

卿卓霖, 邹天森, 钱锋, 等. 雪硅钙石诱导结晶法同步去除与回收污水中磷的研究 [J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(2): 513-519.

QING Z L, ZOU T S, QIAN F, et al. Research on simultaneous removal and recovery of phosphorus from sewage by tobermorite induced crystallization [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2022, 12(2): 513-519.

雪硅钙石诱导结晶法同步去除与回收污水中磷的研究

卿卓霖^{1,3}, 邹天森^{1,4}, 钱锋^{1*}, 卢彩彩², 宋志伟^{3*}, 宋永会¹

1. 环境基准与风险评估国家重点实验室, 中国环境科学研究院

2. 山东科技大学化学工程系

3. 黑龙江科技大学

4. 北京师范大学水科学研究院

摘要 通过水热法合成雪硅钙石晶体, 利用扫描电镜、X射线衍射仪和傅里叶变换红外光谱对晶体进行表征; 以模拟厌氧消化液为处理对象, 分析合成雪硅钙石作为晶种诱导磷酸钙结晶法去除污水中磷的效率, 并对该晶种减轻反应过程中 CO_3^{2-} 影响的作用进行研究。结果表明, 合成的雪硅钙石纯度较高, 且具有较强的 pH 和钙离子析出能力, 在超纯水和自来水中分别投加 2 g/L 晶种后, 溶液 pH 最终达到 11.7 和 9.1, Ca^{2+} 浓度达到 43 和 30 mg/L; 体系中含有 CO_3^{2-} 时, 合成雪硅钙石诱导磷酸钙结晶反应符合晶体生长界面控制模型, 且结晶反应仍符合二级方程 ($n=2$); CO_3^{2-} 的存在会抑制磷酸钙结晶反应过程中的除磷效率; 但投加合成雪硅钙石晶种后, CO_3^{2-} 的抑制作用减轻, 磷酸钙结晶反应效率和速率大幅提高, 在试验设定 CO_3^{2-} 浓度最大条件下, 磷的去除率由 4.6% 大幅升至 76.7%, 速率常数 (k) 由 0.76 L/(mol·min) 提高至 67.74 L/(mol·min); 合成雪硅钙石重复利用 4 次之后, 对磷的去除效果仍然高于未投加合成雪硅钙石时磷的去除效果, 表现出良好的可重复利用性。

关键词 长江经济带; 磷去除和回收; 合成雪硅钙石; 生活污水; 碳酸根

中图分类号: X703 文章编号: 1674-991X(2022)02-0513-07 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20210824

Research on simultaneous removal and recovery of phosphorus from sewage by tobermorite induced crystallization

QING Zhuolin^{1,3}, ZOU Tiansen^{1,4}, QIAN Feng^{1*}, LU Caicai², SONG Zhiwei^{3*}, SONG Yonghui¹

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences

2. Department of Chemical Engineering, Shandong University of Science and Technology

3. Heilongjiang University of Science and Technology

4. College of Water Sciences, Beijing Normal University

Abstract A synthetic tobermorite crystal was obtained by hydrothermal method and characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectrometry (FTIR). Taking the simulated anaerobic digestion liquid as the treatment object, the performance of synthetic tobermorite-induced crystallization in removing phosphorus from wastewater was analyzed, and the effect of the seed crystal on CO_3^{2-} reduction was studied. The results showed that the purity of synthetic tobermorite was high, resulting in higher pH and the release of a large amount of Ca^{2+} in the water. After adding 2 g/L seed crystals into ultra-pure water and tap water, respectively, pH of the solutions could reach 11.7 and 9.1, with the concentration of Ca^{2+} reaching 43 and 30 mg/L, respectively. The Interface-controlled crystal growth model well described the removal process of phosphorus by synthetic tobermorite-induced calcium phosphate crystallization, and the reaction conformed to the second-order equation ($n=2$). The presence of CO_3^{2-} could inhibit the performance and rate of phosphorus removal in the crystallization reaction of calcium phosphate. However, it was found that the phosphorus removal rate and

收稿日期: 2021-12-13

基金项目: 长江干流及典型城市环境保护综合方案与管理平台研究项目 (2019-LHYJ01-0104); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07401-004, 2018ZX07601-003); 国家自然科学基金项目 (51078339)

作者简介: 卿卓霖 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, qingzlc@163.com

* 责任作者: 1. 钱锋 (1981—), 男, 副研究员, 博士, 主要研究方向为水污染控制, qianfeng@craes.org.cn

2. 宋志伟 (1968—), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为污水处理技术, szwecp@163.com

reaction rate were improved quickly after adding synthetic tobermorite seed, which had a certain eliminate with the interference of CO_3^{2-} in the precipitation reaction of calcium phosphate. Under the condition of maximum CO_3^{2-} concentration, the phosphorus removal rate increased significantly from 4.6% to 76.7%, and the rate constant k increased from 0.76 L/(mol·min) to 67.74 L/(mol·min). Moreover, after the synthetic tobermorite was reused for four times, the phosphorus removal efficiency was still higher than that without adding synthetic tobermorite, thus showing its good reusability.

Key words Yangtze River Economic Belt; phosphorus removal and recovery; synthetic tobermorite; domestic sewage; carbonate

磷是生命活动所必需的宝贵资源,也是重要的矿产资源和化工原料,在其参与环境、生物、人体循环的过程中,成为造成环境污染的一种重要成分^[1-3];同时,磷资源又是不可再生的矿物资源,在自然界中近乎单向流动、难以再生^[4-5]。从生活污水中高效去除和回收磷,在欧洲、日本等地已成为研究热点^[6-7]。2016—2019年我国长江经济带生活源总磷排放量呈逐年下降趋势,治理取得一定成效^[8-9]。但值得注意的是,总磷对长江流域水环境污染贡献最大^[10],2019年长江经济带生活源的总磷排放量仍达5.0万t^[11]。长江经济带磷污染实际上是一种资源与环境的矛盾,因此,通过控磷改善水生态环境质量的同时,统筹考虑磷资源的回收,符合未来污水处理厂“能源回收、物质回收、污水回用”的理念和减污降碳的环境治理模式。

在城市污水处理厂处理过程中,厌氧消化液中磷的浓度可达20~300 mg/L,适合以磷酸钙(CP)结晶法和磷酸铵镁(MAP)结晶法去除和回收磷。但厌氧消化液中也含有约20 mmol/L(以C计)的碳酸盐,当pH大于9.0时,水中的碳酸盐主要以 CO_3^{2-} 形式存在,与 PO_4^{3-} 竞争反应,降低磷的去除和回收效率^[12-13]。在荷兰等地建成的污水磷回收示范厂中^[14],为了消除 CO_3^{2-} 的干扰,防止碳酸钙的生成,含磷污水先被酸化到pH为3后进行吹脱,然后再加碱提升污水pH至适宜磷酸钙结晶的pH范围。这无疑是一个增加成本和工艺复杂度的步骤,且高能耗的曝气环节也导致了大量的直接和间接碳排放。

雪硅钙石是一种水合硅酸钙矿物材料,具有释放碱和钙离子的能力^[15],可以极大地促进磷酸盐的结晶沉淀,对于污水磷回收而言是一种理想晶种。同时由于雪硅钙石与土壤具有良好的相容性,近年来,研究人员逐渐开始重视雪硅钙石在污水处理中除磷的应用^[16]。但以往研究多以探索雪硅钙石作为晶种时,初始pH、Ca/P(摩尔比,全文同)、晶种投加量等对除磷效果的影响^[17-19],对于利用合成雪硅钙石作为晶种诱导磷酸钙结晶反应以降低 CO_3^{2-} 对去除和

回收磷的影响作用鲜有研究。笔者以去除和回收污水处理厂的磷为目标,通过CaO-SiO₂-H₂O系水热反应合成雪硅钙石,于试验设定的 CO_3^{2-} 浓度范围内,研究合成雪硅钙石作为晶种诱导磷酸钙结晶反应降低 CO_3^{2-} 的影响机理,以期为污水磷去除和回收过程中降低碳酸盐干扰提供新的技术路线,为该技术用于构建活性磷阻滞系统、防控面源污染等领域提供应用参考。

1 材料与方法

1.1 储备液的配置

将一定量的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 KH_2PO_4 和 Na_2CO_3 分别溶于去离子水中,配成0.538 mol/L Ca^{2+} 、0.323 mol/L PO_4^{3-} 和0.5 mol/L CO_3^{2-} 的储备液。试验中所用试剂均为分析纯。

1.2 试验过程

以石英和熟石灰作为初始原料, NaH_2PO_4 作为磷源,按Ca/(Si+P)为0.83、P/(Si+P)为0.10混合后,溶于1 mol/L盐酸溶液中,形成混合浆。将混合浆置于水热合成反应釜中,在水固比为10:3,温度为180℃的水热条件下反应40 h后,将乳白色浆状的合成产物用振荡、离心(6 500 r/min、12 min)的方法洗涤5~6次,经过滤后,合成产物在室温下自然风干并过160目筛,备用。

参考污水处理厂实际厌氧消化液废水成分分析^[20],试验中固定磷的初始浓度为0.645 mol/L,初始Ca/P为1.67。为防止产生优先的化学沉淀反应,按照一定的次序加入试剂后,用去离子水稀释至近1 000 mL,滴加5.0 mol/L NaOH和5.0 mol/L HCl,调节溶液pH至试验设定值,取一定量的合成雪硅钙石迅速投加至反应器中,以快速搅拌作为反应开始的起点。为考察不同条件下的沉淀反应速度,在反应开始后的5、10、30、60、120、240、360和480 min取样,每次取样5.0 mL。设定反应时间为480 min。

1.3 沉淀速率常数(k)计算

采用界面控制晶体生长模型,拟合合成雪硅钙

石诱导磷酸钙结晶反应去除磷的动力学过程,公式如下:

$$\frac{dc}{dt} = -k \times C_t^n \quad (1)$$

式中: dc/dt 为结晶反应速率; k 为结晶反应速率常数, $L/(\text{mol} \cdot \text{min})$; C_t 为 t 时刻时溶液中磷的浓度, mg/L ; n 为经验常数。当结晶反应符合二级方程,即 $n=2$ 时,对式(1)积分,得到简化方程:

$$k = \frac{1}{t} \times \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (2)$$

式中 C_0 为初始磷浓度, mmol/L 。

1.4 水样与固体样品预处理

试验中所取水样迅速用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤,并立即加入 12 mol/L 的 HCl , 终止沉淀或结晶反应,水样留待分析测定。合成产物在室温下自然风干并过 160 目筛后待分析测定。

1.5 分析方法和仪器

水样分析均按照《水和废水监测分析方法》^[21] 进行。 Ca^{2+} 浓度采用火焰原子吸收法(日立 Z2000)测定;正磷酸盐浓度采用钼锑抗分光光度法测定。

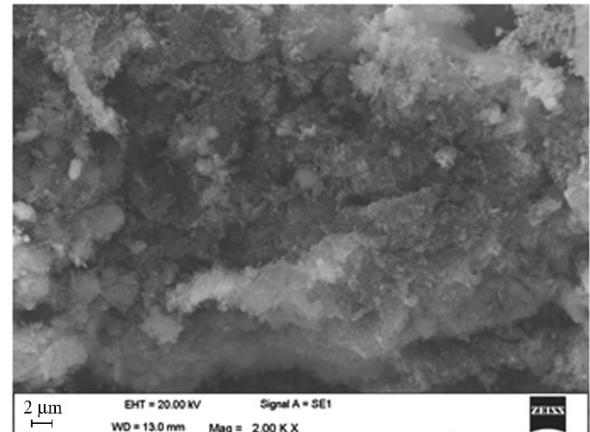
利用 X 射线衍射仪(XRD)(德国 BRUKER 公司, D8 ADANCE)、扫描电镜(SEM)(德国 Zeiss, EVO18)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)(美国 NICOLET, NEXUS870)分析法对合成产物形态和成分进行分析。

2 结果与讨论

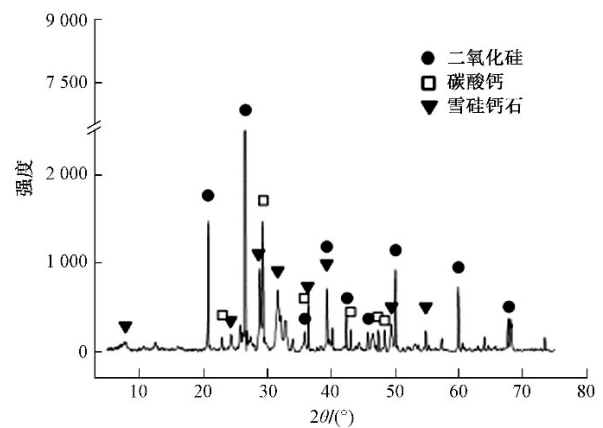
2.1 合成材料理化性能表征

合成雪硅钙石的 SEM、XRD 及 FTIR 谱图见图 1。由图 1(a)可以看出,合成材料中含有多种形态的产物,包括较大的不规则颗粒状物质以及较小的平板状或针状物质。利用计算机自动检索以及与标准卡片对比进行 XRD 物相鉴定,可以发现合成产物中含有雪硅钙石(tobermorite9A 89-6458)的衍射峰和二氧化硅(SiO_2 85-0457)的衍射峰[图 1(b)],说明合成反应过程并不彻底,除目标产物雪硅钙石外还含有少量剩余的二氧化硅。由图 1(c)可见,在 1643 cm^{-1} 处有明显结晶水的弯曲振动峰,从产物的光谱谱线中可以观察到雪硅钙石在 $900 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处的硅氧四面体拉伸、弯曲和变形等振动模式所造成的吸收带;与此同时,通过在 962 cm^{-1} 处出现的较为尖锐的反对称伸缩振动峰,可以推测合成雪硅钙石的纯度较高;另外,从图 1(c)还可以观察到 CO_3^{2-} 在 880 和 $1420 \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$ 处的衍射峰以及 PO_4^{3-} 在

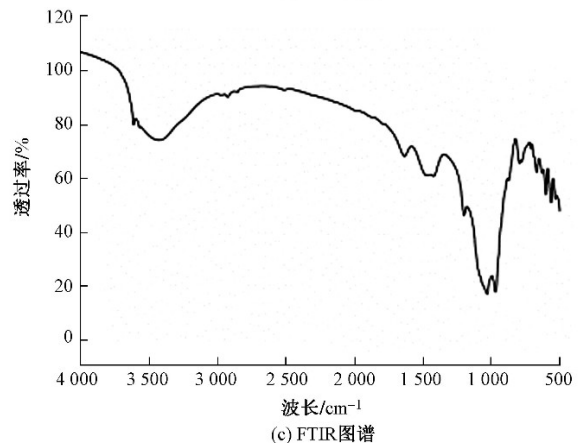
$560 \sim 610 \text{ cm}^{-1}$ 处的衍射峰,证实产物中含有少量碳酸钙和磷酸钙。



(a) SEM照片



(b) XRD图谱



(c) FTIR图谱

图 1 水热法合成的雪硅钙石晶体性能表征

Fig.1 Performance characterization of the synthetic tobermorite crystal synthesized by hydrothermal method

2.2 除磷可行性分析

2.2.1 合成材料析出性能表征

pH 和 Ca/P 是影响磷酸钙结晶反应内在热力学驱动力的外在表现形式。将一定量的合成雪硅钙石分别投加到 1 L 超纯水和自来水中, 2 种水体的 pH 和 Ca^{2+} 浓度随时间变化见图 2。由图 2(a)可以看

出,超纯水与自来水的初始 pH 分别为 8.9 和 7.9,当投加不同量的合成雪硅钙石至上述体系中,其 pH 均瞬间升高,随后基本稳定。投加 1 g/L 合成雪硅钙石于超纯水和自来水体系中,能使体系 pH 分别稳定在 11.4 和 9.1。提高投加量至 2 g/L 时,上述 2 个体系的 pH 分别稳定在 11.7 和 10.8,投加量的增加对超纯水的 pH 提升影响较少;但对自来水的 pH 提升影响较大。此外,pH 升高的同时,合成雪硅钙石中的 Ca²⁺迅速释放[图 2(b)],超纯水中不含 Ca²⁺,自来

水中 Ca²⁺浓度均值约为 23 mg/L。投入雪硅钙石晶种 2 g/L 后,超纯水中 Ca²⁺浓度迅速升高,然后稳定在 43 mg/L。而在自来水中 Ca²⁺浓度快速升至 69 mg/L 后迅速下降,且最终稳定 30 mg/L 左右。主要是由于自来水中含有一定的碱度,Ca²⁺与自来水中的 CO₃²⁻发生反应,导致 Ca²⁺浓度呈下降趋势。综上,合成雪硅钙石的加入一方面可以提高反应体系的 pH 和 Ca²⁺浓度,另一方面可为结晶反应提供晶种,有利于磷酸钙结晶反应的进行。

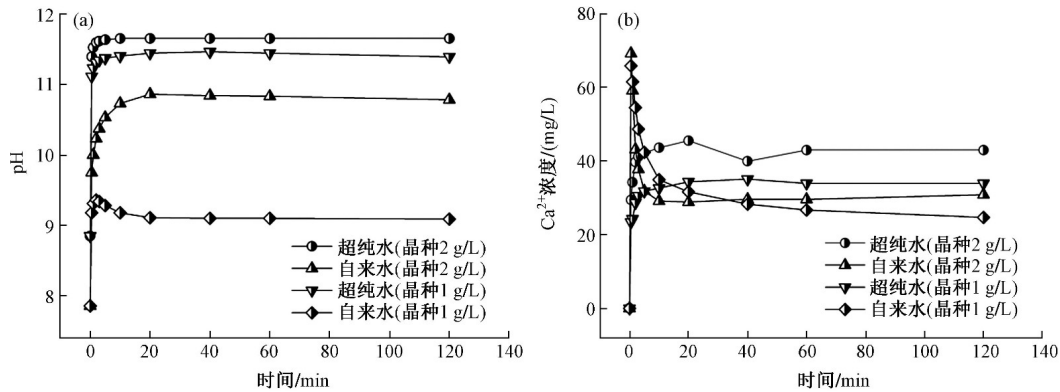


图 2 合成雪硅钙石对不同水体 pH 和 Ca²⁺浓度变化影响

Fig.2 Effects of synthetic tobermorite on pH and Ca²⁺ concentration in different water bodies

2.2.2 投加量确定

初始磷浓度为 0.645 mmol/L, Ca/P 为 1.67, pH 为 8.0, CO₃²⁻浓度为 20 mmol/L 时,合成雪硅钙石投加量对磷的去除率及 pH 的影响见图 3。由图 3(a)可以看出,投加合成雪硅钙石能有效降低 CO₃²⁻对磷酸钙沉淀法去除磷的影响。未投加晶种时,受 CO₃²⁻的影响,磷的去除率仅为 4.1%;当投加量为 1 g/L 时,反应 480 min 后,磷的去除率达到 54.8%;投加量增至 2 g/L,磷去除率呈上升趋势,反

应 480 min 后,磷的去除率达到 77.5%。但进一步提高投加量时,磷的去除率变化不大。在磷酸钙盐结晶反应中,pH 和 Ca/P 是影响反应去除效果的重要因素,当合成雪硅钙石投加量由 3 g/L 提高至 5 g/L 时,可能是由于合成雪硅钙石析出的 Ca²⁺优先与 CO₃²⁻反应^[20],使得体系中 pH 和 Ca²⁺浓度下降[图 3(b)],导致磷去除率降低。综合考虑去除率和经济性,后续试验采用投加量为 2 g/L,反应时间为 480 min。

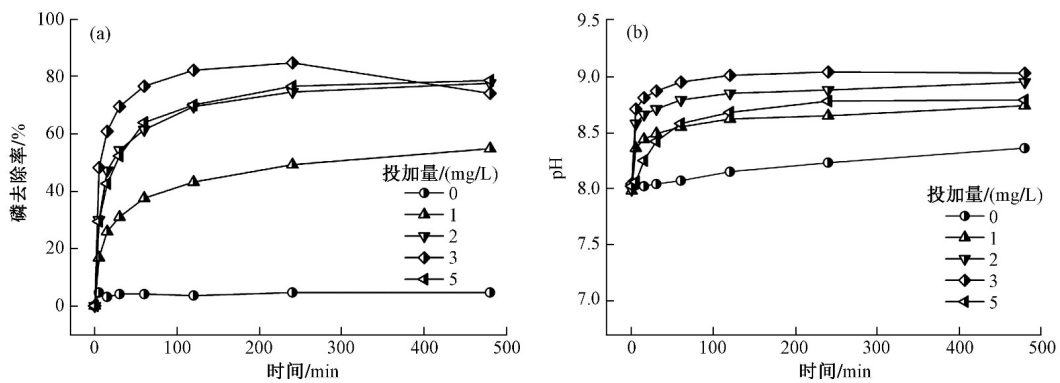


图 3 合成雪硅钙石投加量对磷去除及体系 pH 的影响

Fig.3 Effect of different dosages of synthetic tobermorite on phosphorus removal and pH

2.3 降低 CO₃²⁻浓度对除磷效果的影响

设定初始磷浓度为 0.645 mmol/L, Ca/P 为 1.67,

不同 pH(7.0、8.0、9.0)下,投加与未投加合成雪硅钙石晶种时,CO₃²⁻对磷的去除率影响见图 4。由图 4 可

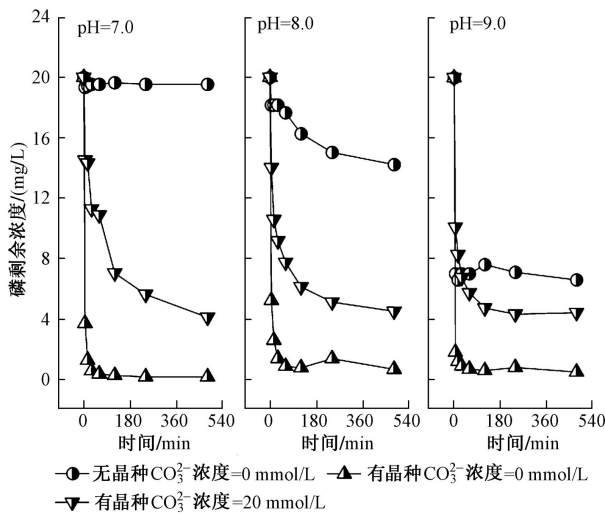
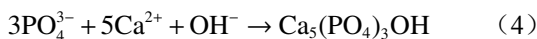
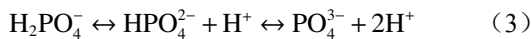


图 4 不同反应体系中磷的去除效果
Fig.4 Phosphorus removal efficiency in different reaction systems

以看出, 体系中不添加晶种, 在初始 pH 为 7.0 时, 该体系本身基本不发生反应; 初始 pH 为 8.0, 无 CO₃²⁻ 的条件下, 反应进行到 8 h, 磷去除率仅为 28% 左右; 而在相同条件, 初始 pH 为 9.0, 无 CO₃²⁻ 时, 反应进行 5 min 后, 磷去除率可达 65%。体系中添加晶种后, 在无 CO₃²⁻ 的条件下, 磷去除率均超过 95%; 进一步在反应体系中引入 CO₃²⁻ 后, 由于自由性 Ca²⁺ 与水中 CO₃²⁻ 结晶生成 CaCO₃, 导致磷去除率和去除速率降低, 但在各 pH 条件下, 磷去除率仍然超过 78%, 表明投加合成雪硅钙石可有效降低 CO₃²⁻ 对磷酸钙沉淀法去除磷的影响。虽然在 3 种 pH 条件下磷去除率相近, 但 pH 为 8.0 和 9.0 条件下, 磷去除的平衡时间较 pH 为 7.0 时明显缩短。可能原因是初始 pH 为 8.0 和 9.0 时, 晶种的加入使得反应体系中的 pH 在 30 min 内分别快速提升至 8.71 和 9.19, 至反应结束后稳定在 8.95 和 9.28(图 5), 体系中较高 pH 加速了溶液中 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻ 去质子化[式(3)], 加快了结晶反应[式(4)]。



2.4 降低 CO₃²⁻ 浓度对除磷速率的影响

设定初始磷浓度为 0.645 mmol/L, Ca/P 为 1.67, pH 为 8.0, 合成雪硅钙石投加量 2 g/L, 在 CO₃²⁻ 浓度分别为 0、5、10、20 mmol/L 条件下, 对合成雪硅钙石除磷反应动力学的影响见表 1 和图 6。由图 6(a) 可见, 在无 CO₃²⁻ 加入时, 反应动力学方程经验常数 (*n*) 为 1.786, 相关系数 (*R*²) 达 0.996, 表明合成雪硅钙石诱导磷酸钙结晶反应符合晶体生长界面控制

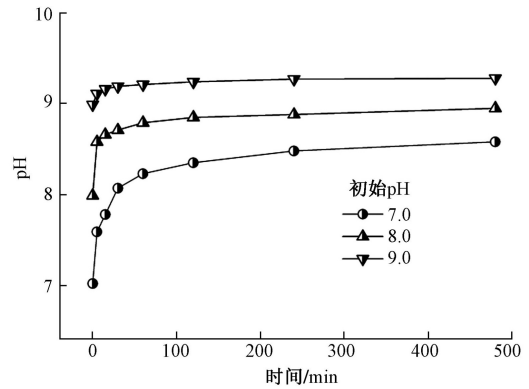


图 5 CO₃²⁻ 浓度为 20 mmol/L 时不同初始 pH 条件下投加晶种后反应过程中 pH 变化
Fig.5 pH changes during the reaction after adding crystal seeds under different initial pH at CO₃²⁻ concentrations 20 mmol/L

过程, 且结晶反应符合二级方程 (*n*=2)^[22]。在反应体系中加入 CO₃²⁻ 后, 于试验设定的 CO₃²⁻ 浓度范围内, 界面控制晶体生长模型的 *n* 仍然分别为 2.176、2.283 和 2.265, 接近 2, 且 *R*² 分别达到 0.984 6、0.907 2 和 0.940 6[图 6(b)~(d)], 说明 CO₃²⁻ 存在的条件下合成雪硅钙石对磷诱导结晶反应仍符合二级方程。由表 1 可以看出, 投加晶种后, 虽然 CO₃²⁻ 对结晶反应影响作用也较为明显, 随着 CO₃²⁻ 浓度由 0 增至 20 mmol/L, 磷的去除率由 98.4% 降至 76.7%, 同时, *k* 由 386.29 L/(mol·min) 降至 67.74 L/(mol·min)。但在 CO₃²⁻ 浓度为 20 mmol/L 时, 投加晶体的反应体系中, *k* 为 67.74 L/(mol·min), 远高于不投加晶体时 [0.76 L/(mol·min)], 表明合成雪硅钙石可有效降低 CO₃²⁻ 对磷酸钙结晶反应速率的影响。

表 1 磷剩余浓度和沉淀速率常数 (*k*)

Table 1 Residual phosphorus concentrations and precipitation rate constant (*k*)

晶体投加量/(g/L)	碳酸根浓度/(mmol/L)	磷剩余浓度/(mmol/L)	<i>k</i> /[L/(mol·min)]
0	20	0.52	0.76
	0	0.01	386.29
2	5	0.07	140.53
	10	0.12	67.74
	20	0.15	54.33

2.5 使用次数对除磷效果的影响

在初始磷浓度为 0.645 mmol/L, pH 为 8.0, Ca/P 为 1.67 条件下, 考察 CO₃²⁻ 浓度为 0、5.0、20.0 mmol/L 时, 合成雪硅钙石的可重复利用性能, 结果见图 7。由图 7(a) 可以看出, 当 CO₃²⁻ 浓度为 0 mmol/L 时, 该合成材料第 1 次使用后, 体系中磷的去除率高达

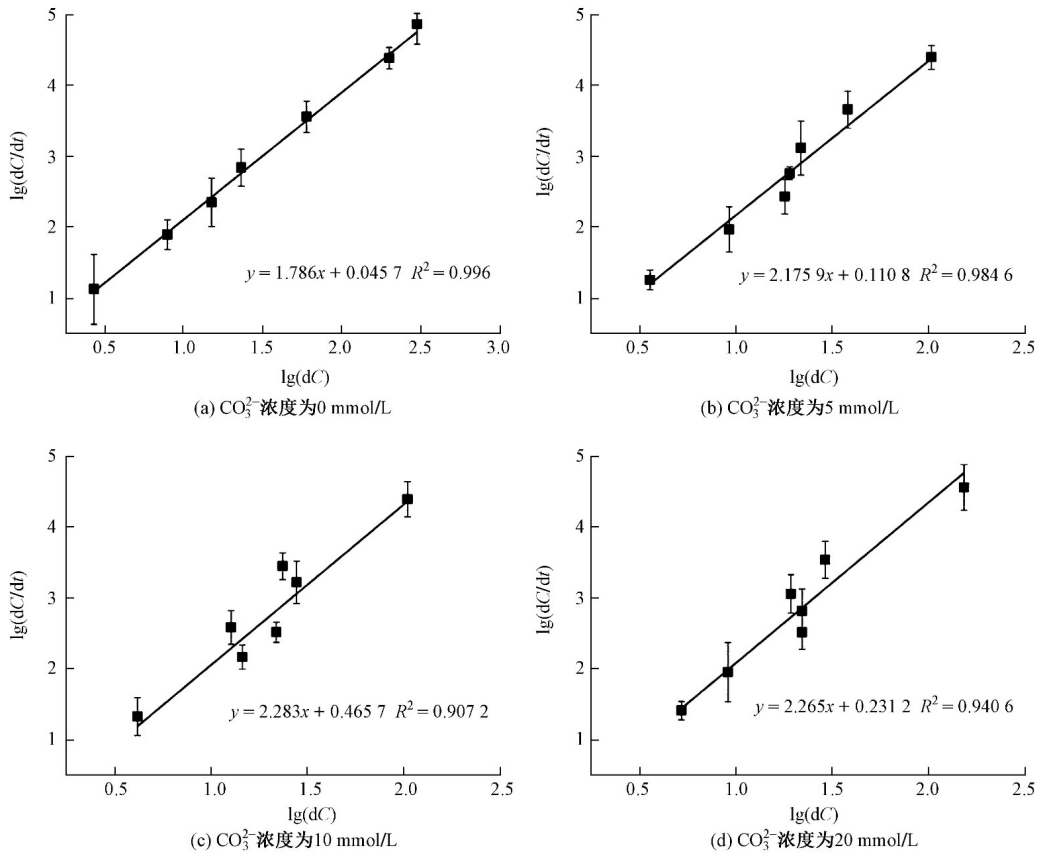


图 6 不同 CO₃²⁻ 浓度对合成雪硅钙石除磷反应动力学的影响

Fig.6 Effects of different CO₃²⁻ concentrations on phosphate removal reaction kinetics of synthetic tobermorite

96.7%，随着使用次数的增加，磷的去除率有所降低，至第 4 次使用时，磷的去除率仍达到 88.3%。由图 7(b)、(c) 可见，当反应体系中加入 CO₃²⁻ 后，CO₃²⁻ 对磷酸钙沉淀法去除磷产生一定的抑制作用；在 CO₃²⁻ 浓度为 20 mmol/L 的条件下，合成雪硅钙石使用至第 4 次时，磷的去除率降至 40.0%，但仍然高于

未投加合成雪硅钙石时磷的去除效果。表明合成雪硅钙石具有良好的可重复利用性，且可有效降低 CO₃²⁻ 对合成雪硅钙石诱导磷酸钙沉淀法去除磷的影响。

3 结论

(1) 利用水热法成功合成雪硅钙石，应用 SEM、XRD 和 FTIR 对合成材料进行了表征，发现合成材料中除雪硅钙石外，还有少量的二氧化硅、碳酸钙和磷酸钙存在。

(2) 合成雪硅钙石具有较强的碱和 Ca²⁺ 析出能力，在超纯水和自来水中分别投加 2 g/L 该晶种，溶液 pH 最终能达到 11.7 和 9.1，Ca²⁺ 浓度能稳定至 43 和 30 mg/L，有利于诱导磷酸钙结晶反应的进行。

(3) CO₃²⁻ 存在时，合成雪硅钙石诱导磷酸钙结晶反应符合晶体生长界面控制过程，且结晶反应仍符合二级方程；合成雪硅钙石能够有效降低 CO₃²⁻ 对磷酸钙结晶反应中磷的去除效果和反应速率的影响；将合成雪硅钙石重复使用 4 次后，其对磷的去除率仍然高于未投加合成雪硅钙石时磷的去除率，表现出良好的可重复利用性。

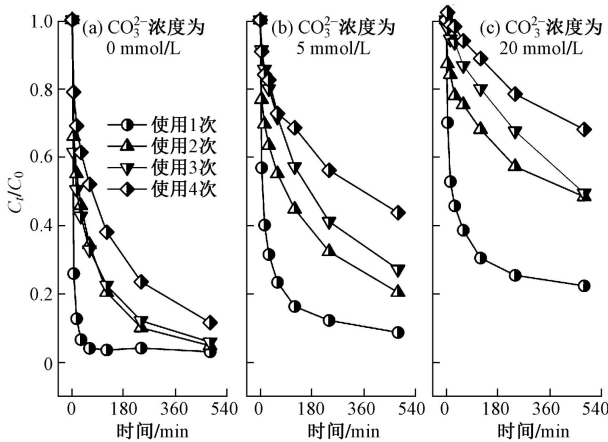


图 7 不同 CO₃²⁻ 浓度下合成雪硅钙石重复使用对磷去除效果的影响

Fig.7 Effect of synthetic tobermorite recycle numbers on phosphate removal ratio at different CO₃²⁻ concentrations

参考文献

- [1] QING Z L, WANG L J, LIU X Y, et al. Simply synthesized sodium alginate/zirconium hydrogel as adsorbent for phosphate adsorption from aqueous solution: performance and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2021; 133103.
- [2] 简志强, 周高婷, 龚斌, 等. 微米零价铁去除磷酸盐效果与机理研究[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(5): 927-934.
- JIAN Z Q, ZHOU G T, GONG B, et al. Study on the efficacy of micron zero-valent iron on phosphate removal and its mechanism[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(5): 927-934.
- [3] ZHANG C Y, CHENG X, WANG M, et al. Phosphate recovery as vivianite using a flow-electrode capacitive desalination (FCDI) and fluidized bed crystallization (FBC) coupled system[J]. *Water Research*, 2021, 194: 116939.
- [4] 尹真真, 赵丽, 彭昱, 等. 三峡库区重庆段总磷污染源解析及控制对策[J]. *环境工程技术学报*, 2018, 8(1): 51-57.
- YIN Z Z, ZHAO L, PENG Y, et al. Pollution source apportionment and control countermeasure of total phosphorus in Chongqing segment of the Three Gorges Reservoir Area[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, 8(1): 51-57.
- [5] SONG Y H, QIAN F, GAO Y, et al. Thermodynamic assessment of effects of solution conditions on precipitation and recovery of phosphorus from wastewater[J]. *Environmental Engineering Science*, 2015, 32(7): 574-581.
- [6] WANG Y F, YANG Q, HUANG H O. Effective adsorption of trace phosphate and aluminum in realistic water by carbon nanotubes and reduced graphene oxides[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 1003-1011.
- [7] LEI Y, NARSING S, SAAKES M, et al. Calcium carbonate packed electrochemical precipitation column: new concept of phosphate removal and recovery[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(18): 10774-10780.
- [8] 环境保护部, 国家发展和改革委员会, 水利部. 长江经济带生态环境保护规划(环规财[2017]88号)[R]. 北京: 环境保护部, 2017.
- [9] 国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020.
- [10] 陈善荣, 何立环, 张凤英, 等. 2016—2019年长江流域水质时空分布特征[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(5): 1100-1108.
- CHEN S R, HE L H, ZHANG F Y, et al. Spatiotemporal characteristics of surface water quality of the Yangtze River Basin during 2016-2019[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(5): 1100-1108.
- [11] 李曼, 敬红, 贾曼, 等. 2016—2019年长江经济带总磷污染及治理特征分析[J]. *中国环境监测*, 2021, 37(5): 94-102.
- LI M, JING H, JIA M, et al. Analysis of total phosphorus pollution and treatment characteristics in the Yangtze River Economic Belt during 2016-2019[J]. *Environmental Monitoring in China*. 2021, 37(5): 94-102.
- [12] 钱锋, 宋永会, 向连城, 等. MAP晶体捕集反应器回收猪场厌氧消化液中磷的研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(12): 2991-2997.
- QIAN F, SONG Y H, XIANG L C, et al. Phosphorus recovery from anaerobic-digested piggery wastewater by collecting reactor of map crystal[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(12): 2991-2997.
- [13] 葛杰, 林郁, 钱锋, 等. Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 协同作用对MAP结晶法去除污泥厌氧消化液中磷的影响[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(12): 2998-3005.
- GE J, LIN Y, QIAN F, et al. Interactive effects of Ca^{2+} and CO_3^{2-} on phosphorus removal from anaerobic digestion liquor by struvite crystallization[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(12): 2998-3005.
- [14] SONG Y H, DONNERT D, BERG U, et al. Seed selections for crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(5): 591-595.
- [15] ZHAI Y Y, ZENG Q D, ROLAND H, et al. Reaction mechanism during hydrothermal alteration of K-feldspar under alkaline conditions and nanostructures of the product tobermorite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2020, 36(9): 2834-2844.
- [16] HANNA S, KRZYSZTOF P, MALGORZATA W. Adsorption of phosphates on zeolite adsorbents in aquatic environment[J]. *Przemysl Chemiczny*, 2017, 96(8): 1801-1804.
- [17] ZHU W H, LI J, ZHANG Y F, et al. Hydrothermal synthesis of a novel ecological revetment material by sediment mixed with biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 326: 129380.
- [18] ZHONG S H, SHA H L, HE Y, et al. Hydrothermal synthesis of easy-recycled tobermorite/ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites for efficient treatment of phosphorus in wastewater[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(22/23/24): 4305-4313.
- [19] 陈延信, 冯晓兰, 赵博, 等. 钠钙硅渣脱碱制备雪硅钙石及其除磷性能[J]. *非金属矿*, 2020, 43(3): 22-25.
- CHEN Y X, FENG X L, ZHAO B, et al. Preparation of tobermorite by dealkalization of sodium calcium silica residue and its phosphorus removal property[J]. *Non-Metallic Mines*, 2020, 43(3): 22-25.
- [20] 葛杰, 钱锋, 宋永会, 等. 白云石石灰流化结晶污水除磷工艺[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(6): 1480-1488.
- GE J, QIAN F, SONG Y H, et al. Process of phosphorus removal from wastewater by dolomite fluidized crystallization[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(6): 1480-1488.
- [21] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [22] 宋永会, 钱锋, 向连城. 磷酸钙沉淀法去除猪场废水中磷的试验研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(6): 1679-1686.
- SONG Y H, QIAN F, XIANG L C. Research on phosphorus removal from swine wastewater by precipitation of calcium phosphate[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(6): 1679-1686. ⊗