

DOI:10. 3880/j. issn. 1004 - 6933. 2017. 06. 25

羟基磷酸钙结晶法回收大型水生植物 发酵液中磷酸盐研究

于忆潇,郭琼,高燕,王楚楚,宋晓骏,杨柳燕

(南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室,江苏 南京 210023)

摘要:为有效回收大型水生植物发酵液中磷,选择挺水植物西伯利亚鸢尾(*Iris sibirica* L.)和圆币草(*Hydrocotyle vulgaris*)进行发酵试验,分析不同 pH 值下发酵液中磷回收的效率和纯度,探索羟基磷酸钙(hydroxyapatite, HAP)结晶法回收水生植物发酵液中磷酸盐的可能性。结果表明:西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液中钙磷摩尔数比分别为 2.7 和 10,镁磷比分别为 1.4 和 1.6,适合采用 HAP 法回收磷酸盐。不同水生植物发酵液调节 pH 值回收磷曲线相似,在 pH 为 8.5 时西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液磷酸盐回收率分别达到 89% 和 91%,产生的羟基磷酸钙沉降性能良好。X 射线荧光光谱分析分析结果表明 pH 为 8.5 时沉淀物中 P₂O₅ 质量分数超过 25%,羟基磷酸钙为主要成分。pH 调节超过 8.5 后沉淀物中碳酸钙含量会随着 pH 上升而不断增加,影响羟基磷酸钙的纯度,因此,回收磷酸盐适合的 pH 值为 8.5。

关键词:大型水生植物;发酵;羟基磷酸钙结晶法;磷回收

中图分类号:X71 文献标志码:A 文章编号:1004 - 6933(2017)06 - 0161 - 06

Study on phosphorus recovery from macrophytes fermentation solution by hydroxyapatite crystallization

YU Yixiao, GUO Qiong, GAO Yan, WANG Chuchu, SONG Xiaojun, YANG Liuyan

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: In order to recover phosphorus from macrophytes fermentation solution effectively, the iris (*Iris sibirica* L.) and the *Hydrocotyle vulgaris* were chosen for carrying out fermentation experiments. The efficiency and purity of phosphorus recovery in fermentation broth under different pH values were analyzed and the possibility of phosphorus recovery from macrophytes fermentation solution with the method of hydroxyapatite crystallization was explored. The results showed that it was suitable to recover phosphorus by hydroxyapatite (HAP) crystallization when the ration of Ca to P were 2.7 and 10 and the ratio of Mg to P were 1.4 and 1.6 in the fermentation solutions of *Iris sibirica* L and *Hydrocotyle vulgaris*. Different macrophytes fermentation solutions displayed similar process of phosphorus recovery at adjusted pH. The phosphorus recovery rate of iris and *H. vulgaris* fermentation solutions reached 89% and 91%, respectively when pH value was 8.5 and hydroxyapatite precipitates had good settleability. The results of X ray fluorescence (XRF) analysis indicated that when pH was 8.5, the P₂O₅ mass fraction in the precipitates exceeded 25% and the main component was hydroxyapatite. When pH was adjusted beyond 8.5, the calcium carbonate content in the precipitates would increase with the rise of pH, which would affect the purity of the

项目基金:国家重大水专项(2012ZX07101006)
作者简介:于忆潇(1992—),男,硕士研究生,研究方向为大型水生植物资源化有关技术。E-mail: yuyixiao17@163.com
通信作者:杨柳燕,教授,博士生导师。E-mail: yangly@nju.edu.cn

hydroxyapatite in the precipitates. Therefore, 8.5 was the suitable pH value for phosphate recovery.

Key words: macrophyte; fermentation; hydroxyapatite crystallization; phosphorus recovery

人工湿地作为一种运行费用低、去污效果好、成本低的污水净化技术,近年来得到了快速的发展^[1-2]。人工湿地产生的大量大型水生植物可能造成二次污染,因此其资源化利用成为近年来研究的热点之一。大型水生植物常见的资源化方法包括发酵产有机酸、蛋白质等物质而进一步利用;发酵产生沼气、氢气或乙醇,或是制备木炭用作能源;高温加工制成生物质炭用作土壤改良剂或吸附剂等^[3-5]。一方面,人工湿地中磷的去除主要依赖基质吸附、植物的吸收等^[6-7],在人工湿地植物资源化利用过程中植物吸收的磷会重新释放到环境中,与人工湿地除磷的目的相抵触。大型水生植物发酵制得的发酵液作为碳源可添加到污水处理厂污水处理池或人工湿地中,提高反硝化能力,但是发酵液中磷会提高污水处理系统磷负荷^[3,8],因此,有必要去除大型水生植物发酵液中磷酸盐。另一方面,磷是一种不可再生的资源,是农业肥料中重要的组成部分,随着磷矿存量的减少,磷肥价格会不断提高,所以,回收水生植物发酵液中的磷对于环境和农业生产都具有重大的现实意义^[9]。

目前磷回收方法主要包括两种,磷酸镁铵(magnesium ammonium phosphate, MAP)结晶法和羟基磷酸钙(hydroxyapatite, HAP)结晶法。MAP结晶法的原理是利用水体中 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 和 NH_4^+ 在碱性环境下生成磷酸镁铵沉淀物($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),其优点在于能够同步回收氮和磷,磷酸镁铵能够直接作为化肥进行利用,缺点是反应条件较难控制,可能产生其他副产物^[10-11]。HAP结晶法回收磷的原理是利用水体中 PO_4^{3-} 、 Ca^{2+} 和 OH^- 反应生成羟基磷酸钙($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)沉淀物,从而实现磷回收,加入晶种可以缩短反应时间,其优点在于反应条件较为宽松,但羟基磷酸钙需要进一步处理才能作为肥料使用^[12]。目前这两种方法多用于剩余污泥发酵液、生活污水以及养猪废水的处理,鲜有利用结晶法回收植物发酵液中磷的报道^[13-14]。

钙和镁都是大型水生植物生长所必需的常量元素,发酵过程中自然存在于发酵液中,所以不需要额外添加镁或钙添加剂,调节pH值就可以实现发酵液中磷元素回收。回收了磷之后的发酵液在作为碳源利用时,不会造成污水处理系统磷负荷的提高。本文对两种大型水生植物发酵中磷酸盐、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度进行分析,开展不同pH值下发酵液磷回收的研究,以期工程应用提供参考。

1 材料和方法

1.1 大型水生植物发酵试验

大型水生植物西伯利亚鸢尾(*Iris sibirica* L.)与圆币草(*Hydrocotyle vulgaris*)采集自某污水处理厂尾水处理的人工湿地,采集后洗净,含水率分别为83.8%和92.3%。发酵接种的微生物来自污水处理厂厌氧污泥,经过实验室活化的产酸厌氧污泥作为发酵菌种源。污泥使用时倒去上层的培养液,加入清水漂洗,待污泥沉淀后,倒去上清液,再重复用清水漂洗两次,用于去除污泥中残留的培养液。

在1 L的螺口蓝盖试剂瓶中分别加入用剪刀粉碎的鸢尾和圆币草,干重分别为30 g和12 g,然后加入100 mL的产酸厌氧污泥,再加入去离子水至1 L。螺口蓝盖试剂瓶放入恒温培养箱中在37℃恒温发酵。每天从发酵罐中取5~10 mL发酵液,曝氮后重新放入恒温培养箱,取发酵液用0.45 μm孔径的滤膜过滤,滤液放入冰箱于4℃保存,待测试。

1.2 HAP生成试验

取西伯利亚鸢尾与圆币草发酵液,离心取上清液。分成多份后,用1 mol/L的NaOH调节pH值,pH调节从6.7开始每0.3为一个间隔依次上升至10.0,分别记录调节后的pH值,反应3 h后将样品离心,分别收集沉淀物与上清液。上清液置于4℃冰箱保存,沉淀物80℃烘干后保存待测试。做1组平行试验。

1.3 测试方法

采用钼酸铵分光光度法测定磷酸盐-磷浓度,采用火焰原子吸收光谱法测试发酵液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度。由于发酵液中可能含有较高浓度磷酸盐和硫酸盐,会抑制钙的原子化,所以加入硝酸镧消除干扰。采用X射线荧光光谱法分析沉淀物元素组成。收集pH调节为8.5和9.5时的沉淀物,烘干后进行半定量测试。

2 结果与讨论

2.1 大型水生植物发酵液中磷、钙和镁离子浓度变化

连续观测西伯利亚鸢尾和圆币草发酵过程中发酵液中可溶性磷酸盐、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度,来确定回收大型水生植物发酵液中磷的方法。从图1可以看出,发酵2 d后发酵液中磷酸盐-磷浓度基本达到稳定,西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液中磷酸盐-磷质量

衡,西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液中最终 Mg^{2+} 质量浓度分别为 55 mg/L 和 25 mg/L。

谭婧等^[15]的研究表明 Mg 与 P 摩尔数比在 2 时,MAP 结晶法除磷效率最高,Ca 与 P 摩尔数比在 1.7 时,HAP 结晶法除磷效率最高,过量的 Mg 与 Ca 都不能进一步提高除磷效果。李晋雅等^[16]在其研究中发现,Ca 和 Mg 摩尔比小于 0.3 时,沉淀物以磷酸镁铵为主;当比值大于 0.8 时,不会生成磷酸镁铵,所以发酵液中磷、钙和镁的浓度决定了不同 pH 下形成沉淀时沉淀物的化学组成。虽然西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液中镁磷摩尔比分别为 1.4 和 1.6,在生成磷酸镁铵结晶的镁磷比范围之内,但是其钙镁比分别是 1.8 和 5.8,远远大于 0.8,在该钙镁比条件下,调节 pH 不会有磷酸镁铵沉淀物生成。西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液中钙磷比分别达到了 10 和 2.7,都超过了生成羟基磷酸钙的比值 1.7,所以这两种水生植物发酵液中不需要额外加入 Ca^{2+} ,就可以采用 HAP 结晶法回收磷。

2.2 调节发酵液不同 pH 值对回收磷的影响

磷酸盐在不同 pH 条件下会转化成不同的化合态,包含 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_3^{3-} 。不同化合态与 Ca^{2+} 结合时形成分子的溶解度各不相同。由于发酵液含有一定量的有机酸,pH 在 6 左右,呈现弱酸性。随着 pH 值上升,发酵液中磷酸盐逐渐转化为不同的化合态,在合适的 pH 值和离子浓度下会与 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 等形成沉淀,所以研究不同 pH 值下磷回收效率。

从图 2 可以看出,虽然西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液中钙磷比不同,磷酸盐浓度不同,但在提高 pH 值过程中形成含磷沉淀物过程基本相同。在 pH 为 7.0 时大型水生植物发酵液开始形成沉淀,在 pH 为 8.5 时,西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液磷回收率分别为 89% 和 91%,pH 超过 8.5 后,磷回收率增加缓慢。实验中发现生成的沉淀物具有良好的沉降性能,沉积在瓶子底部,占发酵液总体积的 10% 左右。因此,调节 pH 来回收发酵液中磷是可行的。发酵液含有大量的挥发性脂肪酸,去除磷后可以用于污水处理厂或人工湿地脱氮碳源,同时回收的磷可以作为生产有机肥的原料,从而实现大型水生植物的分级利用^[3]。

磷酸盐的解离常数分别为 $\text{p}K=2.12$ 、 $\text{p}K_1=7.2$ 和 $\text{p}K_2=12.36$ 时,对比不同 pH 下磷酸盐化合态分布和实验中磷酸盐浓度发生变化的 pH 范围,推测溶液中由 HPO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 反应产生沉淀。溶液 pH 为 4.66 时 H_2PO_4^- 转化为 HPO_4^{2-} ,当不定型磷酸钙过饱和后开始形成沉淀物。在 pH 为 9.78 时溶液中磷

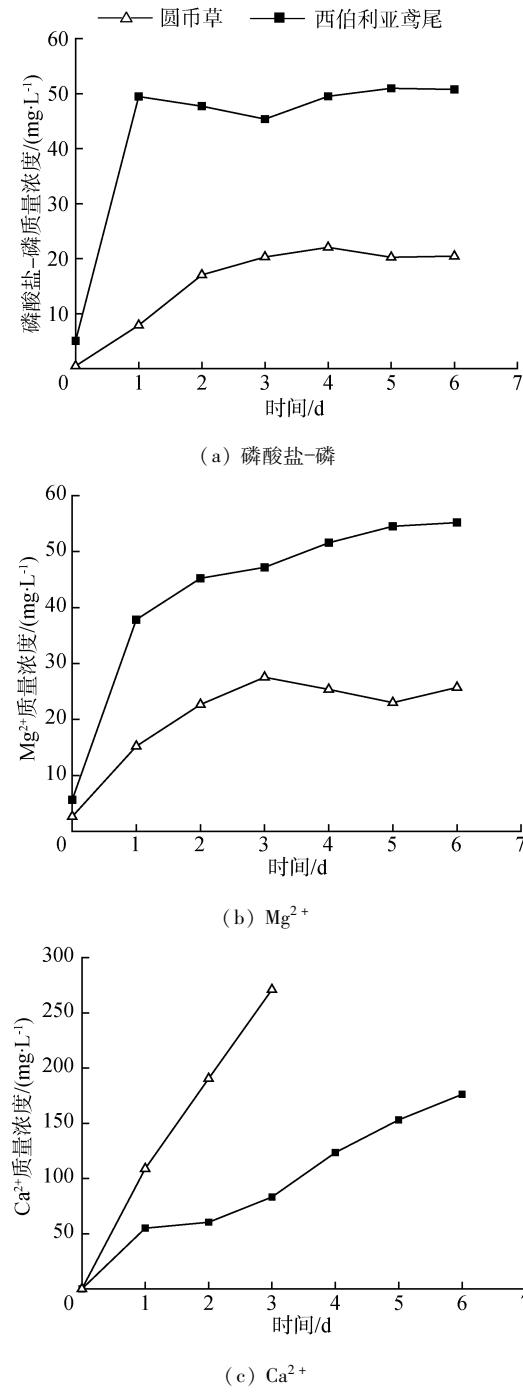
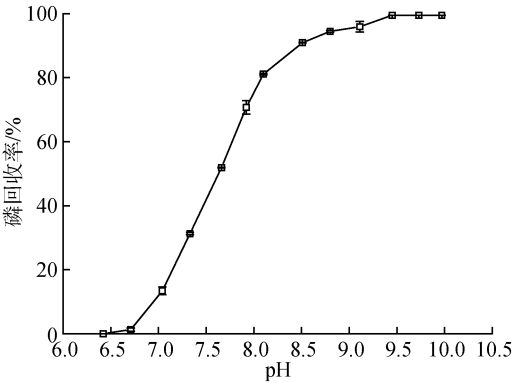


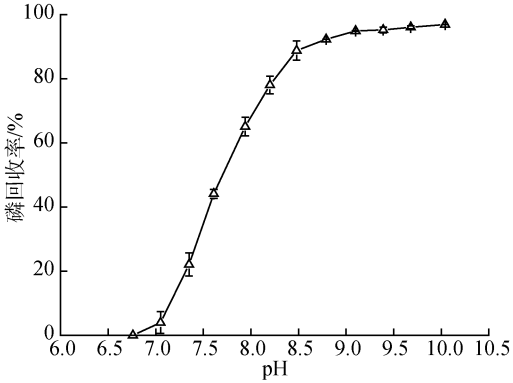
图 1 西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液中各离子质量浓度随时间的变化

浓度分别为 50 mg/L 和 20 mg/L 左右。西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液中可溶性磷产率相近,都约为 1.7 mg/g 植物干重。由于圆币草含水率(92.3%)远大于鸢尾(83.8%),因此相同体积容器中加入的鸢尾生物质干重高,发酵液中可溶性磷浓度也会高。实验结果表明两种大型水生植物发酵液中 Ca^{2+} 含量差异大,圆币草发酵液中 Ca^{2+} 含量远远超过鸢尾。圆币草发酵 3 d 后,发酵液中 Ca^{2+} 质量浓度为 270 mg/L,鸢尾发酵 6 d 后,发酵液中 Ca^{2+} 质量浓度为 176 mg/L。两种水生植物发酵液中 Mg^{2+} 浓度变化与磷酸盐浓度变化趋势类似,在 4 d 左右达到平

酸盐几乎完全转化为 HPO_4^{2-} , 试验中 pH 在 10 时, 磷回收率基本达到 99% 以上。溶液中一般很难直接形成 HAP, 会先形成多种前驱体, 最后通过再结晶转化为热力学更加稳定的 HAP 晶体, 或是通过投加晶种的方式跳过反应的成核阶段直接形成 HAP 沉淀。根据 Valsami^[17] 的分析, 推测形成的前驱体是一种无定型的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ACP), 通过再结晶最终转化成为 HAP, 同时溶液中存在的 Mg^{2+} 会影响 HAP 的生成。存在 Mg^{2+} 会使得溶液首先倾向于形成 ACP 而不是 HAP, 随后转化为更加稳定的 HAP^[17]。Cao 等^[18] 分析了在 pH 为 9.2 时含有磷酸根、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和碳酸钙溶液生成 HAP 过程 and 对应沉淀物组分, 结果表明当溶液中同时存在 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 时会形成水相的 MgCO_3 , 从而降低了 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 离子的活性, 导致 CaCO_3 不会优先形成, 促进了 HAP 沉淀形成。



(a) 西伯利亚鸢尾



(b) 圆币草

图2 不同 pH 条件下各植物发酵液中磷的回收率

2.3 含磷沉淀成分分析

为确定实验所得的沉淀物是否为 HAP 结晶, 以及沉淀物中是否混合了杂质, 分别收集 pH 值为 8.5 与 9.5 时的沉淀物进行 X 射线荧光光谱分析。从表 1 可以看出, 调节 pH 后所得的沉淀物基本成分为磷和钙, 总占比超过了沉淀物质量的 50%, 表明调节 pH 回收发酵液中磷是可行的。同时沉淀物中容易与磷酸形成沉淀物的 Mg 等离子占比较低, 沉

淀物中 Mg 元素的占比与发酵液中 Mg 离子浓度之间没有相关性, 表明沉淀物中没有磷酸镁铵生成, 与前人的研究结果一致^[14]。

表1 发酵液调节 pH 值后沉淀物中各组分质量分数

组分	质量分数/%		组分	质量分数/%	
	pH = 8.5	pH = 9.5		pH = 8.5	pH = 9.5
P ₂ O ₅	25.263	20.575	MnO	0.253	0.212
CaO	25.170	31.003	Al ₂ O ₃	0.102	0.087
SO ₃	0.993	0.831	SiO ₂	0.096	0.088
Fe ₂ O ₃	0.943	0.697	ZnO	0.038	0.006
K ₂ O	0.880	1.046	NiO	0.025	0.003
MgO	0.751	0.713	CuO	0.023	0.008
Cl	0.580	0.407	烧失量	43.369	42.875
Na ₂ O	1.513	1.424			

由表 1 可知, pH 为 8.5 时, 将测试所得 P₂O₅ 和 CaO 的质量分数比除以分子量可以得到沉淀物中钙磷摩尔数之比, 约为 1.77, 这与 HAP 中钙磷摩尔数比 1.67 相近, 表明经过 pH 调节、分离得到沉淀物、烘干等步骤后, 沉淀物中主要组成为 HAP, 验证了之前关于沉淀物化学组成的推测。而 pH 为 9.5 时, 相同方法计算所得沉淀物中钙磷摩尔数比升到了 2.59, 由于能够形成磷酸钙类物质中钙磷比最高即为 HAP 的 1.67, 因此沉淀物中还有其他形式的钙沉淀。所以, 选择 Ca^{2+} 浓度较高的圆币草发酵液, 在调节 pH 过程中分析上清液 Ca^{2+} 浓度变化过程(图 3)。

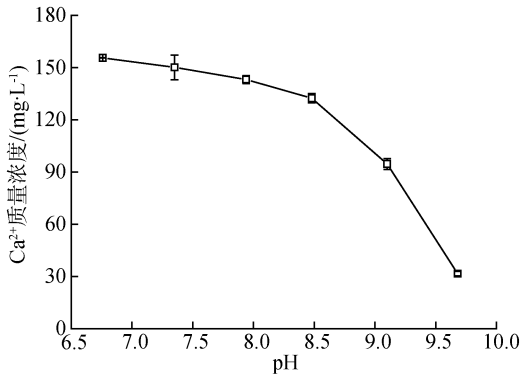


图3 不同 pH 条件下圆币草发酵液上清液中 Ca²⁺ 质量浓度

比较图 2 与图 3 中圆币草发酵液中 Ca^{2+} 与磷酸盐浓度变化可以发现, pH 在 6.5 ~ 8.5 范围内, 发酵液中主要发生磷酸与钙沉淀反应。当 pH 超过 8.5 后, 溶液中磷酸盐含量变化较小, 而 Ca^{2+} 浓度快速下降, 表明发生了其他含钙化合物的沉淀。CO₂ 的解离常数分别为 $\text{p}K = 1.46$ 、 $\text{p}K_1 = 6.35$ 和 $\text{p}K_2 = 10.33$, 计算可得 pH 值为 8.34 时溶液中 HCO_3^- 开始转化成 CO_3^{2-} , 由于 CaCO_3 不溶于水, 因此, pH 调节过高会导致溶液中 Ca^{2+} 以 CaCO_3 的形式发生沉淀, 从而降低了回收的单位质量沉淀物中磷含量。综

上,西伯利亚鸢尾和圆币草的发酵液在调节 pH 回收磷过程中,pH 为 7.0 到 8.5 区间生成的沉淀物主要组分为 HAP,pH 超过 8.5 后,伴随着羟基磷酸钙生成还会有碳酸钙沉淀形成。试验发现,pH 值从 8.5 调到 8.8,发酵液磷回收率提高了约 5%,但是沉淀物中钙含量提高了约 50%,因此,综合考虑磷回收率、回收沉淀物磷含量和经济成本,回收发酵液中磷合适的 pH 值为 8.5。

3 结 论

a. 西伯利亚鸢尾与圆币草发酵液中钙浓度高于磷酸盐-磷浓度,钙磷比因植物不同而不同,但摩尔数比都高于 2,因此,可以通过 HAP 结晶法回收这两种大型水生植物发酵液中磷。

b. 西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液的 pH 值大小影响磷回收,从 pH 值 7.0 左右开始形成含磷沉淀物,pH 值为 8.5 时,西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液磷回收率分别为 89% 和 91%,生成的沉淀物具有较好的沉降性能,方便回收。

c. 调节 pH 回收发酵液中磷所得沉淀物的主要成分为 HAP,pH 值超过 8.5 后,会有碳酸钙沉淀,降低了沉淀物磷的质量分数,所以调节 pH 回收磷适宜的 pH 值为 8.5。

综上,采用调节 pH 方法能有效降低西伯利亚鸢尾和圆币草发酵液中磷含量,通过生成 HAP 沉淀实现磷回收,去除磷后发酵液可用于污水或人工湿地反硝化脱氮的碳源,最终实现大型水生植物的资源化。

参考文献:

[1] 周艳丽,余宗莲,孙文杰. 水平潜流人工湿地脱氮除磷研究进展[J]. 水资源保护,2011,27(2):42-48. (ZHOU Yanli,SHE Zonglian,SUN Wenjie. Progress of research on removal of nitrogen and phosphorus in horizontal subsurface flow constructed wetlands [J]. Water Resources Protection,2011,27(2):42-48. (in Chinese))

[2] 赵联芳,谭少文,张鹏英,等. 人工湿地处理四环素类抗生素废水时有机碳源的影响[J]. 水资源保护,2016,32(6):70-74. (ZHAO Lianfang, TAN Shaowen, ZHANG Pengying,et al. Effects of different organic carbon sources on removal efficiency of tetracyclines from wastewater in constructed wetlands [J]. Water Resources Protection, 2016,32(6):70-74. (in Chinese))

[3] 杨柳燕,张文,陈乾坤,等. 大型水生植物的资源化利用[J]. 水资源保护,2016,32(5):5-10. (YANG Liuyan, ZHANG Wen,CHEN Qiankun,et al. Resources utilization of macrophytes [J]. Water Resources Protection,2016,32

(5):5-10. (in Chinese))

[4] 张权,杨柳燕,高燕,等. 湿生植物根系泌氧能力与其结构相关性研究[J]. 水资源保护,2016,32(4):117-121. (ZHANG Quan,YANG Liuyan,GAO Yan,et al. Oxygen release abilities of wetland plants' roots and relation with root structures [J]. Water Resources Protection,2016,32(4):117-121. (in Chinese))

[5] 杨柳燕,张奕,肖琳,等. 固体发酵提高水生植物发酵产物蛋白含量的研究[J]. 环境科学学报,2007,27(1):35-39. (YANG Liuyan, ZHANG Yi, XIAO Lin, et al. Improvement of crude protein content in aquatic macrophyte by solid-state fermentation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2007,27(1):35-39. (in Chinese))

[6] 吴建强,黄沈发,丁玲. 水生植物水体修复机理及其影响因素[J]. 水资源保护,2007,23(4):18-22. (WU Jianqiang, HUANG Shenfa, DING Ling. Mechanisms of water restoration by aquatic plants and its influencing factors [J]. Water Resources Protection,2007,23(4):18-22. (in Chinese))

[7] 吴丹,缪爱军,李丽,等. 表面流人工湿地不同植物及其组合净化污水处理厂尾水研究[J]. 水资源保护,2015,31(6):115-121. (WU Dan, MIAO Aijun, LI Li, et al. Research on different plants in surface flow constructed wetlands and their combination effects on purification of tail water from sewage treatment plant [J]. Water Resources Protection, 2015, 31 (6): 115-121. (in Chinese))

[8] 刘刚,闻岳,周琪. 人工湿地反硝化碳源补充研究进展[J]. 水处理技术,2010,36(4):1-5. (LIU Gang, WEN Yue,ZHOU Qi. Advance in enhancement of denitrification in the constructed wetlands using external carbon sources [J]. Technology of Water Treatment,2010,36(4):1-5. (in Chinese))

[9] 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):4222-4246.

[10] 李金页,郑平. 鸟粪石沉淀法在废水除磷脱氮中的应用[J]. 中国沼气,2004,22(1):7-10. (LI Jinye, ZHENG Ping. Applications of struvite precipitation in removal of phosphorus and nitrogen from wastewater [J]. China Biogas,2004,22(1):7-10. (in Chinese))

[11] STRATFUL I, SCRIMSHAW M D, LESTER J N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate [J]. Water Research, 2001, 35 (17):4191-4199.

[12] 王铸,杜兵,刘寅. 羟基磷酸钙结晶除磷研究进展[J]. 环境工程,2015,33(11):16-20. (WANG Zhu, DU Bin, LIU Yin. Research advances in phosphorus removal by hydroxyapatite crystallization [J]. Environmental Engineering,2015,33(11):16-20. (in Chinese))

- [13] YUM L, YIN D Y, SHI J, et al. Phosphorus removal and recovery from high phosphorus wastewater by the HAP crystallization process[J]. Oriental Journal of Chemistry, 2016, 32(1): 235-241.
 - [14] 谷彩霞, 张超杰, 李咏梅, 等. 牛骨粉为晶种的磷酸钙结晶法回收污泥发酵液中磷[J]. 环境工程学报, 2015, 9(7): 3127-3133. (GU Caixia, ZHANG Chaojie, LI Yongmei, et al. Phosphorus recovery from sludge fermentation broth by cow-bone powder-seeded crystallization of calcium phosphate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(7): 3127-3133. (in Chinese))
 - [15] 谭婧, 张涛, 梁睿, 等. 磷酸铵镁和磷酸钙法处理厌氧上清液的比较[J]. 给水排水, 2008, 34(增刊2): 140-144. (TAN Jing, ZHANG Tao, LIANG Rui, et al. Phosphorus removal comparison by crystallization of magnesium ammonium phosphate and hydroxyapatite from anaerobic supernatant [J]. Water & Wastewater Engineering, 2008, 34(sup2): 140-144. (in Chinese))
 - [16] 李晋雅, 张顺, 戴荣海, 等. 鸟粪石结晶法回收磷中 Ca^{2+} 对产物沉淀特性的影响[J]. 环境工程, 2014, 32(2): 54-58. (LI Jinya, ZHANG Shun, DAI Ronghai, et al. Impact of Ca^{2+} on the product precipitation in phosphorous recovery by struvite crystallization [J]. Environmental Engineering, 2014, 32(2): 54-58. (in Chinese))
 - [17] VALSAMI J E. Mineralogical controls on phosphorus recovery from wastewaters[J]. Mineralogical Magazine, 2001, 65(5): 611-620.
 - [18] CAO X, HARRIS W. Carbonate and magnesium interactive effect on calcium phosphate precipitation[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 42(2): 436-442.
(收稿日期: 2017-04-21 编辑: 徐 娟)
- +++++
- (上接第 141 页)
- [14] 王崇浩, 韩其为. 三峡水库建成后荆南三口洪道及洞庭湖淤积概算[J]. 水利水电技术, 1997, 28(11): 16-20. (WANG Chonghao, HAN Qiwei. Estimate of aggregation and degradation in the Dongting Lake and the flood diversion channels of the Jingjiang River after the Three Gorges Reservoir being built [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 1997, 28(11): 16-20. (in Chinese))
 - [15] 窦身堂, 余明辉, 段文忠, 等. 长江荆南三口五河水沙变化及治理规划[J]. 武汉大学学报(工学版), 2007, 40(4): 40-44. (DOU Shentang, YU Minghui, DUAN Wenzhong, et al. Study on flow and sediment load and preliminary proposal in five tributaries of Jingjiang River [J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2007, 40(4): 40-44. (in Chinese))
 - [16] 张丽, 钱湛, 张双虎. 变化水沙条件下三口入洞庭湖水量变化趋势研究[J]. 中国农村水利水电, 2015(5): 102-104, 108. (ZHANG Li, QIAN Zhan, ZHANG Shuanghu. An analysis of changing trends of water inflow from Sankou to Dongting Lake in variation of incoming water and sediment [J]. China Rural Water and Hydropower, 2015(5): 102-104, 108. (in Chinese))
 - [17] 钟一苇. 荆南三口地区径流演变特征及水资源承载力研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2015.
 - [18] 曾现进, 李天宏, 温晓玲. 基于 AHP 和向量模法的宜昌市水环境承载力研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(6): 200-205. (ZENG Xianjin, LI Tianhong, WEN Xiaoling. Analysis on carrying capacity of water environment in Yichang City based on AHP and vector norm method [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(6): 200-205. (in Chinese))
 - [19] 樊庆铎, 于森, 徐东川, 等. 大庆地区水环境承载力计算分析与评价[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, 41(2): 66-70. (FAN Qingxin, YU Miao, XU Dongchuan, et al. Computing analysis and evaluation of water environment carrying capacity in Daqing area [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2009, 41(2): 66-70. (in Chinese))
 - [20] 程兵芬, 罗先香, 王刚. 基于层次分析-模糊综合评价模型的东辽河流域水环境承载力评价[J]. 水资源保护, 2012, 28(6): 33-36. (CHENG Bingfen, LUO Xianxiang, WANG Gang. Assessment of water environmental carrying capacity in Dongliao River Basin based on analytic hierarchy process and fuzzy comprehensive evaluation model [J]. Water Resources Protection, 2012, 28(6): 33-36. (in Chinese))
 - [21] 李清龙, 闫新兴. 水环境承载力量化方法研究进展与展望[J]. 地学前缘, 2005, 12(4): 43-49. (LI Qinglong, YAN Xinxing. Progress and prospect of research on quantifying method of water environmental carrying capacity [J]. Earth Science Frontiers, 2015, 12(4): 43-49. (in Chinese))
 - [22] 赵彦红. 河北省水环境现状及水环境承载力研究[D]. 保定: 河北师范大学, 2005.
 - [23] 钱华. 河流水库水环境承载力研究: 以黄河万家寨水库为例[D]. 郑州: 华北电力大学, 2004.
 - [24] 李建兵. 水环境承载力评估方法及案例研究[D]. 上海: 复旦大学, 2009.
 - [25] 禹雪中, 杨志峰, 钟德钰, 等. 河流泥沙与污染物相互作用数学模型[J]. 水利学报, 2016, 37(1): 10-15. (YU Xuezhong, YANG Zhifeng, ZHONG Deyu, et al. Numerical model for interaction between sediment and pollutant in river [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2016, 37(1): 10-15. (in Chinese))
- (收稿日期: 2017-01-07 编辑: 彭桃英)