

结晶法在废水磷资源回收中的应用研究进展

高 凯¹, 周 骏², 霍宏宇^{3*}

(1. 青岛首创瑞海水务有限公司, 山东 青岛 266031; 2. 青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042; 3. 青岛市麦岛污水处理厂, 山东 青岛 266071)

摘要:系统综述了蓝铁矿、HAP 和 MAP 主流结晶法的研究进展,重点分析了其反应原理、关键影响因素、适用废水类型及应用效果。蓝铁矿结晶法适配厌氧体系,通过微生物-矿物协同作用可实现 75%~85% 的磷回收率;HAP 结晶法耐高 COD 与复杂杂质干扰,借助固废基钙源可实现“以废治废”,磷回收率通常在 85% 以上;MAP 结晶法可同步回收氮磷,鸟粪石产物作为缓释肥具有较高农用价值,磷回收率可达 85%~95%。通过对比 3 类结晶技术的适配场景与技术特性,指出其在成本控制、规模化适配以及产物市场化等方面仍面临共性挑战,未来在低成本资源化、智能调控以及产物高值化与安全性等方面需加强研究,以期结晶法磷回收技术的低碳、高质发展提供理论参考。

关键词:含磷废水;磷回收;蓝铁矿;羟基磷灰石;鸟粪石

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)08-0050-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.010

Research progress on the application of crystallization method in phosphorus recovery from wastewater

GAO Kai¹, ZHOU Jun², HUO Hong-yu^{3*}

(1. Qingdao Capital Ruihai Water Co., Ltd., Qingdao 266031, China; 2. College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 3. Qingdao Maidao Wastewater Treatment Plant, Qingdao 266071, China)

Abstract: A systematic review was conducted on the research progress of mainstream crystallization methods for vivianite, HAP, and MAP, with a focus on analyzing their reaction principles, key influencing factors, applicable wastewater types, and application effects. The vivianite crystallization method is adapted to anaerobic systems and can achieve a phosphorus recovery rate of 75%–85% through microbe-mineral synergy. The HAP crystallization method is resistant to high COD and complex impurities interference, and can achieve “waste treatment by waste” with the help of solid waste-based calcium sources. The phosphorus recovery rate is usually above 85%. The MAP crystallization method can simultaneously recover nitrogen and phosphorus, and the struvite products have high agricultural value as slow-release fertilizers, with a phosphorus recovery rate of 85%~95%. By comparing the adaptation scenarios and technical characteristics of three types of crystallization technologies, it is pointed out that they still face common challenges in cost control, scale adaptation, and product marketization. In the future, research needs to be strengthened in low-cost resource utilization, intelligent regulation, and high-value and safety products, in order to provide theoretical reference for the low-carbon and high-quality development of phosphorus recovery technology based on crystallization based.

Key words: phosphorus-containing wastewater; phosphorus recovery; vivianite; hydroxyapatite; struvite

磷是支撑农业生产与工业制造的关键元素,主要来自于磷矿开采,属于不可再生资源,但全球磷矿资源储量有限,预计未来几十年将面临枯竭风险。市政污水、工业废水(如磷石膏渗滤液)、农业废水(如养猪沼液)以及市政污泥消化液等众多污/废水源中均含有丰富的磷资源,若直接排放不仅造成资源浪费,还会导致水体富营养化等环境问题。因

此,从废水及其衍生废物(如污泥)中高效回收磷资源成为破解“磷危机”与“水污染”双重挑战的重要途径。

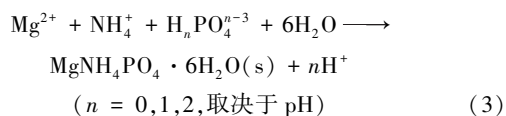
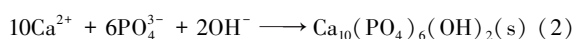
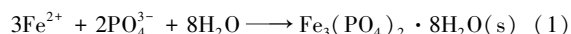
在众多磷回收技术中,结晶法因回收效率高、产物纯度高以及产物可资源化利用等优势,受到广泛关注。结晶法回收磷的基本原理是通过调控含磷废水体系的 pH、离子摩尔比、反应温度等参数,使废水

收稿日期:2025-10-16;修回日期:2026-06-07

基金项目:山东省重点研发计划项目(2017GSF16108)

作者简介:高凯(1985-),男,本科,高级工程师,研究方向为污水处理, gk19852025@163.com;霍宏宇(1976-),男,本科,高级工程师,研究方向为污水处理,通讯联系人, huohy@126.com。

中的磷酸根离子与内源或外加金属离子(如 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)形成稳定的晶体沉淀,从而实现磷的分离与富集^[1]。目前已形成以蓝铁矿(vivianite)、羟基磷灰石(hydroxyapatite, HAP)以及鸟粪石(struvite)(即磷酸镁铵, MAP)为代表的 3 类结晶技术体系,分别适用于不同类型废水场景^[2]。蓝铁矿、HAP 和 MAP 结晶法在废水磷回收体系中的主要反应分别如式(1)~(3)所示:



本文中系统梳理了蓝铁矿、HAP 和 MAP 3 类结晶法的技术原理、研究进展与应用现状,对比其技术特性与适用场景,分析当前面临的关键挑战,并展望未来研究方向,以期为推动结晶法在废水磷资源回收中的低碳、高质发展提供理论参考。

1 主要结晶法在废水磷回收中的应用进展

1.1 蓝铁矿结晶法

蓝铁矿 $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 结晶法主要适用于厌氧环境下的磷回收,尤其在污泥厌氧消化液中表现出良好的应用前景。该方法的核心在于 Fe^{2+} 的供给及其与 PO_4^{3-} 在还原条件下的结晶过程,技术发展历经热力学基础探索、预处理优化、微生物-矿物协同强化 3 个阶段。

早期研究聚焦蓝铁矿形成的热力学规律与关键参数调控。Liu 等^[3]通过多温度梯度(25~55℃)实验,精准测定蓝铁矿的溶度积(pK_{sp})为 39.8~40.7,修正了此前文献中 29.9~36.0 的离散数据,为工艺设计提供了可靠的热力学依据。通过连续流实验证实,pH 是蓝铁矿结晶效率的核心影响因子:当 pH=7 时,磷去除率可达 87%;pH<6 时,过饱和指数(SI)不足 4,导致晶体成核困难;pH>8 时, Fe^{2+} 易生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 竞争沉淀,显著抑制蓝铁矿生成。此外,Fe/P 摩尔比控制在 1.5~1.6、投加石英颗粒(74~420 μm)可促进晶体生长,使粒径从 5.81 μm 增至 12.3 μm,有效改善固液分离性能。

预处理技术的优化是提升磷释放效率的关键。康素琴^[4]以市政污泥为研究对象,提出“EDTA+热水解+厌氧消化”联合预处理工艺:EDTA 作为金属络合剂,可优先与污泥中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 结合,其次为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,破坏胞外聚合物(EPS)与金属离子的架

桥结构;再经 75℃ 热水解 90 min,污泥中 PO_4^{3-} 释放量较单纯热水解提升 36%,总磷释放量达 60.18 mg/L。后续厌氧消化过程中,异化金属还原菌(DMRB)可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,为蓝铁矿结晶提供充足底物,最终产物为规则花状蓝铁矿,Fe/P 摩尔比 1.52(接近理论值 1.5),纯度达 76.4%。

微生物-矿物协同强化是近年的研究热点。天津大学李楠团队^[5-6]研究发现,纳米磁铁矿可通过双重机制提升污水中磷资源的蓝铁矿结晶效能:一方面,其卓越的导电性可构建连贯的电子传递网络,使 *Geobacter* 属功能菌丰度从 23% 提升至 54%;另一方面,纳米磁铁矿可促进 DMRB 分泌 EPS,电子交换容量提高 139%,最终磷回收率提升 37%。隋青宏^[7]开发“生物硫氧化-还原+蓝铁矿结晶”耦合工艺,利用硫氧化菌产生的还原态硫促进 Fe^{3+} 还原, Fe^{2+} 生成量提升 40%,同时抑制 SO_4^{2-} 与 Fe^{2+} 结合生成黄铁矿,蓝铁矿结晶回收率提高至 85%,为高硫废水的磷回收提供了新思路。

目前,蓝铁矿法在回收污泥厌氧消化液中磷资源化的应用中取得了较好效果,磷回收率稳定在 75%~85%,但在高硫化物废水处理中仍面临 FeS 竞争沉淀的瓶颈,需通过预处理脱硫或功能微生物群落调控进一步优化。

1.2 HAP 结晶法

羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 结晶法以钙盐为沉淀剂,具有磷浓度要求低、产物化学稳定性高、耐高 COD 与复杂杂质干扰的特点,特别适用于像玉米淀粉废水、磷石膏渗滤液等复杂工业废水的处理,技术发展围绕“预处理除杂-结晶参数优化-反应器与钙源创新”展开。

预处理除杂需针对性去除干扰物质。周玉蓉等^[8]针对玉米淀粉废水(COD 5 000~30 000 mg/L、TP 50~200 mg/L),采用石灰软化预处理工艺:投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 pH 至 10 以上,不仅可使 SS 去除率达 95%、COD 降低 50%,还能后续结晶提供充足钙源,简化工艺流程。文明烜^[9]针对磷石膏渗滤液(含 F^- 150~200 mg/L),提出“树脂除杂-分步沉淀”工艺:先通过阴离子交换树脂去除 F^- (去除率 92%),避免 F^- 与 Ca^{2+} 结合生成 CaF_2 杂质;再进行 HAP 结晶,最终产物中 P_2O_5 含量达 38%,符合《缓释肥料》(GB/T 23349—2020)标准。

结晶参数的精准调控是保障产物纯度的核心。李红艳等^[10]通过单因素实验发现,HAP 结晶的最佳 pH 范围为 8~10;pH<8 时, PO_4^{3-} 以 H_2PO_4^- 为主,

与 Ca^{2+} 结合能力弱; $\text{pH} > 10$ 时, Ca^{2+} 易生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀, 导致 HAP 纯度下降。Ca/P 摩尔比控制在 1.33~1.67 范围内 HAP 结晶效果最佳。周玉蓉等^[8]在玉米淀粉废水处理中采用 $\text{Ca}/\text{P} = 1.5$, HAP 结晶率达 92%, 运行成本仅 5~8 元/t 水, 显著低于传统化学除磷工艺成本(10~20 元/t 水)。朱佳明等^[11]通过建立“动力学-热力学”双模型探究了影响 HAP 结晶法回收养猪废水中磷的因素, 发现温度升高(25~45℃)可加快 HAP 晶体生长速率, 使晶体粒径从 2 μm 增至 5 μm , 沉淀分离效率提升 30%。

反应器设计与固废钙源开发推动 HAP 结晶技术升级。Dai 等^[12]针对传统单反应器中 HAP 微晶难沉降的问题, 开发了 3 级串联空气搅拌反应器; 通过逐级降低曝气速率(300→200→150 L/h), 分散过饱和度, 避免均相成核, 使微晶比例从 21.59% 降至 3.11%, 磷回收率提升至 95.82%。HAP 结晶法回收废水中磷资源的产业中固废基钙源的应用实现了“以废治废”。湖北大学李海波团队^[13]利用磷石膏(湿法磷酸副产物, 含 95% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)作为钙源, 通过硫循环细菌调控硫酸盐转化, 破解高硫酸盐抑制难题, 投加 0.1 g 磷石膏即可实现造纸废水 95% 的磷回收率, 产物 HAP 可回用于磷酸生产, 构建了磷资源闭路循环。贺玥澄^[14]以废弃泡沫砗为钙源, 通过酸浸预处理释放 Ca^{2+} (浸出率 75%), 以替代传统 CaCl_2 用于 HAP 结晶法回收养猪废水中的磷资源, 药剂成本降低超 40%。

目前, HAP 法已成功应用于复杂工业废水处理, 磷回收率稳定在 85% 以上, 但在高钙水体中易发生 CaCO_3 共沉淀, 需将 pH 严格控制在 9.0 以下, 或通过投加络合剂(如柠檬酸钠)抑制 CaCO_3 生成, 保障结晶产物纯度。

1.3 MAP 结晶法

鸟粪石($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)结晶法可同步回收废水中的磷、氮, 产物磷酸铵镁作为优质缓释肥具有显著农用价值, 是养猪沼液、污泥消化上清液等高氮磷废水处理的优选技术, 已从实验室研究逐步迈向工程化应用。

构晶离子浓度比与 pH 是 MAP 结晶过程中的核心调控参数。理论上, $\text{Mg}:\text{N}:\text{P} = 1:1:1$ 时 MAP 结晶效率最高, 但实际应用中需过量投加 Mg^{2+} 以补偿损耗。张友德等^[15]以养猪沼液($\text{TP} 50.16 \text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_4^+-\text{N} 650.81 \text{ mg/L}$)为磷回收对象, 发现 $\text{Mg}:\text{N}:\text{P} = 1.2:1:1$ 时, 磷回收率达 93%, NH_4^+-N 去除率达

88%, 且过量 Mg^{2+} 可抑制 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 结合生成磷酸钙杂质。反应体系 pH 控制在 8.5~9.5 为宜; $\text{pH} < 9$ 时, NH_4^+ 易以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形式存在, PO_4^{3-} 占比低, 结晶不完全; $\text{pH} > 10$ 时, Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 降低有效构晶离子浓度。孙采蕊^[16]采用 MAP 结晶法处理模拟电镀废水中的氮磷($\text{TP} 10 \text{ mmol/L}$ 、含 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等重金属离子), 发现 pH 在 9~10 条件下, MAP 结晶磷回收率最高超 90%, 重金属离子的存在会与 Mg^{2+} 竞争 PO_4^{3-} , 通过表面富集和含金属非晶相沉淀物的形式附着于 MAP 晶体表面, 降低 MAP 晶体的纯度。

电化学技术与低成本镁源开发可推动 MAP 结晶效能提升。陈倩等^[17]开发电化学 MAP 结晶磷回收反应器, 以镁板为阳极, 通过调控电流密度控制 Mg^{2+} 释放速率; 当电流密度为 2.14 mA/cm^2 、 pH 为 9.5 时, Mg^{2+} 释放量与 PO_4^{3-} 需求精准匹配, 磷回收率最佳可达 99.79%, 较化学投加 MgCl_2 的药剂成本更低。吴兴隆等^[18]进一步验证, 电流密度过高时, 不仅会加速阳极镁板的腐蚀, 影响 Mg^{2+} 的释放, 而且会导致废水中的 NH_4^+-N 被电解成 NH_3 , 最终形成非鸟粪石类的镁磷化合物, 影响 MAP 结晶纯度。为了高效促进废水磷回收反应中 MAP 结晶的形成, 通常需外加充足的 Mg^{2+} 源, 其中 MgCl_2 是最常用的来源^[19], 但其采购/使用成本较高, 难以规模化应用。当今循环经济、清洁生产背景下, 镁源替代无疑成为 MAP 结晶技术成本控制的关键。在一些可持续镁源替代来源的探索中, 盐卤(海水或盐湖水生产 NaCl 产生的副产品, 富含 Mg^{2+})、废弃菱镁矿粉尘以及海水、卤水等均具有较好的应用前景^[20]。

MAP 结晶反应器创新加速工程化落地。吴健等^[21]采用 MAP 结晶成粒中试流化床反应器($2 \text{ m}^3/\text{d}$)处理污泥脱水液, 通过投加 MAP 晶种(平均粒径 $220 \pm 30 \mu\text{m}$)与优化水力条件, 获得平均粒径 0.74 mm、纯度 98.23% 的 MAP 结晶产品, 磷回收率达 85%。日本岛根县污水处理厂采用流化床技术处理高浓度污泥消化液($\text{TP} 100 \sim 110 \text{ mg/L}$), MAP 晶体回收量 500~550 kg/d, 磷去除率稳定在 90% 以上^[22]。

目前, MAP 结晶法可实现废水中氮、磷的同步回收, 磷回收率可达 85%~95%。主要瓶颈是对低氮、磷含量废水处理的经济效益不足, 且当废水中 Ca^{2+} 浓度过大时, 易形成磷酸钙杂质相, 需通过预处理除钙(如投加 Na_2CO_3)或高选择性 MAP 晶种进行工艺调控改善。

2 不同结晶法的技术特性与适用场景对比

目前在含磷废水磷资源回收研究中,3 类主流

结晶法基于各自的反应机理与结晶产物特性,基本形成了较为明确的应用定位,其核心技术参数与适用场景对比情况如表 1 所示。

表 1 3 类结晶法磷回收技术特性对比

对比维度	蓝铁矿结晶法	HAP 结晶法	MAP 结晶法
核心离子	Fe^{2+} 、 PO_4^{3-}	Ca^{2+} 、 PO_4^{3-}	Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-}
最佳 pH	6.0~7.0	8.0~10.0	8.5~9.5
适配废水类型	污泥消化液、含 Fe^{2+} 废水等	高 COD 工业废水、磷石膏渗滤液等	养殖废水、高氮磷废水等
磷回收率	75%~85%	>85%	85%~95%
产物应用	铁磷复合肥、电池材料	缓释肥、建材添加剂	优质缓释肥
主要成本项	铁源、预处理药剂	钙源、曝气能耗	镁源、pH 调节剂

从技术适配性看,蓝铁矿法适合污泥厌氧处理系统的磷回收,可与现有厌氧工艺实现较好衔接,无需额外构建有氧环境。HAP 法凭借耐污染优势,成为高 COD、多杂质工业废水(如玉米淀粉废水、磷石膏渗滤液等)的首选。MAP 法则在高氮磷废水处理中展现独特价值,氮磷同步回收可最大化资源效益,尤其适合富氮、磷基质的畜禽养殖废水^[8,20]。

3 存在的问题与展望

尽管蓝铁矿、HAP 和 MAP 3 类结晶技术已取得显著的研究进展,但在实验室走向规模化应用的过程中仍面临诸多挑战。

3.1 成本控制难题

存在的问题:废水磷回收应用中化学药剂消耗通常占运行成本的 60% 以上,MAP 法的镁源(如 MgCl_2)、HAP 法的高纯度钙盐均为主要成本项,蓝铁矿法虽铁源廉价,但高浓度 Fe^{2+} 投加会导致污泥量增加,后续处置成本上升^[7,23]。

未来的研究:可加强低成本资源化路径优化相关研究。一方面,可推动固废基药剂开发,利用磷石膏、钢渣、废弃泡沫砼等固废定向释放 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} ,替代蓝铁矿、HAP 结晶过程对传统化学药剂的依赖;利用海水、卤水资源化提供 MAP 结晶所需 Mg^{2+} ,进一步降低药剂成本^[14,20]。另一方面,可发展多技术耦合工艺,如石佳田^[24]开发侧流强化生物除磷(EBPR)-MAP 结晶耦合工艺,EBPR 系统聚磷菌定向释放 PO_4^{3-} ,侧流反应器直接结晶,磷回收率达 90%,还减少了传统化学药剂的使用量;Wu 等^[25]在污泥厌氧消化液磷资源结晶回收研究中发现,采用磁性生物炭吸附耦合蓝铁矿结晶工艺比单纯蓝铁矿结晶工艺获得的磷回收率更高,且生成的蓝铁矿晶

体更大,结晶产物更易从污泥中分离。

3.2 规模化适配不足

存在的问题:多数研究停留在实验室批次实验,中试及以上规模数据匮乏。如双污泥-诱导结晶磷回收工艺($\text{A}_2\text{N-IC}$)在耦合强化废水生物除磷与诱导结晶磷回收的实验研究中能够达到超 90% 的磷回收率,而中试系统稳定运行时的平均磷回收率仅 65%,实际废水中磷形态波动、废水及药剂中杂质成分以及反应器扩大后导致的混合不均等均是规模化适配不足的影响因素^[26]。

未来的研究可加强结晶过程强化与智能化调控相关研究。一方面可通过籽晶技术(seed crystal technology)强化结晶过程,如通过基于针状纳米羟基磷灰石(ANHD)晶种增强的微孔阴极设计,可以开发创新性的电化学磷回收系统,相较于传统的电化学介导沉淀(EMP)工艺能够提升磷的回收率,且 ANHD 晶种能够强化诱导结晶生成更高纯度的 HAP。另一方面,可引入人工智能(AI)与高精度在线监测技术,如佟颖等^[27]采用机器学习(ML)建模与实验验证相结合的方法,预测了废水中 MAP 结晶的最佳条件,且预测精度较高($R^2=0.89\sim0.93$);Li 等^[28]从结晶动力学视角解析了废水磷回收过程中控制 HAP 均相结晶的关键因素,发现像 pH、Ca/P 比、反应温度等因素均是影响 HAP 能否均相结晶的关键参数,故若能实现关键调控参数的精准在线监测及调控,将对助力废水磷回收效率的提高以及结晶产物质量的提升具有显著正向意义。

3.3 结晶产物安全性与市场化障碍

存在的问题:复杂废水(如磷石膏渗滤液、养殖废水等)中重金属(Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等)、全氟/多氟烷基物质(PFAS)、病原体以及抗生素等共存污染物可能赋存于磷结晶产物中。例如,MAP 结晶法在废/污水

磷回收研究中,生成的鸟粪石通常可以达到较优的纯度(>85%),但在作为农用磷肥使用过程中可能赋存的重金属等有害污染物的环境/生态安全性缺乏相应的评估标准体系,这也是其相较商业磷肥市场化竞争力不足(即产物高值化不足)的原因之一^[29]。

未来的研究:可加强对产物高值化与安全利用评估相关研究。一方面,可开发多级纯化工艺提升产物纯度;如 Liu 等^[30]提出并验证了一种基于热力学模型的反应结晶工艺,成功从污泥焚烧灰的酸浸液中回收高纯度磷,获得的目标晶体产物中杂质含量仅为质量分数 0.021%,结晶步骤磷回收率达 85%,进一步煅烧后的产物(CaHPO_4)能够满足工业级磷化学品的使用要求。另一方面,可探究建立基于应用场景的产物安全性评价体系,如明确磷回收结晶产物农用中重金属(Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等)、电池用杂质元素(K^+ 、 Na^+ 等)及其他有害物质(如抗生素、PFAS等)限值标准,以最小化结晶产物使用过程中的环境/生态安全风险^[2,9,20]。

4 结论

结晶法在废水磷资源回收中已形成蓝铁矿、HAP、MAP 3 大特色技术体系:蓝铁矿法依托 EDTA 预处理与微生物-矿物协同,适配污水/污泥厌氧系统,磷回收率 75%~85%;HAP 法通过石灰软化与固废钙源开发,可有效破解复杂工业废水处理难题,磷回收率可稳定在 85%以上;MAP 法借助电化学强化与反应器创新,能够实现氮磷同步回收与工程化应用,磷回收率可达 85%~95%。当前结晶法磷回收仍面临成本控制、规模化适配、产物价值与安全等挑战,通过耦合工艺开发提升富集效率,智能调控保障运行稳定,固废资源化与产物高值化提升经济效益等是未来研究的方向。此外,随着材料科学、微生物技术以及人工智能技术的深度融合,结晶法回收磷资源有望在“双碳”目标与资源安全战略下实现跨越式发展,为全球磷资源可持续利用提供关键技术支撑。

参考文献

- [1] Nadagouda M N, Varshney G, Varshney V, *et al.* Recent advances in technologies for phosphate removal and recovery: A review[J]. ACS Environmental Au, 2024, 4(6): 271–291.
- [2] Zhang C, Guisasaola A, Baeza J A. A review on the integration of mainstream P-recovery strategies with enhanced biological phosphorus removal[J]. Water Research, 2022, 212: 118102.
- [3] Liu J, Cheng X, Qi X, *et al.* Recovery of phosphate from aqueous solutions via vivianite crystallization: Thermodynamics and influence of pH[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349: 37–46.
- [4] 康素琴. EDTA 强化剩余污泥预处理释磷及蓝铁矿法磷回收研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2023.
- [5] Chang J, Liang D, Gao Y, *et al.* Nano-magnetite enhances dissimilated iron reduction to vivianite from sewage by structuring an enormous and compact electron transfer network[J]. Water Research, 2025, 268: 122583.
- [6] Liang D, Chang J, Wu Y, *et al.* The screening of iron oxides for long-term transformation into vivianite to recover phosphorus from sewage[J]. Water Research, 2024, 265: 122250.
- [7] 隋青宏. 生物硫氧化/硫还原联合蓝铁矿结晶回收厌氧消化污泥中磷的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2023.
- [8] 周玉蓉, 李红艳, 刘鹤, 等. HAP 结晶法实现废水中磷的去除和资源回收的效能分析[J]. 当代化工研究, 2024, (19): 15–17.
- [9] 文明炬. 磷石膏渗滤液树脂除杂-分步沉淀回收磷、氟资源的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2024.
- [10] 李红艳, 周玉蓉, 马莉, 等. 影响 HAP 结晶法磷回收的因素试验研究[J]. 吉林水利, 2025, (9): 37–44.
- [11] 朱佳明, 贺玥澄, 龙定彪, 等. 双模型下基于废弃泡沫砵的 HAP 结晶法回收养猪废水中磷的影响因素分析[J]. 环境工程, 2023, 41(8): 1–7, 17.
- [12] Dai H, Lu X, Peng Y, *et al.* An efficient approach for phosphorus recovery from wastewater using series-coupled air-agitated crystallization reactors[J]. Chemosphere, 2016, 165: 211–220.
- [13] Cheng Y, Li H, He W, *et al.* Novel strategy for recovering phosphorus from sulfate-rich wastewater combined with phosphogypsum recycling[J]. Bioresource Technology, 2025: 132861.
- [14] 贺玥澄. 废弃泡沫砵的 HAP 结晶法回收处理养猪废水中磷的影响机制及应用探究[D]. 成都: 成都理工大学, 2023.
- [15] 张友德, 许玲, 章蕾, 等. 磷酸铵镁法回收养猪沼液中氮磷的影响因素研究[J]. 工业用水与废水, 2023, 54(4): 35–39.
- [16] 孙采蕊. 鸟粪石结晶法去除模拟电镀废水中氮磷的影响因素研究[D]. 东莞: 东莞理工学院, 2023.
- [17] 陈倩, 王芳. 电化学鸟粪石沉淀法对磷回收过程的影响因素[J]. 净水技术, 2024, 43(11): 99–107.
- [18] 吴兴隆, 金锦铭, 陈力, 等. 鸟粪石电解反应器中电流密度对镁阳极释放镁离子的影响机制—模拟养猪废水处理案例[J]. 净水技术, 2025, 44(5): 86–97, 158.
- [19] Chavan R, Mutnuri S. Demonstration of pilot-scale integrative treatment of nitrogenous industrial effluent for struvite and algal biomass production[J]. Journal of Applied Phycology, 2020, 32(2): 1215–1229.
- [20] Yan Y, Kallikazarou N I, Nisiforou O, *et al.* Phosphorus recovery through struvite crystallization from real wastewater: Bridging gaps from lab to market[J]. Bioresource Technology, 2025, 427: 132408.
- [21] 吴健, 平倩, 李咏梅. 鸟粪石结晶成粒技术回收污泥液中磷的中试研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 941–947.
- [22] Ueno Y, Fujii M. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant[J]. Environmental Technology, 2001, 22(11): 1373–1381.

- [15] Liu C, Yu L, Zhao Y, *et al.* Recent advances in metal-organic frameworks for adsorption of common aromatic pollutants [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185: 342.
- [16] Abuzeyad O, El-Khawaga A, Tantawy H, *et al.* Merits photocatalytic activity of rGO/zinc copper ferrite magnetic nanocatalyst for photodegradation of methylene blue (MB) dye [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2025, 20: 2.
- [17] Zhao W, Yang B. Fabrication of magnetic MnFe_2O_4 @HL composites with an in situ Fenton-like reaction for enhancing tetracycline degradation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 658: 997–1008.
- [18] Roostaei S, Ahmadi-Kashani M, Turki H, *et al.* Carbohydrate-assisted eco-friendly synthesis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoCo}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ magnetic photocatalyst for efficient dye degradation [J]. *Solar Energy*, 2026, 304: 114216.
- [19] Song C, Liu Y, Ding G, *et al.* Synergistic adsorption-photocatalysis based on magnetic metal-organic framework nanoplateforms for organic pollutant removal [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 12 (5): 18930–18939.
- [20] Rushdi, Hardian R, Rusidi R, *et al.* Microplastic and organic pollutant removal using imine-functionalized mesoporous magnetic silica nanoparticles enhanced by machine learning [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2025, 510: 161595.
- [21] Sun Y, Dai Y, Zhu X, *et al.* A nanocomposite prepared from bifunctionalized ionic liquid, chitosan, graphene oxide and magnetic nanoparticles for aptamer-based assay of tetracycline by chemiluminescence [J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187: 63.
- [22] Sabouri Z, Sabouri M, Moghaddas S, *et al.* Design and preparation of amino-functionalized core-shell magnetic nanoparticles for photocatalytic application and investigation of cytotoxicity effects [J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2023, 21: 93–105.
- [23] Vinothkannan M, Karthikeyan C, Gnana Kumar G, *et al.* One-Pot green synthesis of reduced graphene oxide (RGO)/ Fe_3O_4 nanocomposites and its catalytic activity toward methylene blue dye degradation [J]. *Spectrochim. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 136: 256–264.
- [24] Tan Q, Zhang W, Liu T, *et al.* Magnetically induced construction of core-shell architecture Fe_3O_4 @ TiO_2 -Co nanocomposites for effective photocatalytic degradation of tetracycline [J]. *New Journal of Chemistry (RSC)*, 2023, 47: 15951–15962.
- [25] Qu Y, Qin L, Liu X, *et al.* Magnetic Fe_3O_4 /ZIF-8 composite as an effective and recyclable adsorbent for phenol adsorption from wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 294: 121169.
- [26] Ciarlantini C, Romano S, Amici G, *et al.* Synthesis and characterization of magnetic molecularly imprinted polymer sorbents (Fe_3O_4 @MIPs) for removal of tetrabromobisphenol A [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2025, 26 (16): 7686.
- [27] Wang J, Zhang Q, Liu J, *et al.* Preparation and excellent adsorption of water pollution dyes over magnetic Fe_3O_4 /C nanoparticles with hollow grape cluster morphology [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, 22: 196.
- [28] Wang X, Li H, Song Y, *et al.* Sn-MOF and Sn-MOF@ Fe_3O_4 composites for highly efficient photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. *Polyhedron*, 2024, 255: 117130.
- [29] Mazarji M, Minkina T, Sushkova S, *et al.* Effect of nanomaterials on remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 284: 112023. ■

(上接第 54 页)

- [23] Zhang Y, Qin J, Chen Z, *et al.* Efficient removal and recovery of phosphorus from industrial wastewater in the form of vivianite [J]. *Environmental Research*, 2023, 228: 115848.
- [24] 石佳田. 侧流强化生物除磷与磷回收耦合工艺性能优化研究 [D]. 西安: 西安理工大学, 2024.
- [25] Wu Z, Zheng Q, Zhang Y, *et al.* Phosphorus recovery from waste-activated sludge through vivianite crystallization enhanced by magnetic biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 392: 136294.
- [26] 李想. 诱导羟基磷酸钙结晶磷回收过程及产物质量控制研究 [D]. 南京: 东南大学, 2023.
- [27] 佟颖, 蒋绍坚, 康冰艳, 等. 废水中鸟粪石回收的机器学习预测和优化 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37 (6): 79–88.
- [28] Li X, Hu X, Shen S, *et al.* Unravelling key factors controlling homogeneous crystallization during phosphorus recovery: From the perspective of crystallization kinetics [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2025, 490: 144782.
- [29] 王向阳. 剩余污泥焚烧灰分与盐卤协同资源化研究 [D]. 北京: 北京建筑大学, 2024.
- [30] Liu Y, Qu H. Design and optimization of a reactive crystallization process for high purity phosphorus recovery from sewage sludge ash [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4 (2): 2155–2162. ■

(上接第 59 页)

- [29] Abasaeed A E, Ibrahim A A, Fakeeha A H, *et al.* Ni-Co bimetallic catalysts supported on mixed oxides (Sc-Ce-Zr) for enhanced methane dry reforming [J]. *ChemistryOpen*, 2024, 13 (12): e202400086.
- [30] Küchen G, Olszok V, Kreitz B, *et al.* Spray-dried Ni-Co bimetallic catalysts for dry reforming of methane [J]. *ChemCatChem*, 2024, 16 (17): e202400371.
- [31] Duan X X, Pan J H, Yang X R, *et al.* Nickel-cobalt bimetallic catalysts prepared from hydrotalcite-like compounds for dry reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47 (58): 24358–24373.
- [32] Phan T S, Sane A R, de Vasconcelos B R, *et al.* Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 310–321.
- [33] Gao X, Tan Z, Hidajat K, *et al.* Highly reactive Ni-Co/ SiO_2 bimetallic catalyst via complexation with oleylamine/oleic acid organic pair for dry reforming of methane [J]. *Catalysis Today*, 2017, 281: 250–258.
- [34] 邹宗鹏. 高效稳定甲烷干重整 Ni 基催化剂的制备及其构效关系研究 [D]. 成都: 四川大学, 2023.
- [35] Ou Z L, Ran J Y, Qiu H Y, *et al.* Understanding the role of Co segregation on the carbon deposition over Ni-Co bimetal catalyst in dry reforming of methane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 333: 125868. ■