

钙镁复配药剂对污水的除磷脱氮作用

顾学林¹, 刘洪利², 刘宇童³, 张晓敏¹, 陈爽³

(1. 山东胜利水务有限责任公司, 山东东营 257000; 2. 青岛西海岸新区实验高级中学, 山东青岛 266400;
3. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东青岛 266580)

摘要:针对高氮磷含量污水处理,以钙镁合剂利用化学沉淀法对滤液进行除磷脱氮实验。分析钙镁合剂除磷脱氮的机制,考察 NaOH 投加量和钙镁药剂复配投加量的影响,得到最佳工艺条件。结果表明:实验中 NaOH、MgCl₂ 和 CaCl₂ 的质量浓度分别为 150、60 和 40 mg/L 时,污水中总磷(TP)去除率达到 90%,总氮(TN)和 NH₃-N 去除率达到 25%;动态小试试验中选取 NaOH、MgCl₂ 和 CaCl₂ 的质量浓度分别为 105、48 和 24 mg/L 时,TP 去除率达到 90%,TN 和 NH₃-N 去除率达到 30%;Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 在一定条件下与 PO₄⁻、NH₄⁺ 等基团发生反应,生成磷酸铵镁以及羟基磷酸钙沉淀,从而达到除磷脱氮效果。

关键词:污水处理;钙镁复合;除磷脱氮

中图分类号:X 703 **文献标志码:**A

引用格式:顾学林,刘洪利,刘宇童,等. 钙镁复配药剂对污水的除磷脱氮作用[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2019,43(2):163-170.

GU Xuelin, LIU Hongli, LIU Yutong, et al. Removal of phosphorus and nitrogen from sewage by calcium and magnesium compounding agent[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019,43(2):163-170.

Removal of phosphorus and nitrogen from sewage by calcium and magnesium compounding agent

GU Xuelin¹, LIU Hongli², LIU Yutong³, ZHANG Xiaomin¹, CHEN Shuang³

(1. Shandong Shengli Water Affairs Company Limited, Dongying 257000, China;
2. Qingdao West Coast New Area Experimental High School, Qingdao 266400, China;
3. College of Chemical Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: Calcium-magnesium mixture agent was used for treating sewage with high nitrogen and phosphorus content, and phosphorus and nitrogen removal experiments were carried out. The mechanism of denitrification and phosphorus removal by calcium and magnesium compound was analyzed. And the dosages of NaOH and calcium and magnesium mixture agent were investigated, through which the optimized conditions were obtained. It is found when the mass concentration of NaOH, MgCl₂ and CaCl₂ is 150 mg/L, 60 mg/L, and 40 mg/L respectively, the removal rate of total phosphorus (TP), total nitrogen TN and NH₃-N reaches 90% and 25% after treatment. In the dynamic test, when the mass concentrations of NaOH, MgCl₂ and CaCl₂ is 105 mg/L and 48 mg/L, and 24 mg/L respectively, the removal rate of TP reaches 90% and the removal rate of TN and NH₃-N is 30%. When Ca²⁺ and Mg²⁺ react with PO₄⁻, NH₄⁺ and other groups to form magnesium-ammonium-phosphate and hydroxyapatite precipitation, the phosphorus and the nitrogen in the sewage can be removed.

Keywords: sewage disposal; calcium and magnesium compound; phosphorus and nitrogen removal

收稿日期:2018-11-03

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2017MB015);重质油国家重点实验室项目(SLKZZ-2017002);中国石油科技创新基金项目(2017D-5007-0601)

作者简介:顾学林(1966-),男,高级工程师,研究方向为水处理。E-mail:15105460687@163.com。

通信作者:陈爽(1973-),女,副教授,硕士生导师,研究方向为固废处理。E-mail:chsh1030@163.com。

氮磷污染物^[1-2]处理方法主要分化学沉降法、物理化学法和生物法^[3-5]。化学沉淀法广泛应用于污水处理中,姜翠玉等^[6]利用反滴加-化学共沉淀法合成了 Fe_3O_4 水基磁流体用于油田污水的处理;Osmanlioglu^[7]使用亚铁氰化钾、硝酸镍等药剂利用两级化学沉淀法净化放射性废水。笔者以高氮磷含量滤液为处理对象,通过添加钙镁复配新型药剂进行除磷脱氮研究,考察pH值、镁源、钙盐投加量等因素对污水除磷脱氮的影响。

1 实验

1.1 实验仪器与试剂

试剂:氢氧化钠(NaOH),分析纯;氯化钙(CaCl_2),分析纯;氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$),分析纯;氯化镁(MgCl_2),分析纯;氧化镁(MgO),分析纯。

仪器:实验室pH计(STARTER 3100/B),奥豪斯公司;精密电子天平(ME103-E),梅特勒-托利多;立式自动电热压力蒸汽灭菌器(BXM-30R),上海博讯医疗生物仪器股份有限公司;紫外可见分光光度计(UV-1800),岛津;六联电动搅拌仪(JJ-6D),金坛市亿能仪器厂;高效率数控超声波清洗器(KQ-400KDE),昆山市超声仪器有限公司;电热恒温振荡水槽(DK-2-2),上海精宏实验仪器有限公司。

1.2 实验方法

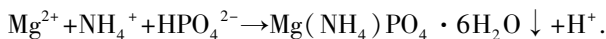
取1 L污水于烧杯中,测定总磷(TP)、总氮(TN)和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度分别为3.87、24.41和15.76 mg/L,pH值为7.84。向水样中投入镁盐,用搅拌仪搅拌3 min。投入一定质量的 NaOH ,快速搅拌5 min,后慢速搅拌30 min;向污水中添加钙盐,慢速搅拌30 min,反应完成后,静置沉淀1 h,取上清液进行 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP和TN的测定。

$\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度采用纳氏试剂分光光度法测定,参照HJ 535-2009方法执行;TP采用钼酸铵分光光度法测定,参照HJ 671-2013方法执行;TN采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定,参照HJ 636-2012方法执行。pH值采用玻璃电极法测定,参照GB 6920-86方法执行。

2 结果分析

2.1 NaOH投加量对除磷脱氮的影响

NaOH 投加量影响到污水pH值的变化,pH值是影响除磷脱氮效果的关键因素,以镁盐为药剂形成磷酸铵镁沉淀方程式如下:



在形成沉淀的过程中会产生 H^+ ,使污水pH值降低,加入 NaOH 后,反应产生的 H^+ 被 OH^- 反应去除,使反应向沉淀产生的方向进行,从而提高除磷脱氮的效率^[8]。本文中实验以 NaOH 作为pH调节剂; MgCl_2 为除磷剂,投加量分别为40、60、80 mg/L。结果表明: NaOH 质量浓度分别为0、50、100、150、200、250和300 mg/L时,pH值分别为7.84、8.68、9.15、9.27、9.39、9.45和9.69。除磷脱氮效果见图1。

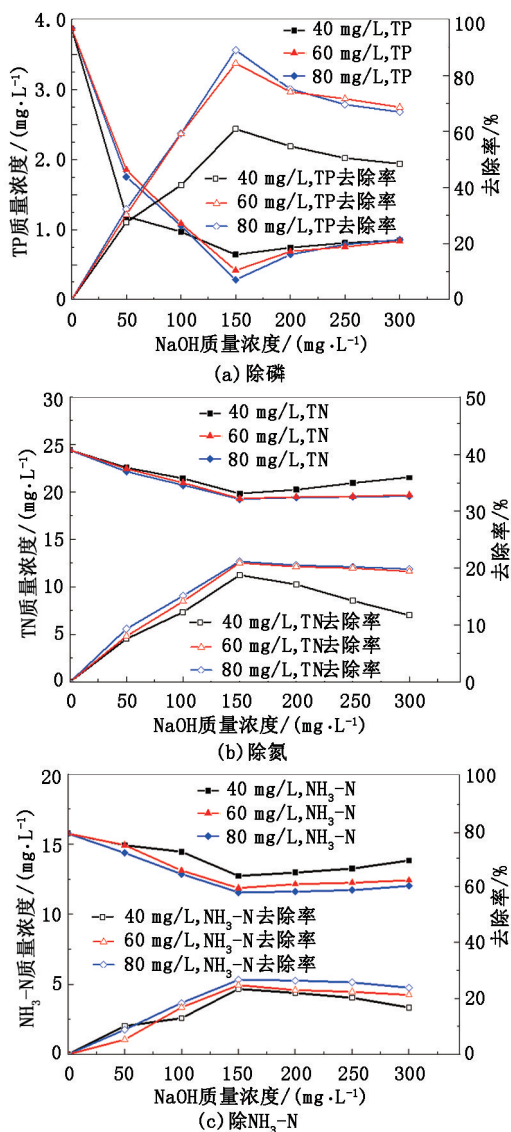
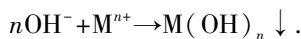


图1 污水TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 随 NaOH 投加量的变化

Fig.1 Changes of TP, TN and $\text{NH}_3\text{-N}$ with NaOH

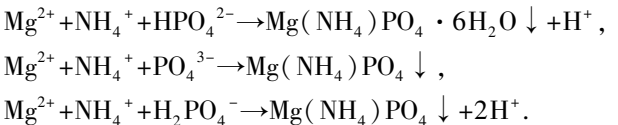
随 NaOH 投加量的增加,pH值呈现缓慢增长而非线性增加,原因是污水中含有大量的金属离子,会与投入的部分 NaOH 发生络合反应,使加入的 NaOH 不能完全用于改变pH值。 NaOH 与金属离子(M^{n+})发生络合反应方程式如下:



络合反应形成的微量沉淀物可以作为晶种,破坏溶液的亚稳态,降低磷酸铵镁结晶的活化能,使结晶速率得到提高,促进除磷脱氮。由图 1 可看出,随 NaOH 投加量的增加,以 $MgCl_2$ 为除磷剂,氮磷的去除率随 pH 的升高先增大后降低,其原因是在一定的 pH 值范围内,NaOH 的加入促进了磷酸铵镁沉淀的形成,去除率随 pH 值的升高而增大^[9];而在高 pH 条件下 Mg^{2+} 会优先生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀,影响磷酸铵镁沉淀的形成;且当体系 pH 值过高时,溶液中的大部分 NH_4^+ 转化为 $NH_3 \cdot H_2O$,在一定温度下转化为氨气逸出,使溶液中 NH_4^+ 质量浓度降低,影响磷酸铵镁沉淀的形成,从而使得除磷脱氮的效果降低。当 NaOH 的投加量为 150 mg/L, $MgCl_2$ 投加量为 60 mg/L 时,处理后污水 TP 质量浓度为 0.41 mg/L, TN 质量浓度为 23.68 mg/L, NH_3-N 质量浓度为 13.92 mg/L,此时除磷脱氮效率均达到最高,除磷率为 84.32%,脱除 TN 效率为 20.89%,脱除 NH_3-N 效率为 24.68%,其中 TP 含量达到国家污水处理一级 A 标准。

2.2 镁源对除磷脱氮的影响

分别以 $MgCl_2$ 和 MgO 作为镁源并研究不同投加量对污水处理的影响。通过向含有 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的废水中添加镁盐,会形成磷酸铵镁 ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) 沉淀,从而可以达到同时除去污水中氨氮和磷酸盐形成 MAP(鸟粪石)沉淀的目的,方程式如下^[10]:



在 NaOH 投加量为 150 mg/L,污水 TP、TN 和

NH_3-N 质量浓度分别为 3.87、24.41 和 15.76 mg/L 条件下进行实验,结果见图 2。

由图 2 看出,随镁源投加量的增加,污水 TP 的质量浓度逐渐降低,去除率在投加量为 60 mg/L 时基本不变;TN 质量浓度随投加量的增加逐渐降低,去除率逐渐升高; NH_3-N 呈降低趋势,去除率在投加量超过 60 mg/L 不再变化。出现该现象的原因是镁源的增多对污水除磷脱氮起促进作用。当 Mg^{2+} 质量浓度达到一定,晶粒逐渐产生,沉淀反应正向进行。在一定的 TN、TP 质量浓度下,当 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 与 Mg^{2+} 的离子活度积大于 MAP 的浓度积时,晶体成核发生,因离子在晶核表面沉淀的活化能较成核所需活化能更低,晶体生长速率更快,晶体开始生长。溶液中的镁离子质量浓度越高,平衡向沉淀产生方向移动,反应接近完全,TP 的去除作用越明显;当镁源投加量为 60 mg/L 时,磷酸铵镁微溶于水,此时 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 与 Mg^{2+} 质量浓度达到该温度下的沉淀平衡,但过量增大镁盐投加量会使溶液中 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 发生副反应生成 $Mg_3(PO_4)_2$ 的趋势增大,从而使氨氮的脱除效果降低。继续投加镁源,除磷脱氮效率无显著增加。 $MgCl_2$ 与 MgO 对比之后可以发现,前者的效果要优于后者,由于所处理污水原水 pH 值为 7.84,呈弱碱性,且 MgO 在碱性环境下溶解度小,在沉淀反应开始前未完全溶解,生成的 MAP 沉积在未溶解的 MgO 表面,导致部分 MgO 被 MAP 包裹在内部而无法与溶液充分接触,使反应不完全,因此 MgO 对于除磷脱氮的作用有限^[11]。基于对成本和药剂需求量考虑,以 NaOH 质量浓度为 150 mg/L, $MgCl_2$ 质量浓度为 60 mg/L 为最佳投药量。

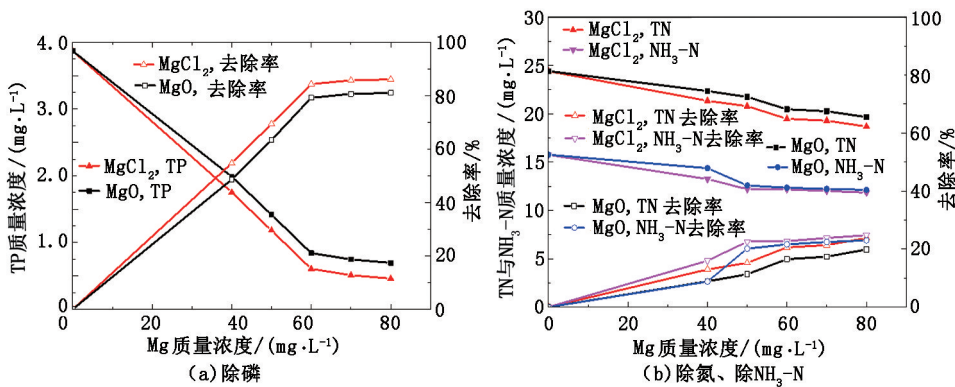


图 2 镁源对去除 TP、TN、 NH_3-N 的影响

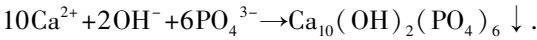
Fig. 2 Effects of magnesium sources on TP, TN and NH_3-N removal

2.3 钙盐对除磷脱氮的影响

向污水中投加钙盐是利用结晶原理^[12],在碱性条

件下, Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 在碱性条件下反应生成 $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ 。金属离子与磷酸根离子结合,长出

晶核至结晶,以沉淀形式过滤脱除磷。方程式如下:



随着溶液的碱度越强, $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 越易结晶沉降,当 pH 值大于 7 时,游离磷与晶体内核碰撞, $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 在晶核表面沉着以此除磷。

2.3.1 NaOH 投加量

在污水中单独添加镁源对除磷脱氮有一定作

用,为保证高去除率,防止污水指标波动对进出水造成冲击,添加钙盐与镁盐复配,在控制磷含量基础上,继续提高磷的去除率。在污水 TP 质量浓度为 3.87 mg/L、TN 质量浓度为 24.41 mg/L、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为 15.76 mg/L, CaCl_2 质量浓度为 80 mg/L 的条件下进行实验,结果见图 3。

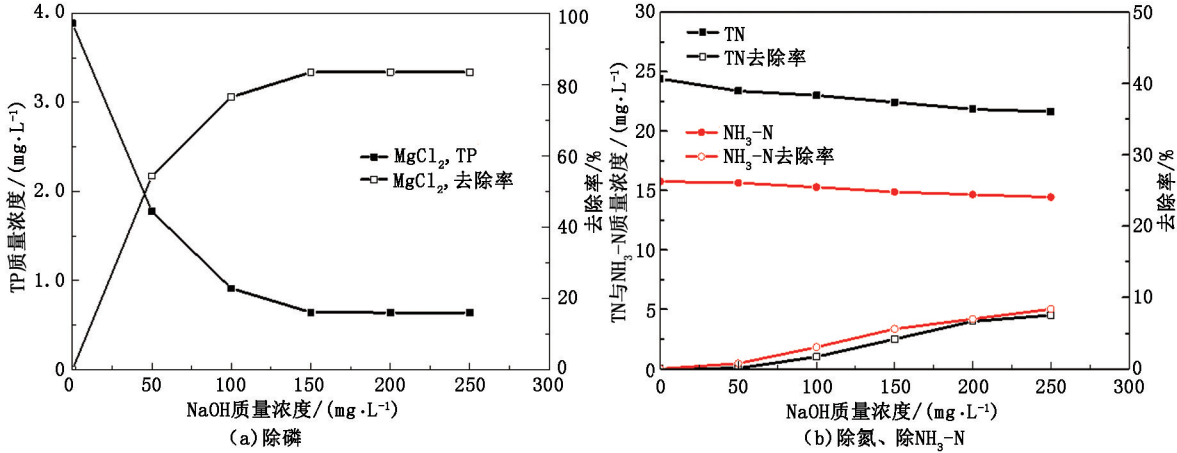


图 3 $w(\text{CaCl}_2)$ 为 80 mg/L 时 NaOH 对去除 TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响

Fig. 3 Effects of NaOH concentration on TP, TN and $\text{NH}_3\text{-N}$ removal while $w(\text{CaCl}_2) = 80 \text{ mg/L}$

从图 3 可知, CaCl_2 质量浓度为 80 mg/L 时, NaOH 投加量由 50 mg/L 增加至 250 mg/L 时,污水 TP 含量逐渐降低,当 NaOH 质量浓度为 150 mg/L 时,TP 趋于稳定,除磷率为 83%。其原因是羟基磷酸钙随 pH 的增加溶解度降低;从羟基磷酸钙的方程式中可以看出,当溶液中的磷元素以 PO_4^{3-} 形式存在时,沉淀才会产生,从而达到除磷的目的。而水中磷元素的存在形式有 $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} ,随 pH 值的逐渐增加, PO_4^{3-} 所占分数越大,越有利于磷酸羟基钙的形成^[13]。且当溶液 pH 值过高时, Ca^{2+} 会与 OH^{-} 结合形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀,从而影响羟基磷

酸钙的形成,使除磷率没有得到进一步的提高。当 NaOH 质量浓度为 150 mg/L 时, pH 值约为 9.2,此时 PO_4^{3-} 所占分数趋于平稳,TP 去除率稳定为 77.2%。然而 NaOH 的投加量增多, pH 值升高会造成污水碱度过高,故以下实验 NaOH 质量浓度固定在 150 mg/L。

2.3.2 CaCl_2 投加量

污水 TP 质量浓度为 3.87 mg/L、TN 质量浓度为 24.41 mg/L、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为 15.76 mg/L, NaOH 投加量为 150mg/L 时,改变 CaCl_2 的投加量,结果见图 4。

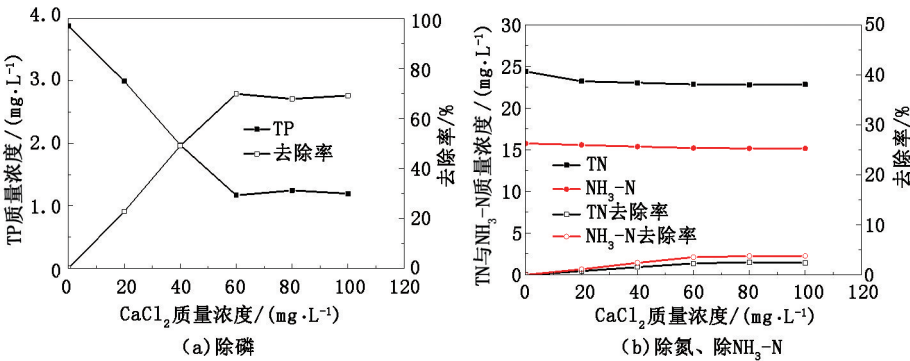


图 4 CaCl_2 对去除 TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响

Fig. 4 Influences of CaCl_2 concentration on TP, TN and $\text{NH}_3\text{-N}$ removal

从图 4 看出,随 CaCl_2 投加量的增加,TP 去除率

达到 69%。由于原污水中的 TP 质量浓度高,处理后

的 TP 质量浓度为 1.19 mg/L,未达到 0.5 mg/L 以下,并未实现达标处理。当 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 OH^- 的质量浓度积达到磷酸羟基钙 K_{sp} 时,溶液过饱和析出结晶,形成沉淀。由实验结果可知,钙盐法对 TP 有明显作用,但对 TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 影响较弱。TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 略有降低的原因是产物羟基磷酸钙作为一种沉淀吸附剂可以吸附周围少量的铵根离子,但吸附能力有限。经过钙盐与镁盐研究可发现,当二者单独投加量增加到一定值时,此时同种离子达到饱和,反应接近平衡,继续投加药剂,TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度不再变化。为有效除磷脱氮,本实验将钙盐与镁盐进行复配,探究钙镁最佳配比,实现除磷脱氮的最佳配方。

2.3.3 以 CaCl_2 为变量与镁盐进行复配

从图 5 看出,在 NaOH 质量浓度为 150 mg/L,

MgCl_2 质量浓度为 60 mg/L 条件下, CaCl_2 的质量浓度从 20 mg/L 升高到 60 mg/L 时,TP 从 3.87 mg/L 降至 0.31 mg/L,去除率超过 90%,与单独投加镁盐相比,去除率提高了 8%;在 CaCl_2 质量浓度升高的过程中,TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度出现先降低后升高的现象,出现峰值时 TN 从 24.41 mg/L 降至 18.97mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 从 15.76 mg/L 降至 11.87 mg/L,去除率达到 25%。文献[14]指出, Ca^{2+} 加入过多会导致 Ca^{2+} 掺入 MAP 晶体中,导致晶体结构改变,将生成的产物加热后发现 Ca^{2+} 替代部分 Mg^{2+} ,形成共价化合物白化石 $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$,故加入过量 CaCl_2 会影响 MAP 沉淀的产生进而影响 TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除。钙镁复配方法与镁盐法相比,除磷率提高了 90%。

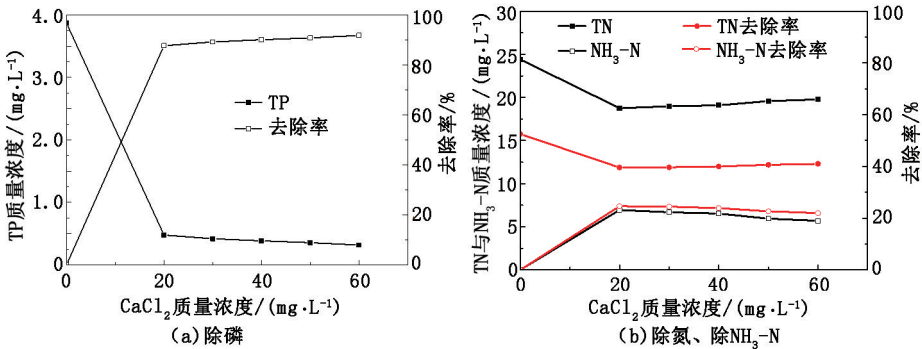


图 5 钙镁复配对去除 TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响

Fig.5 Effect of calcium and magnesium composite on TP, TN and $\text{NH}_3\text{-N}$ removal

2.4 钙镁复配除磷动态试验

基于对钙镁复配静态实验的数据,在保证 TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率的基础上,为降低成本对药剂剂量进行调整,现搭建一套小试装置进行试验(动态试验),考察 NaOH、 MgCl_2 、 CaCl_2 投加量对除磷脱氮的影响,试验流程见图 6。

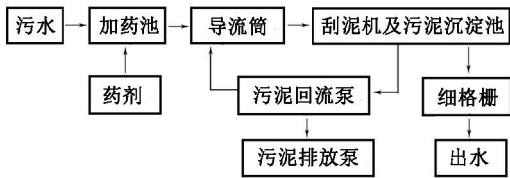


图 6 动态试验流程

Fig.6 Dynamic testflow diagram

2.4.1 NaOH 投加量

在静态实验中利用 NaOH 作为 pH 调节剂,得知 pH 值与除磷脱氮的关系。在动态试验中缩小 pH 值范围,确定适宜 NaOH 投加量。在污水 TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度分别为 3.87、24.41 和 15.76 mg/L, MgCl_2 投加量为 60 mg/L 条件下进行试验,结

果见图 7。

由图 7 可知,随 NaOH 投加量增多,TP 质量浓度逐渐降低,最低降至 0.23 mg/L。当 NaOH 质量浓度为 105 mg/L 时,TP 质量浓度为 0.48 mg/L,小于 0.5 mg/L,已达到国家污水处理一级 A 标准,此时除磷率达到 84%;TN 可达到的最低质量浓度为 18 mg/L,当 NaOH 投加量为 105 mg/L 时,TN 质量浓度为 19.3 mg/L,去除率达到 30%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 可达到的最低质量浓度为 15.92 mg/L,其中当 NaOH 投加量为 105 mg/L 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为 17.05 mg/L,去除率为 30%;为控制成本,选取 NaOH 投加量为 105 mg/L,此时 TP 已达到国家标准,TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达到 30%。动态试验中 NaOH 最佳投加量小于静态实验,是因为在静态试验中使用的是固体 NaOH,影响离子结合的速度,造成局部质量浓度过高,不利于反应进行,在动态试验中将 NaOH 配制溶液,有利于离子结合,加快反应速度,促进反应进行。

2.4.2 MgCl_2 投加配比

为了调整动态试验中各项药剂的配比,降低成

本,在一定 NaOH 投加量下,考察 MgCl_2 投加量对污水除磷脱氮效果的影响。在 NaOH 质量浓度为 105 mg/L ,污水 TP 质量浓度为 3.87 mg/L 、TN 质量浓度为 24.41 mg/L 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为 15.76 mg/L 条件下进行,结果见图 8。

从图 8 看出,随 MgCl_2 投加量的增多,TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度逐渐降低,去除率升高,此结论与静态实验一致;TP 质量浓度最低降至 0.35 mg/L ,TN 质量浓度最低降至 16.08 mg/L , $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度最低降至 10.03 mg/L 。在 MgCl_2 投加量为 48

mg/L 时,TP 质量浓度为 0.412 mg/L ,去除率为 85%;TN 质量浓度为 17.4 mg/L ,去除率为 28%; $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度为 10.89 mg/L ,去除率为 30%。在动态实验中,氯化镁最佳投加量较静态实验较低,其原因是试验过程中将氯化镁配制成溶液,有利于离子自由移动,促进 Mg^{2+} 参与反应,加快了磷酸铵镁晶体结晶速度,利于反应进行。由此可见,当 NaOH 质量浓度为 105 mg/L , MgCl_2 投加量为 48 mg/L 时,TP 已达到国家污水处理一级 A 标准,而且氨氮去除率达到 30%。

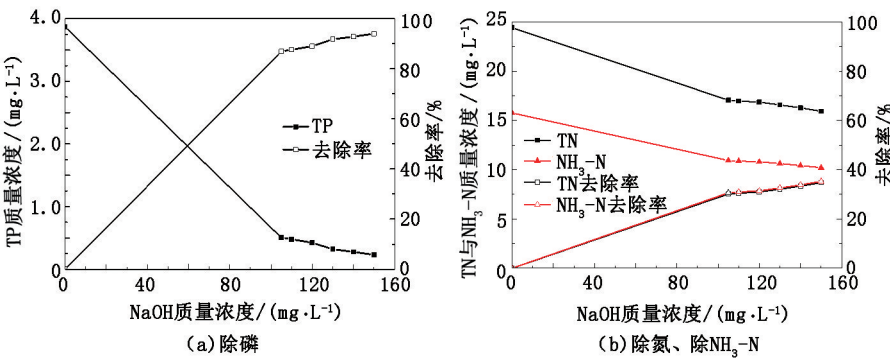


图 7 动态试验中 NaOH 对去除 TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响
Fig.7 Influence of NaOH on TP, TN and $\text{NH}_3\text{-N}$ removal in dynamic test

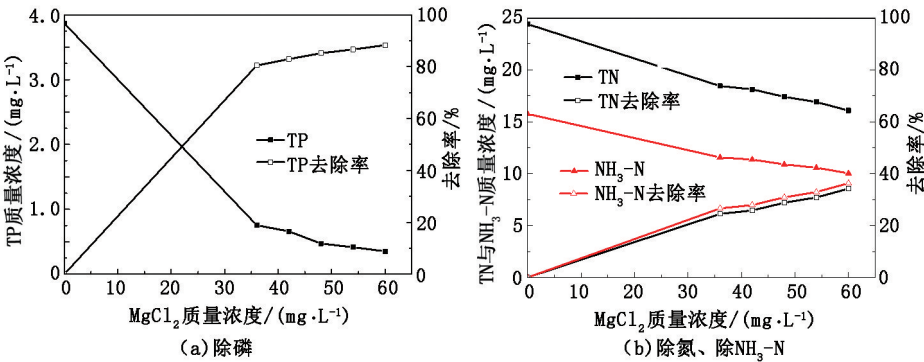


图 8 动态试验中 MgCl_2 对去除 TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响
Fig.8 Effect of MgCl_2 on TP, TN and $\text{NH}_3\text{-N}$ removal in dynamic test

2.4.3 CaCl_2 投加配比

基于静态实验中所用的钙镁复配法除磷脱氮效率较高,对于动态试验中的各项药剂配比需进行重新调整,在实现磷达标的基础上,降低成本。在 NaOH 和 MgCl_2 质量浓度分别为 105 和 48 mg/L ,改变 CaCl_2 的质量浓度,在污水 TP、TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度分别为 3.87、24.41 和 15.76 mg/L 条件下进行试验,结果见图 9。

由图 9 看出,随 CaCl_2 投加量的增加,TP 质量

浓度逐渐降低,除磷率升高,TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 变化并不明显。与镁盐法相比除磷率有所提高,TP 质量浓度从 3.87 mg/L 降到 0.34 mg/L ,达到国家标准,并且去除率达到 90% 以上。TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达到 30% 以上;在 CaCl_2 质量浓度为 24 mg/L 时,除磷率已达 90%,氨氮去除率达到 30%,考虑到成本问题,在动态试验中,钙镁复配方中 NaOH、 MgCl_2 、 CaCl_2 的质量浓度分别调整为 105、48 和 24 mg/L 。

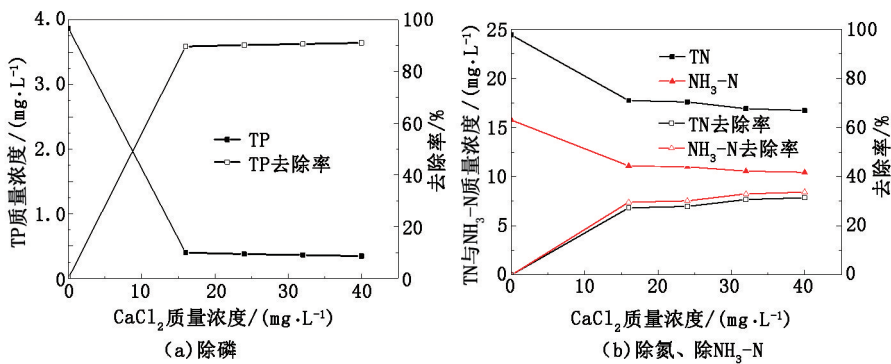


图 9 动态试验中 CaCl_2 对去除 TP、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响
Fig. 9 Influence of CaCl_2 on TP, TN and $\text{NH}_3\text{-N}$ removal in dynamic test

3 结 论

(1)使用钙镁复配药剂对高氮磷含量污水的除磷脱氮实验中,NaOH、 MgCl_2 和 CaCl_2 的质量浓度分别为 150、60 和 40 mg/L 时,TP 去除率达到 90%,TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达到 25%。

(2)动态试验中,NaOH、 MgCl_2 和 CaCl_2 的投加量分别为 105、48 和 24 mg/L 时,TP 去除率达到 90%,TN 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率均达到 30%。

(3) Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在一定条件下与 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 等基团发生反应,生成磷酸铵镁以及羟基磷酸钙沉淀,从而达到除磷脱氮效果。

参考文献:

[1] 付立凯. 国内外城市污水处理现状及发展趋势[J]. 石油石化节能与减排,2012,2(1):34-38.
FU Likai. Situation and development of urban sewage treatment at home and abroad[J]. Energy Conservation and Emission Reduction in Petroleum and Petrochemical Industry, 2012,2(1):34-38.

[2] 刘军伟,赵秀改. 污水处理和再利用是节水的重要途径[J]. 山西水利,2005,21(4):39-41.
LIU Junwei, ZHAO Xiugai. Sewage treatment and reuse is an important way to save water[J]. Shanxi Water Resources, 2005,21(4):39-41.

[3] YANG Yandong, ZHANG Liang, SHAO Hedong, et al. Enhanced nutrients removal from municipal wastewater through biological phosphorus removal followed by partial nitrification/anammox[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2017, 11(2):109-114.

[4] ZOU Haiming, WANG Yan. Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization[J]. Bioresource Technology, 2016, 211:87-

92.

[5] ALTMANN J, REHFELD D, TRADER K, et al. Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal[J]. Water Research, 2016, 92:131-139.

[6] 姜琴玉,李亮,祝威,等. Fe_3O_4 水基磁流体的合成及其在油田污水处理中的应用[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2015,39(4):171-177.
JIANG Cuiyu, LI Liang, ZHU Wei, et al. Preparation of water-based Fe_3O_4 magnetic fluid and its application in oilfield oily sewage treatment[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(4):171-177.

[7] OSMANLIOGLU A E. Decontamination of radioactive wastewater by two-staged chemical precipitation[J]. Nuclear Engineering & Technology, 2018,50(6):886-889.

[8] WANG J, SONG Y, YUAN P, et al. Modeling the crystallization of magnesium ammonium phosphate for phosphorus recovery[J]. Chemosphere, 2006, 65(7):1182-1187.

[9] 刘志,邱立平,王嘉斌,等. pH 对磷酸铵镁结晶介稳区、诱导期和反应速率的影响[J]. 环境工程学报, 2015,9(1):89-94.
LIU Zhi, QIU Liping, WANG Jiabin, et al. Influence of pH on crystallization metastable zone, induction period and crystallization rate of magnesium ammonium phosphate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015,9(1):89-94.

[10] 郝凌云,周荣敏,周芳,等. 磷酸铵镁沉淀法回收污水中磷的反应条件优化[J]. 工业用水与废水,2008,39(1):58-61.
HAO Lingyun, ZHOU Rongmin, ZHOU Fang, et al. A reaction condition optimization for phosphorus removal

- from wastewater by magnesium ammonium phosphate sedimentation [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2008, 39(1): 58-61.
- [11] 贾丽艳, 孙建业. 用磷酸铵镁沉淀法去除沈阳老虎冲垃圾渗滤液中的氨氮[J]. *环境保护科学*, 2007, 33(6): 61-63.
- JIA Liyan, SUN Jianye. Removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ from Laohuchong landfill leachate by magnesium ammonium phosphate precipitation in Shenyang[J]. *Environmental Protection Science*, 2007, 33(6): 61-63.
- [12] 张怡. EPRC 除磷技术在城市污水处理中的应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2008.
- ZHANG Yi. Application research on EPRC phosphorus removal technology in urban wastewater treatment[D]. Nanjing: Southeast University, 2008.
- [13] 王铸, 杜兵, 刘寅. 羧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 Bing, LIU Yin. Research advances in phosphorus removal by hydroxyapatite crystallization[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(11): 16-20.
- [14] 宋永会, 钱锋, 向连城. 磷酸钙沉淀法去除猪场废水中磷的实验研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(6): 1679-1686.
- SONG Yonghui, QIAN Feng, XIANG Liancheng. Research on phosphorus removal from swine wastewater by precipitation of calcium phosphate[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(6): 1679-1686.

(编辑 刘为清)