.5	9	20	82.87	80.84
17	1	8	20	60.46	70.35

$$D = -529.619 + 3.436A + 119.630B - 0.271C - 1.320AB + 0.034AC - 0.008BC + 5.249A^2 - 5.690B^2 + 0.008C^2 \quad (4)$$

$$E = -866.523 + 42.575A + 203.365B + 1.571C - 4.940AB + 0.032AC - 0.053BC - 0.220A^2 - 11.020B^2 - 0.029C^2 \quad (5)$$

式中: D 为磷回收率,%; E 为 MAP 纯度,%。

根据响应曲面等高线形状可以判断 2 个因素之间交互作用的强弱,等高线越接近椭圆形则两因素交互作用越明显,越接近圆形则两因素交互作用可以忽略^[25]。 n_{Mg}/n_P 、pH 值、搅拌时间的交互作用对磷回收率和 MAP 纯度的影响分别见图 4 和图 5。

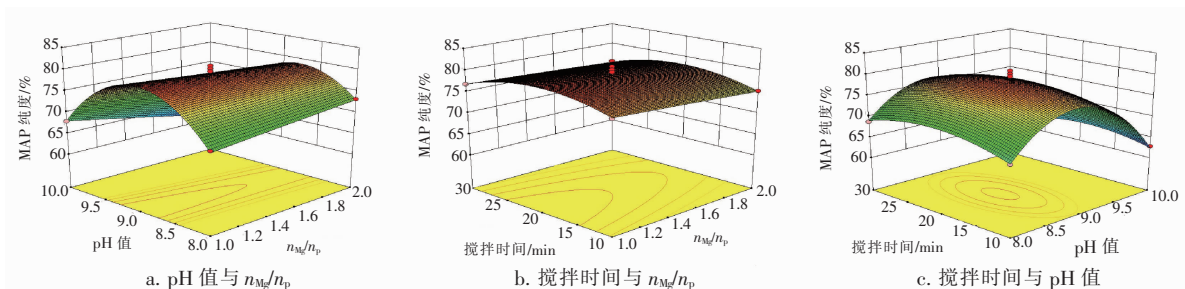


图 5 MAP 纯度的响应曲面模型

Fig. 5 RSM model of MAP purity

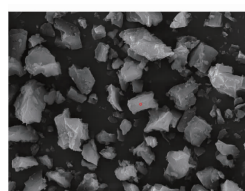
从图 4 和图 5 可以看出,磷回收率和 MAP 纯度中 pH 值、搅拌时间、 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{P}}$ 两两之间均有显著的交互作用。通过对模型最优化求解得到的最佳工艺参数: $n_{\text{Mg}}/n_{\text{P}}$ 为 2、pH 值为 9、搅拌时间为 21 min,此时磷回收率为 89.29%,MAP 纯度为 77.56%。

在最优工艺参数的条件下,对模型进行验证,结果如表 2 所示。可以看出,磷回收率的实测值与预测值的误差为 0.16%~0.47%,MAP 纯度的误差为 0.84%~1.71%,在可接受范围内,表明模型预测精度较高。

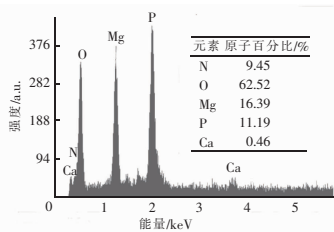
表 2 优化模型的验证结果

Tab. 2 Verification results for optimizing model

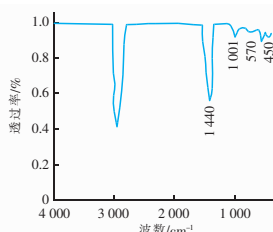
编 号	磷回收率/%		MAP 纯度/%	
	预测值	实测值	预测值	实测值
1	89.29	89.57	77.56	78.89
2	89.29	88.87	77.56	78.21
3	89.29	89.43	77.56	78.34



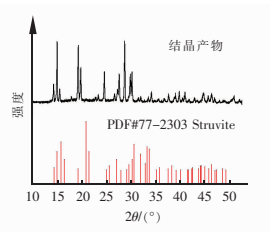
a. SEM



b. EDX



c. FTIR



d. XRD

图 6 最佳工况下晶体的特征

Fig. 6 Characterization of obtained crystals under optimal conditions

对回收所得晶体进行定量分析,结果表明 MAP 纯度为 77.56%,与本课题组^[31] EDTA-厌氧处理回收得到的晶体纯度 79.19% 相比仅下降了 1.63%,但晶体产量提高了 30%,可见 EDTA-厌氧-超声预处理的磷回收效果较好。

2.4 磷回收效果综合比较

本课题组在进行超声联合 EDTA-厌氧预处理

2.3 晶体产物分析

在最佳反应条件下回收得到的晶体产物大多数呈棒状,见图 6(a),其形状、表面特征与郭五珍等^[26]扫描纯度为 98% 的 MAP 晶体显示的较粗的棒状相似。对晶体进行 EDX 能谱分析,显示 MAP 组成元素除 Mg、P、N 外,还存在少量 Ca,如图 6(b)所示。但 Ca 与 P 的原子百分比的比值 < 0.5,说明 Ca 不会影响 MAP 生成及晶体生长^[27]。产物 Mg 与 P 的原子百分比的比值约为 1.46,略高于理论比值 1,说明除 MAP 外可能存在少许镁盐杂质^[28]。回收产物的红外光谱图显示,在 1001、570 和 450 cm^{-1} 附近存在明显的 PO_4^{3-} 特征吸收峰^[29],在 1440 cm^{-1} 附近存在明显的 NH_4^+ 特征吸收峰^[30],且基本没有杂质峰,见图 6(c),说明最佳反应条件下得到的晶体产物主要成分是 MAP。比较结晶产物与标准的鸟粪石 XRD 图谱可知,两者特征峰相吻合,进一步确定了鸟粪石是回收产物的主要成分,见图 6(d)。

实验的同时,还对相同批次的原泥进行了不同预处理方法的磷释放与回收效果对比实验,结果见表 3。可以看出,不同预处理方法得到的上清液中 TP、 PO_4^{3-} -P 浓度差异较大,超声联合 EDTA-厌氧处理的 TP 释放率分别是厌氧、超声、EDTA-厌氧的 2.5、1.4、1.8 倍,超声联合 EDTA-厌氧显著提高了磷释放率,磷释放效果较优。同时发现,尽管不同预

处理方式下所得上清液中磷浓度存在差异,但是上清液磷回收率和晶体产物纯度差异较小。因此,要提高剩余污泥磷回收效果,关键在于预处理过程中

释放更多的磷,从而获得更多的回收产物。综合来看,超声显著强化了 EDTA-厌氧处理效果,提高了磷释放率及回收晶体的产量。

表3 不同预处理方式下的磷释放率及磷回收效果

Tab.3 Effects of phosphorous release and recovery under different pretreatments

项 目	磷释放			磷回收	
	TP/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TP 释放 率/%	磷回收 率/%	MAP 纯度/%
厌氧(常温,5 d) ^[32]	59.01	43.02	23.99	94.49	85.15
超声(1.0 W/mL,40 min) ^[32]	108.10	56.98	43.80	—	—
EDTA-厌氧(常温,5 mmol/L的EDTA,5 d) ^[31]	83.72	58.36	33.98	91.99	79.19
EDTA-厌氧-超声	147.06	91.39	60.00	89.29	77.56
注:“—”表示未提供相关数据。					

3 结论

① 超声可以显著提高厌氧后污泥磷释放量,当声能密度为1.0 W/mL、超声时间为40 min时,所得上清液中TP和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度达到最高,分别为未超声条件下的1.6倍和1.4倍。

② 经超声后污泥上清液中TP增加量与MLSS、MLVSS减少量呈现正相关关系。超声可以破坏细胞结构促使胞内含磷物质溶解,每溶解1 mg的MLSS则向液相中释放0.010 1 mg的TP。

③ 构建的响应曲面模型适用性好,最佳MAP反应条件如下: $n_{\text{Mg}}/n_{\text{P}}=2$ 、pH值=9、搅拌时间为21 min,此时磷回收率为89.29%。

④ 晶体分析结果显示,结晶物主要组分是鸟粪石,纯度为77.56%,较未超声状况下收获的晶体纯度降低了1.63%,但是晶体回收量增加了30%。

参考文献:

- [1] 郝晓地,周健,王崇臣,等. 污水磷回收新产物——蓝铁矿[J]. 环境科学学报,2018,38(11):4223-4234. Hao Xiaodi, Zhou Jian, Wang Chongchen, et al. New product of phosphorus recovery—Vivianite[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2018,38(11):4223-4234(in Chinese).
- [2] 王超,刘清伟,职音,等. 中国市政污泥中磷的含量与形态分布[J]. 环境科学,2019,40(4):1922-1930. Wang Chao, Liu Qingwei, Zhi Yin, et al. Contents and forms of phosphorous in the municipal sewage sludge of China[J]. Environmental Science, 2019, 40(4): 1922-1930(in Chinese).
- [3] 陈丹丹,窦昱昊,卢平,等. 污泥深度脱水技术研究进展[J]. 化工进展,2019,38(10):4722-4746.

Chen Dandan, Dou Yuhao, Lu Ping, et al. A review on sludge deep dewatering technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(10): 4722-4746(in Chinese).

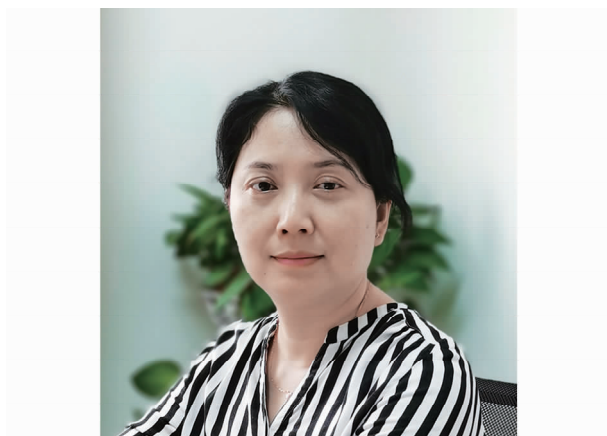
- [4] Zeng F Z, Zhao Q L, Jin W B, et al. Struvite precipitation from anaerobic sludge supernatant and mixed fresh/stale human urine[J]. Chem Eng J,2018, 344:254-261.
- [5] 陈文玲,王如意,李咏梅. 富磷污泥厌氧发酵过程中乙酸浓度对磷释放的影响[J]. 中国环境科学,2015, 35(6):1763-1770. Chen Wenling, Wang Ruyi, Li Yongmei. Effect of acetate concentration on phosphate release during anaerobic fermentation of phosphorus-rich sludge[J]. China Environmental Science, 2015, 35(6): 1763-1770(in Chinese).
- [6] 赵婧婧,姚重华,王晓霞,等. 超声波工作参数对污泥中磷释放的影响[J]. 环境工程学报,2015,9(2): 895-900.

Zhao Jingjing, Yao Chonghua, Wang Xiaoxia, et al. Effects of ultrasonic operating parameters on phosphorus released from sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(2): 895-900(in Chinese).

- [7] Audrey P, Julien L, Christophe D, et al. Sludge disintegration during heat treatment at low temperature: A better understanding of involved mechanisms with a multiparametric approach[J]. Biochem Eng J,2011,54(3):178-184.
- [8] Saktaywin W, Tsuno H, Nagare H, et al. Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery[J]. Water Res,2005,39(5): 902-910.

- [9] 胡德秀,张艳,朱玲,等. 污泥厌氧过程中磷释放与 SMP 特性研究[J]. 中国环境科学,2018,38(8): 2974-2980.
- Hu Dexiu, Zhang Yan, Zhu Ling, *et al.* Characteristics of phosphorus released and soluble microbial products in anaerobic conditions of sludge[J]. China Environmental Science, 2018, 38(8): 2974-2980 (in Chinese).
- [10] Yu Y, Lei Z F, Yuan T, *et al.* Simultaneous phosphorus and nitrogen recovery from anaerobically digested sludge using a hybrid system coupling hydrothermal pretreatment with MAP precipitation [J]. Bioresour Technol, 2017, 243: 634-640.
- [11] Zou J T, Zhang L L, Wang L, *et al.* Enhancing phosphorus release from waste activated sludge containing ferric or aluminum phosphates by EDTA addition during anaerobic fermentation process [J]. Chemosphere, 2017, 171: 601-608.
- [12] Wang X X, Qiu Z F, Lu S G, *et al.* Characteristics of organic, nitrogen and phosphorus species released from ultrasonic treatment of waste activated sludge [J]. J Hazard Mater, 2010, 176(1/3): 35-40.
- [13] 刘昌,曾萍,宋永会,等. 超声与碱预处理对剩余污泥磷及有机物释放的影响[J]. 环境科学学报, 2014, 34(5): 1276-1284.
- Liu Chang, Zeng Ping, Song Yonghui, *et al.* Phosphorus and DOM releasing from different surplus activated sludge by ultrasonic and alkaline pretreatment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(5): 1276-1284 (in Chinese).
- [14] Li X Y, Guo S Y, Peng Y Z, *et al.* Anaerobic digestion using ultrasound as pretreatment approach: Changes in waste activated sludge, anaerobic digestion performances and digestive microbial populations [J]. Biochem Eng J, 2017, 139: 139-145.
- [15] 倪晓棠,魏源送,王亚伟,等. 污水处理中鸟粪石法磷回收技术研究进展[J]. 环境保护科学, 2016, 42(6): 43-48.
- Ni Xiaotang, Wei Yuansong, Wang Yawei, *et al.* Phosphorus recovery by struvite method in wastewater treatment: An overview [J]. Environmental Protection Science, 2016, 42(6): 43-48 (in Chinese).
- [16] Ye Y Y, Ngo H H, Guo W S, *et al.* Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater [J]. Sci Total Environ, 2017, 576: 159-171.
- [17] Johansson S, Rusalleda M, Colprim J. Phosphorus recovery through biologically induced precipitation by partial nitrification-anammox granular biomass [J]. Chem Eng J, 2017, 327: 881-888.
- [18] Tansel B, Lunn G, Monje O. Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions [J]. Chemosphere 2018, 194: 504-514.
- [19] 郝晓地,兰荔,王崇臣. MAP 沉淀法目标产物最优形成条件及分析方法[J]. 环境科学, 2009, 30(4): 1120-1125.
- Hao Xiaodi, Lan Li, Wang Chongchen. Optimal formation conditions and analytical methods of the target product by MAP precipitation [J]. Environmental Science, 2009, 30(4): 1120-1125 (in Chinese).
- [20] Liu J Q, Deng S Y, Qiu B, *et al.* Comparison of pretreatment methods for phosphorus release from waste activated sludge [J]. Chem Eng J, 2019, 368: 754-763.
- [21] 王晓霞. 剩余污泥减量化处理中细胞物质的释放特性与磷回收研究[D]. 上海:华东理工大学, 2010.
- Wang Xiaoxia. Studies of the Cellular Materials Released from Waste Activated Sludge and Phosphorus Recovery during Sludge Reduction Process [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010 (in Chinese).
- [22] Bi W, Li Y Y, Hu Y Y. Recovery of phosphorus and nitrogen from alkaline hydrolysis supernatant of excess sludge by magnesium ammonium phosphate [J]. Bioresour Technol, 2014, 166: 1-8.
- [23] 刘艳芳,王凌霄,马骏,等. 剩余污泥臭氧氧化过程中磷的释放及形态转化[J]. 环境科学学报, 2019, 39(9): 3039-3044.
- Liu Yanfang, Wang Lingxiao, Ma Jun, *et al.* Release and speciation of phosphorus during process of sludge ozone reduction [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(9): 3039-3044 (in Chinese).
- [24] Korchef A, Saidou H, Amor M B. Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations [J]. J Hazard Mater, 2011, 186(1): 602-613.
- [25] 吕景花,袁林江,张婷婷. 响应面法优化厌氧上清液除磷的研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1): 72-77.
- Lü Jinghua, Yuan Linjiang, Zhang Tingting. Application of response surface methodology (RSM) to optimize chemical phosphate precipitation from phosphorus

- enriched supernatants of a SBR at anaerobic stage[J]. China Environmental Science, 2014, 34(1): 72-77 (in Chinese).
- [26] 郭五珍, 王宇珊, 叶挺进, 等. 动态中温厌氧消化液进行鸟粪石回收磷的试验研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(15): 57-61.
- Guo Wuzhen, Wang Yushan, Ye Tingjin, *et al.* Recovery of phosphorus from dynamic mesophilic anaerobic digestion supernatant of sewage sludge[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(15): 57-61 (in Chinese).
- [27] 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.
- [28] 杨露, 平倩, 李咏梅. 低磷浓度下鸟粪石结晶成粒及反应器流态模拟[J]. 中国环境科学, 2016, 36(4): 1017-1026.
- Yang Lu, Ping Qian, Li Yongmei. Struvite pellet crystallization at low phosphorus concentration and fluidization simulation of the reactor [J]. China Environmental Science, 2016, 36(4): 1017-1026 (in Chinese).
- [29] Yang M G, Shi J, Xu Z W, *et al.* Phosphorus removal and recovery from fosfomycin pharmaceutical wastewater by the induced crystallization process [J]. J Environ Manage, 2019, 231: 207-212.
- [30] Ye Z L, Chen S H, Lu M, *et al.* Recovering phosphorus as struvite from the digested swine wastewater with bittern as a magnesium source[J]. Water Sci Technol, 2011, 64(2): 334-340.
- [31] 胡德秀, 张艳, 张聪. EDTA 对剩余污泥磷释放及 MAP 法磷回收影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(4): 1611-1618.
- Hu Dexiu, Zhang Yan, Zhang Cong. Effects of EDTA on phosphorus release in excess sludge and phosphorus recovery by MAP [J]. China Environmental Science, 2019, 39(4): 1611-1618 (in Chinese).
- [32] 胡德秀, 张聪, 张艳. 不同预处理方式下剩余污泥中磷释放及有机物变化[J]. 中国给水排水, 2019, 35(7): 21-26.
- Hu Dexiu, Zhang Cong, Zhang Yan. Phosphorus release and variation of organic matter of excess activated sludge in different pretreatments [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(7): 21-26 (in Chinese).



作者简介: 胡德秀 (1973 -), 女, 重庆人, 博士, 副教授, 研究方向为水工程风险与水污染控制。

E-mail: hudexiu@126.com

收稿日期: 2019-07-10

幸福生活靠奋斗, 美丽河湖靠呵护