

# 缓释氧剂的制备及其在黑臭水体治理方面的应用研究

黄靖宇<sup>1\*</sup>, 徐佳<sup>1</sup>, 李传龙<sup>1</sup>, 朱丽向<sup>2</sup>

(1. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098;

2. 连云港市通榆河北延送水工程管理处, 江苏连云港 222006)

**摘要:**采用聚乙烯醇(PVA)为包埋剂,制备了以火山渣为填充剂、过氧化钙(CaO<sub>2</sub>)为氧源的缓释氧剂,旨在为黑臭水体治理提供一种高效可行的方式。通过清水实验和黑臭水体实验,研究了缓释氧剂的释氧性能及其在污染物去除方面的作用。结果表明,相较粉末状过氧化钙,缓释氧剂的释氧得到有效控制,且对pH的影响相对减弱。在2L的黑臭水体中投加6.08g缓释氧剂后,DO峰值达5.16mg/L,且19d内仍维持在2mg/L以上,COD由145.99mg/L降至28.6mg/L,总磷去除率达95%以上。表明缓释氧剂能显著改善黑臭水体上覆水的溶氧状态,且对COD和总磷的去除有积极的促进作用。

**关键词:**缓释氧剂;溶解氧;黑臭水体;去除

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)12-0165-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.037

## Preparation of slow oxygen-releasing agent and application in treatment of urban black odorous water

HUANG Jing-yu<sup>1\*</sup>, XU Jia<sup>1</sup>, LI Chuan-long<sup>1</sup>, ZHU Li-xiang<sup>2</sup>

(1.College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2.Lianyungang Tongyu River North Extension Water Delivery Project Management Office, Lianyungang 222006, China)

**Abstract:** A slow oxygen-releasing agent is prepared by using polyvinyl alcohol (PVA) as an embedding agent, scoria as a filling agent and CaO<sub>2</sub> as an oxygen source, aiming at providing an efficient and feasible way to treat black and odorous water. The oxygen-releasing performance of slow oxygen-releasing agent and its role in the removal of pollutants are evaluated through experiments on clear water and black odorous water, respectively. It is indicated that the oxygen release rate of slow oxygen-releasing agent is controlled effectively compared with powdered calcium peroxide, and the effect on pH value weakens relatively. After adding 6.08 g of slow oxygen-release agent into 2 L of black odorous water, the highest concentration of dissolved oxygen reaches 5.16 mg·L<sup>-1</sup> and maintains above 2 mg·L<sup>-1</sup> in 19 days, the concentration of COD decreases from 145.99 mg·L<sup>-1</sup> to 28.6 mg·L<sup>-1</sup> and the maximum removal rate of total phosphorus exceeds 95%. It indicates that this slow oxygen-releasing agent can significantly improve the dissolved oxygen state of the overlying water in the black odorous water and promote the removals of COD and total phosphorus.

**Key words:** slow oxygen-releasing compound; dissolved oxygen; black and odorous water; removal

至 2017 年底,全国共排查出 2 100 条黑臭水体,面积达 1 462. 786 km<sup>2</sup>。城市黑臭水体的色度和臭味给群众带来了极差的感官体验,影响到了人们的居住环境及身体健康,同时水体黑臭已经严重影响经济社会持续发展,亟待解决。

当前,人工曝气是黑臭水体治理的常用方式之一,其本质在于提高水体溶解氧,促进微生物对污染物的生物降解作用<sup>[1]</sup>。与之原理相似,投加 CaO<sub>2</sub> 这一类与水反应产生氧气的过氧化物在施工及运营维护方面均表现出更加良好的便利性<sup>[2-4]</sup>,在水污染治理方面具有一定的应用<sup>[5-6]</sup>。在实际应用中, CaO<sub>2</sub> 粉末的释氧速率过快,pH 的变化过于迅速,带来水生生态系统受到冲击等问题,因此,缓释型释氧

材料(Oxygen-Releasing Compounds, ORCs)的制备及应用成为治理黑臭水体的热门课题<sup>[7]</sup>。

谢李等<sup>[8]</sup>通过将过氧化钙与膨润土充分搅拌,再加入水泥、砂混匀,润湿成块,自然风干得到缓释氧材料,释氧周期达到 100 d 以上。Lee 等<sup>[9]</sup>采用海藻酸钠为包埋剂,与铝离子交联得到缓释氧材料,并对受 1,4-二氧己环污染的地下水的治理进行了研究。Wu 等<sup>[10]</sup>将竹生物炭、CaO<sub>2</sub>、聚乙烯醇(PVA)、柠檬酸盐在水中混合均匀,浓缩至球状,从而制备了缓释氧材料,并研究了该材料对微生物去除地下水中苯-甲苯-乙苯-二甲苯(BTEX)的影响,仅 14 h,对甲苯的去除率达到了 99%。

虽然缓释氧材料的制备及研究取得很好的成

收稿日期:2018-03-28;修回日期:2018-10-11

作者简介:黄靖宇(1977-),男,博士,副教授,研究方向为河道治理与水环境领域技术开发,通讯联系人,huangjingyu120120@126.com。

果,但大部分释氧材料制备过程复杂、成本较高,很难进行实际工程运用。所以研制一种低成本、工程应用性强且具有良好释氧效果的缓释氧材料,不仅有利于消除黑臭水体,更有利于改善河道生态环境,提升水体自净能力,保障水生态环境安全。

笔者以过氧化钙为氧源,火山渣为填充材料,聚乙烯醇为包埋剂制备缓释氧材料(简称为 ORC),并在实验室内验证了其可行性,为治理黑臭水体提供了一种高效可行的方式。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料及药品

火山渣(取自吉林省长春市,所用火山渣粒径为 60 目,由原始粒径研磨过筛得到)、过氧化钙(麦克林,AR)、聚乙烯醇(1 750±50)(国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 实验仪器及试剂

SP-721E 型可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司生产;QUANTA FEG 450 扫描电镜,FEI 公司生产;dzs-706 型雷磁多参数分析仪;HH-4 数显恒温水浴锅,金坛西城新瑞仪器厂生产;电子天平 AL204,梅特勒-托利多仪器上海有限公司生产;79-1 磁力加热搅拌器,金坛市江南仪器厂生产。

## 2 实验与分析方法

### 2.1 实验方法

#### 2.1.1 包埋剂的制备

向烧杯中加入 97 mL 加热煮沸的去离子水后,加入 3 g 聚乙烯醇搅拌至溶解,冷却至室温,得到

3%的聚乙烯醇包埋剂溶液,于 4℃ 冰箱保存。

#### 2.1.2 ORC 的制备

在烧杯中加入质量比为 1:1 的  $\text{CaO}_2$  与火山渣混合物,并加入包埋剂至混合物呈湿润状,均匀搅拌后移至模具中压制成型,于 60℃ 鼓风干燥箱中干燥,得到包埋型释氧剂。

#### 2.1.3 ORC 清水实验

反应器直径为 10 cm,高为 15 cm。将 1 L 经过煮沸杀菌放凉的蒸馏水注入反应器,并设搅拌子,用密封塞密闭。向反应器中鼓入氮气,吹脱出水中及反应器中的氧。当  $DO$  降至 0 mg/L 并稳定 0.5 h 后,向反应器内加入 ORC 做实验组。并在另一反应器中加入与 ORC 中等质量的火山渣做对比实验,搅拌转速为 100 r/min,测定溶解氧、pH 的变化情况。

#### 2.1.4 黑臭水体实验

所用底泥和水样取自吉林省长春市新凯河,实验采用直径为 10 cm、高为 15 cm 的反应器,填充入 2 cm 厚的底泥、2 L 水样,并用密封塞密闭,静置 3 d。共设置 4 组反应器,投药情况如表 1 所示。由于取样点为生活污水排污口附近,水质差异较大,各反应器水质情况如表 2 所示。

表 1 黑臭水体实验反应器投药情况

编号	名称	质量/g	说明
反应器 1	空白	0	
反应器 2	包埋型火山渣	1.52	由 3% PVA 包埋 60 目火山渣得到
反应器 3	ORC	3.04	混合 $\text{CaO}_2$ 与火山渣,并通过 3% PVA 包埋得到
反应器 4	ORC	6.08	混合 $\text{CaO}_2$ 与火山渣,并通过 3% PVA 包埋得到

(上接第 164 页)

降低生产成本,又可提高废水的处理效果,是一种具有应用价值的无机-有机复合絮凝剂。

(4) PAC-PAM 可在处理促进剂 CBS 废水时使用,既满足环保的要求,又保证了经济效益

### 参考文献

- [1] 王力友. 橡胶助剂 CBS 废水处理的试验研究[J]. 化学工程师, 2003, 1: 32-34.
- [2] 倪岩, 李玉文. 水处理有机絮凝剂中合成有机高分子絮凝剂的研究与发展[J]. 内蒙古科技与经济, 2011, 13: 94-96.
- [3] 万俐, 赵君凤, 付永胜, 等. 不同絮凝剂对活性污泥特性及除污效能的影响研究[J]. 环境工程, 2017, 35(2): 49-52, 58.
- [4] Wang Yan, Gao Baoyu, Yue Qinyan, et al. The characterization and flocculation efficiency of composite flocculant iron salts-polydimethylallylammonium chloride [J]. Chemical Engineering Journal,

2007, 142(2): 175-181.

- [5] 邓金梅, 罗序燕, 祝婷, 等. 聚丙烯酰胺类复合絮凝剂对金属离子吸附的研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(2): 19-21.
- [6] 吴云, 董玉, 张贤明. 有机-无机絮凝剂复配及对废液压油脱色[J]. 化工进展, 2014, 33(9): 2489-2494.
- [7] 张秀丽, 周凤山, 孙文秀. 聚合氯化铝和聚丙烯酰胺复合絮凝剂处理造纸废水[J]. 工业水处理, 2005, (8): 36-38.
- [8] 林亲铁, 张淑娟, 徐文彬. 无机-有机复合絮凝剂的制备及絮凝性能研究[J]. 环境科学与技术, 2007, (9): 18-20, 116.
- [9] 郑怀礼, 高亚丽, 蔡璐微, 等. 聚合氯化铝絮凝剂研究与发展状况[J]. 无机盐工业, 2015, 47(2): 1-5.
- [10] 倪岩, 李玉文. 水处理有机絮凝剂中合成有机高分子絮凝剂的研究与发展[J]. 内蒙古科技与经济, 2011, (13): 94-96.
- [11] 周春琼, 邓先和, 刘海敏. 无机-有机高分子复合絮凝剂研究与应用[J]. 化工进展, 2004, (12): 1277-1284.
- [12] Khai Em Lee, Tjoon Tow Teng, Norhashimah Morad, et al. Flocculation activity of novel ferric chloride-polyacrylamide ( $\text{FeCl}_3$ -PAM) hybrid polymer[J]. Desalination, 2011, 266(1): 108-113. ■

表2 各反应器水质情况

编号	DO/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	pH	COD/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	氨氮/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	总磷/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
反应器1	0	6.9	174.6	16	5.8
反应器2	0.06	7.02	155.3	17.4	6.4
反应器3	0	7.09	144.5	15.3	5.8
反应器4	0	7	146	26.1	5.9

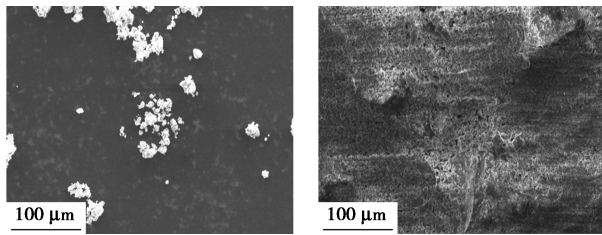
## 2.2 水质分析方法

采用 HJ/T 399—2007《水质化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》测定 COD; 采用 GB 11893—89《钼酸铵分光光度法》测定 TP。

## 3 结果与讨论

### 3.1 材料表征

通过 QUANTA FEG 450 扫描电镜观察得到的  $\text{CaO}_2$  粉末和 ORC 的表面形态及  $\text{CaO}_2$  的分布情况如图 1 所示。



(a) 过氧化钙表面结构 (b) ORC 表面结构

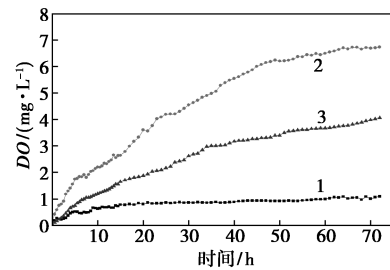
图1 过氧化钙粉末与 ORC 的表面结构扫描电镜图(1 000×)

由图 1 可以看出,过氧化钙粉末呈现出颗粒细小、不规则、突出较多等特征;而 ORC 表面更加紧密、平整。在相同  $\text{CaO}_2$  量的情况下,ORC 中过氧化钙与水的接触面积较小,从而减缓释氧速率,可有效地延长释氧周期。同时,由图 1(b)中可以看出,过氧化钙较好地分散于火山渣表面且保留了一部分孔隙,有利于水向 ORC 内部扩散以及  $\text{O}_2$  向水相的传质与扩散。

### 3.2 ORC 清水实验释氧过程分析

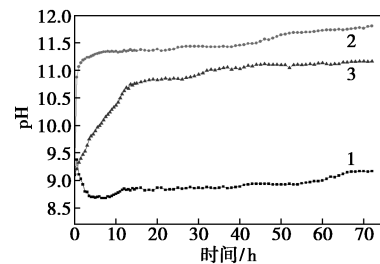
0.76 g ORC、0.38 g 过氧化钙粉末、0.38 g 60 目火山渣在清水中的释氧过程及 pH 变化过程分别如图 2、图 3 所示。

由图 2 可以看出,投加火山渣的反应器在 72 h 内 DO 值呈现缓慢上升的趋势,最终不超过  $1 \text{ mg/L}$ 。火山渣本身不具有释放氧气的作用,溶解氧的上升由火山渣内部吸附的氧气释放以及反应器外氧气的溶解所导致。



1—火山渣;2— $\text{CaO}_2$ ;3—ORC

图2 不同材料在清水中的释氧过程



1—火山渣;2— $\text{CaO}_2$ ;3—ORC

图3 不同材料对清水 pH 的影响

与投加火山渣的反应器不同,2 种释氧剂对 DO 的上升有着显著的效果。与投加  $\text{CaO}_2$  相比,投加 ORC 的反应器内 DO 值始终处于平稳上升的状态,释氧速率得到较好的控制,在实验终期达到  $4.07 \text{ mg/L}$ ,并且仍保持持续上升的趋势。从传质角度分析,PVA 在 ORC 内部形成交联网状结构<sup>[11]</sup>,使水向内扩散与氧气向外扩散受到阻力,减缓了 DO 的升高。从反应平衡的角度分析,由于反应器为密闭状态,在实验中后期,氧气的大量产生导致过氧化钙与水的反应受到抑制,DO 值保持稳定。

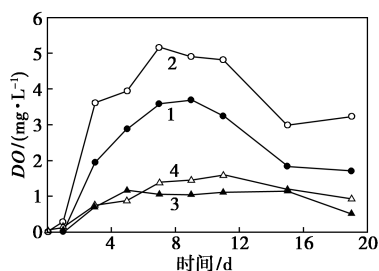
由图 3 可以看出,投加火山渣的反应器在实验期间未引起 pH 的明显变化,72 h 内在  $8.7\sim 9.17$  范围上下波动。投加  $\text{CaO}_2$  的反应器 pH 在 1 h 内从 9.16 迅速上升至 11.07,而投加 ORC 的反应器在前 10 h 内 pH 仅由 9.13 上升至 10.37,随后缓慢上升,且在 11.11 左右轻微波动。由于碱性条件下  $\text{CaO}_2$  在水中具有消毒杀菌的作用,抑制微生物活性,不利于黑臭水体的修复。与  $\text{CaO}_2$  相比,ORC 对水体 pH 的冲击较小,减小了水体过碱对微生物造成的不良影响。

### 3.3 黑臭水体实验

#### 3.3.1 ORC 对黑臭水体溶解氧及 pH 的影响

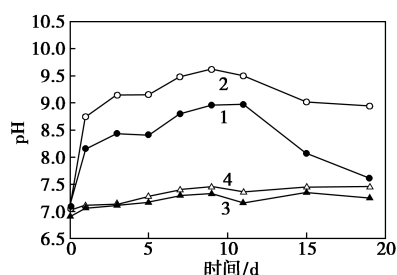
ORC 在黑臭水体的释氧过程受底泥、污染物、好氧微生物的新陈代谢作用等因素的影响<sup>[12-13]</sup>,其 DO 及 pH 的变化情况与清水不同。ORC 及包埋型

火山渣对黑臭水体上覆水的 DO、pH 随时间的变化情况分别如图 4、图 5 所示。



1—3.04 g ORC; 2—6.08 g ORC; 3—空白; 4—火山渣

图 4 黑臭水体实验中 ORC 对 DO 的影响



1—3.04 g ORC; 2—6.08 g ORC; 3—空白; 4—火山渣

图 5 黑臭水体实验中 ORC 对 pH 的影响

由图 4 可以看出,空白组在实验开始 5 d 后,反应器内 DO 达到最大值 1.17 mg/L,于 19 d 降至 0.51 mg/L。投加包埋型火山渣的反应器内,DO 于 11 d 达到峰值 1.6 mg/L,随后逐渐下降,整体上 DO 略高于空白组。

与空白与投加包埋型火山渣的反应器不同,投加 ORC 的反应器内,在实验期间 DO 值大幅度变化。2 组反应器 DO 值分别在第 9 d、第 7 d 达到峰值,分别为 3.69、5.16 mg/L,之后随着 CaO<sub>2</sub> 的消耗、水体还原性物质以及微生物的呼吸作用,DO 值逐渐下降。在第 19 d,投加量为 3.04、6.08 g 的反应器中 DO 值分别降至 1.71、3.23 mg/L,仍接近或高于轻度黑臭的 2 mg/L 的标准。

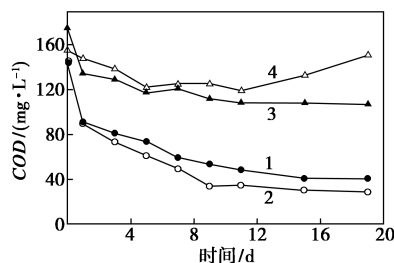
由图 5 可以看出,空白组与投加包埋型火山渣的反应器的 pH 稳定在 6.9~7.5 之间。

而投加 ORC 的反应器的 pH 在 11 d 内上升幅度较大后随时间的增加逐渐下降。2 组反应器 pH 的峰值分别为 8.96、9.27,其变化原因主要为 ORC 中的 CaO<sub>2</sub> 与水发生反应产生的 Ca(OH)<sub>2</sub> 造成了一定碱度<sup>[14]</sup>。11~19 d, pH 逐渐下降至 7.61、8.94。对比图 3 可以看出,黑臭水体中 ORC 造成的 pH 升高量整体小于清水实验,这是由于黑臭底泥中的腐殖酸使得黑臭水体实验中 pH 的升高得到有效抑制。

### 3.3.2 ORC 对黑臭水体中污染物去除率的影响

#### (1) ORC 对黑臭水体中 COD 的影响

COD 是评价水体污染程度的重要指标,黑臭水体实验中 COD 变化趋势如图 6 所示。



1—3.04 g ORC; 2—6.08 g ORC; 3—空白; 4—火山渣

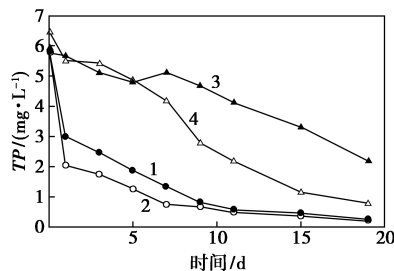
图 6 黑臭水体实验中 ORC 对 COD 的影响

由图 6 可以看出,空白组 COD 在实验期间呈连续下降的趋势,由 174.58 mg/L 降至 106.76 mg/L,而加入包埋型火山渣的反应器内 COD 在第 11 d 降至最低值 119.13 mg/L,随后升高至 150.74 mg/L。原因是包埋剂高分子聚合物 PVA 的存在,修复过程中逐渐溶于水,增加了水中有机质的含量,使 COD 上升<sup>[15]</sup>。

投加 ORC 的反应器内,溶解氧持续上升,充分满足好氧微生物耗氧所需,在其作用下有机物得到有效的去除,COD 下降。在第 1 d,投加 ORC 的反应器内 COD 值分别从 144.48、145.99 mg/L 降至 91.02、89.05 mg/L。由于第 9 d 后 DO 值逐渐下降,微生物好氧修复过程受到抑制。另外,微生物的生存和繁殖不仅需要溶氧,还需要合适的环境因素如温度、pH 等,此时较大投加量的反应器中,pH 达到了 9 以上,此环境不利于微生物对污染物的去除过程,去除速率随之放缓,于第 19 d, COD 降至最低值,分别为 40.43、28.6 mg/L。因此,ORC 对 COD 的去除具有有效的促进作用。

#### (2) 缓释氧剂投加量对黑臭水体中总磷的影响

黑臭水体反应器中加入 ORC 后水体中总磷随时间的变化情况如图 7 所示。



1—3.04 g ORC; 2—6.08 g ORC; 3—空白; 4—火山渣

图 7 黑臭水体中 ORC 对 TP 变化的影响

由图7可以看出,经过19 d空白组与投加包埋型火山渣的反应器内总磷质量浓度由5.76、6.44 mg/L降至2.18、0.79 mg/L。由于火山渣的多孔结构有利于吸附水体中的磷,并沉降到底泥中,从而降低了水体中的总磷质量浓度,投加包埋型火山渣对TP的降幅大于空白组。

实验的第1 d,投加ORC的反应器内TP质量浓度分别迅速从5.81、5.95 mg/L降至2.99、2.043 mg/L。在第9 d降幅逐渐变缓,最终降至0.248 mg/L与0.2 mg/L,去除率达到了95%以上。这是由于加入ORC后钙离子和水体的磷酸根结合成不溶性的盐<sup>[16]</sup>,沉降在底泥表面;由于Fe<sup>2+</sup>与P结合后极易因环境变化而大量释放Fe-P,DO值的升高,使水体中的Fe<sup>2+</sup>被氧化成Fe<sup>3+</sup>,有利于生成稳定的磷环境,减少了磷的释放<sup>[17]</sup>;ORC中的火山渣对总磷具有一定的吸附作用,促进磷的去除;水体偏碱,有利于磷的稳定。

#### 4 结论

(1)相比CaO<sub>2</sub>粉末,以火山渣为填充剂,聚乙烯醇为包埋剂制备的ORC起到了很好的缓释作用。在黑臭水体实验中,溶解氧水平得到有效的提高,且pH上升幅度较小。

(2)ORC的投加能有效地降低上覆水COD浓度。投加火山渣的实验组中COD去除率低于空白组,包埋剂PVA使得水体有机物含量增大。与空白组相比,投加ORC的各实验组中COD降幅较大,在实验前9 d迅速下降,随后逐渐放缓,于19 d达到最大去除率。

(3)ORC的投加促进了总磷的去除,最高去除率达到95%以上,同时作为填充剂的火山渣对总磷的去除也具有积极的作用。

#### 参考文献

- [1] Jih Ming Chyan, Yu Xian Jhu, I Ming Chen, *et al.* Improvement of nitrogen removal by external aeration and intermittent circulation in a subsurface flow constructed wetland of landscape garden ponds [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 104 (Part B): 587-597.
- [2] Wang Hefei, Zhao Yongsheng, Li Tianyi, *et al.* Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A kinetics study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 450-457.
- [3] Romero A, Santos A, Vicente F. In situ oxidation remediation technologies: Kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170 (2-3): 627-632.
- [4] Koeningberg S S, Sandefur C A. The use of oxygen release compound for the accelerated bioremediation of aerobically degradable contaminants: The advent of time-release electron acceptors [J]. *Remediation Journal*, 2008, 10 (1): 3-29.
- [5] 张启超, 杨鑫, 孙淑云, 等. 过氧化钙在处理厌氧底泥中的应用初探 [J]. *湖泊科学*, 2015, (6): 1087-1092.
- [6] 王熙, 孙飞云, 董文艺. 用过氧化钙控制城市河道底泥臭味物质及氮磷释放试验研究 [J]. *水利水电技术*, 2012, 43 (8): 66-69.
- [7] Lu Shuguang, Zhang Xiang, Xue Yunfei. Application of calcium peroxide in water and soil treatment: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 337: 163-177.
- [8] 谢李, 刘菲, 刘玉龙. 释氧渗透反应格栅填料的改进研究 [J]. *环境科学与技术*, 2010, (2): 44-48.
- [9] Chung-Seop Lee, Thao Le Thanh, Eun-Ju Kim, *et al.* Fabrication of novel oxygen-releasing alginate beads as an efficient oxygen carrier for the enhancement of aerobic bioremediation of 1,4-dioxane contaminated groundwater [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 59-65.
- [10] Wu Chih-Hung, Chang Shih-Hsien, Lin Chi-Wen. Improvement of oxygen release from calcium peroxide-polyvinyl alcohol beads by adding low-cost bamboo biochar and its application in bioremediation [J]. *Clean-Soil Air Water*, 2015, 43 (2): 287-295.
- [11] Zhang F, Wu J, Kang D. Development of a complex hydrogel of hyaluronan and PVA embedded with silver nanoparticles and its facile studies on *Escherichia coli* [J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2013, 24 (12): 1410-1425.
- [12] Zhang L, Shen Q, Hu H. Impacts of *Corbicula fluminea* on oxygen uptake and nutrient fluxes across the sediment water interface [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, 220 (1-4): 399-411.
- [13] Matzinger A, Muller B, Niederhauser P, *et al.* Hypolimnetic oxygen consumption by sediment-based reduced substances in former eutrophic lakes [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55 (5): 2073-2084.
- [14] 刘涉江, 姜斌, 李鑫钢, 等. 过氧化钙释氧过程中碱度调控方法的研究 [J]. *中国给水排水*, 2009, (11): 79-82.
- [15] Rongrong L, Xujie L, Qing T. The performance evaluation of hybrid anaerobic baffled reactor for treatment of PVA-containing desizing wastewater [J]. *Desalination*, 2011, 271 (1): 287-294.
- [16] Madsen Hel, Christensson F, Polyak Le, *et al.* Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1995, 152: 191-202.
- [17] 王英秀. 缓释氧材料制备与抑制底泥磷释放研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2012. ■