



移动扫码阅读

马竞峰, 吴翔, 方号源, 等. 基于鸟粪石沉淀法高效回收磷石膏渗滤液中的磷[J]. 能源环境保护, 2024, 38(5): 175–184.

MA Jingfeng, WU Xiang, FANG Haoyuan, et al. Efficient recovery of phosphorus from phosphogypsum leachate based on struvite precipitation[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(5): 175–184.

## 基于鸟粪石沉淀法高效回收磷石膏渗滤液中的磷

马竞峰, 吴翔, 方号源, 梅可, 江珊, 朱书景\*

(湖北大学资源环境学院, 湖北武汉430062)

**摘要:** 磷石膏渗滤液是磷石膏堆存时产生的液体, 具有磷含量高、pH低、腐蚀性强和重金属含量高等特点。如果这些渗滤液随时间推移渗入地下, 将严重污染地下水和地表水, 对周边流域环境以及人体健康造成严重影响。利用鸟粪石沉淀法从磷石膏及其渗滤液中回收磷源, 制备有价值材料渗滤液基-鸟粪石结晶(PSL-S)。其核心在于通过转换渗滤液中磷的原矿相, 提高有价值组元回收率, 实现工业固废替代纯试剂制备鸟粪石, 解决了纯试剂制备鸟粪石价格高昂、磷石膏渗滤液中有价组元大量浪费的问题。设置Mg/P摩尔比、N/P摩尔比和pH 3个变量, 选取渗滤液中磷回收率和PSL-S的鸟粪石纯度2个指标, 通过单因素影响探究实验与优化正交试验, 结合物相分析, 得出了制备渗滤液基-鸟粪石结晶(PSL-S)的最优路径。当N/P摩尔比为5:1, Mg/P摩尔比为1.6:1, pH为9.5时, 制备效果最佳, 此时 $\text{PO}_4^{3-}$ 回收率为87.73%、PSL-S的鸟粪石纯度为78.24%。PSL-S的成功制备, 实现了磷石膏渗滤液高效资源化利用, 显著降低了鸟粪石的生产成本, 为磷化工废物的资源化利用提供了参考。

**关键词:** 鸟粪石沉淀法; 磷石膏渗滤液; 鸟粪石; 优化正交实验; 固废资源化

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)05-0175-10

### Efficient recovery of phosphorus from phosphogypsum leachate based on struvite precipitation

MA Jingfeng, WU Xiang, FANG Haoyuan, MEI Ke, JIANG Shan, ZHU Shujing\*

(College of Resources and Environment, Hubei University, Wuhan 430062, China)

**Abstract:** Phosphogypsum leachate is a liquid produced during phosphogypsum stacking. It has the characteristics of high phosphorus content, low pH, high corrosivity, and high concentrations of heavy metals. If it seeps into the ground over time, it will seriously pollute the groundwater and surface water and pose a significant threat to the surrounding basin environment and human health. In this study, a struvite precipitation method was proposed to recover phosphorus sources from phosphogypsum and its leachate to prepare valuable percolate-based struvite crystal (PSL-S). The core idea is to improve the recovery rate of valuable components by converting the raw mineral phase of phosphorus in the leachate, which enables the production of struvite using industrial solid waste instead of pure reagents, thereby solving two issues: the high price of struvite prepared by pure reagents and the substantial waste of valuable components in phosphogypsum leachate. The study involved three variables: Mg/P molar ratio, N/P molar ratio, and pH. Two indicators, namely, the phosphorus recovery rate in leachate and the purity of struvite from PSL-S, were selected. Through a combination of single-factor influence experiments and optimization orthogonal experiments, combined with phase analysis,

收稿日期: 2024-08-10

修回日期: 2024-08-23

DOI: 10.20078/j.eep.20240810

基金项目: 区域开发与环境影响湖北省重点实验室开放基金(2023(C)002); 湖北省自然科学基金面上资助项目(2023AFB641)

作者简介: 马竞峰(2000—), 男, 湖北襄阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为三废协同治理及高值化利用、磷化工固废资源化利用。

E-mail: 1366468817@qq.com

通讯作者: 朱书景(1981—), 男, 河南许昌人, 教授, 主要研究方向为固体废物资源化利用。E-mail: 3493536712@qq.com

the optimal conditions for the preparation of PSL-S were obtained, specifically, when the N/P molar ratio was 5 : 1, the Mg/P molar ratio was 1.6 : 1, and the pH value was 9.5, with a phosphate recovery rate of 87.73% and a PSL-S preparation purity of 78.24%. The successful preparation of PSL-S enables the efficient resource utilization of phosphogypsum leachate, greatly reduces the production cost of struvite, and provides technical support for the resource utilization of phosphorus chemical waste.

**Keywords:** Struvite precipitation method; Phosphogypsum leachate; Struvite; Optimized orthogonal experiment; Resource utilization of solid waste

## 0 引 言

磷石膏渗滤液是磷石膏堆存时产生的液体,含有高浓度磷酸根和硫酸根等离子,具有 pH 低、腐蚀性强、重金属含量高且难以分解迁移等特点<sup>[1]</sup>。渗滤液若未经妥善处理渗入地下,会严重污染地下水和地表水,引发各类环境问题,对周边流域环境与人体健康造成严重影响<sup>[2]</sup>。磷石膏渗滤液有机碳含量低,不适合采用生物处理法处理<sup>[3]</sup>。国内外针对磷石膏渗滤液处理采取了多种技术路径。ANTONIO 等<sup>[4]</sup>使用连续生物硫酸盐还原法处理渗滤液中的硫酸盐与磷,通过补充菌种生存必需的元素实现磷的资源化,实现了磷的无害化处理与资源化利用,但处理周期较长,仅适用于较低浓度的磷石膏渗滤液。黄海苏等<sup>[5]</sup>采用石灰-戈尔膜联用法和双膜过滤法等组合工艺处理磷石膏渗滤液,磷酸盐去除率分别达 100% 和 90%,但无法资源化利用磷元素,且产生大量难以处理的污泥,可能引发二次污染。LI 等<sup>[6]</sup>开发了一种组合膜工程工艺的处理系统,并且在中国天津大韩庄卫生场的垃圾渗滤液处理中得到了有效应用。

鸟粪石晶体沉淀法是一种新型的废水治理工艺,对废水中氮、磷的有效脱除率可达 90%<sup>[7]</sup>。该工艺的最终产物为鸟粪石结晶,又名磷酸铵镁( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),是一种难溶于水、浸出率低且对重金属等环境污染物具有较强吸附能力的白色晶体<sup>[8]</sup>,可用于制备缓释肥料、吸附剂、阻燃剂、建筑材料等多功能材料,极具应用前景与商业化潜力<sup>[9]</sup>。李兵等<sup>[10]</sup>采用鸟粪石和钾铵镁磷肥对土壤中的重金属进行钝化处理,发现鸟粪石对土壤中的 Pb 具有高达 96% 的钝化效果。此外, PALOMINOS 等<sup>[11]</sup>在养猪废水中使用沼气鸟粪石增强剂,将沼气的单位面积产量提高了 17%,证明了鸟粪石的辅助效果。DARWISH 等<sup>[12]</sup>应用鸟粪

石沉淀法处理垃圾渗滤液,通过投加镁源实现了脱氮除磷与磷石膏渗滤液的资源化利用。在众多磷石膏渗滤液资源化主流技术中,鸟粪石沉淀法操作简便、回收效果好、二次污染低,但需添加镁源、磷源以及创造碱性条件,成本高昂,且渗滤液组成复杂,存在干扰元素<sup>[13]</sup>。因此,如何有效降低鸟粪石沉淀法成本,提高渗滤液资源化效率,是业内亟待解决的难题。

本研究以磷化工副产品磷石膏渗滤液为原料,采用鸟粪石沉淀法制备渗滤液基-鸟粪石结晶(Phosphogypsum Leachate Struvite, PSL-S),通过实验形成合理的资源化路径,以期高效回收利用渗滤液中的磷。此外,探究磷石膏渗滤液制备 PSL-S 的机理,为磷化工工业废物的无害化处理与高值化回收利用提供合理的解决方案。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

主要仪器有蔡司 Sigma 300 型场发射扫描电镜、Oxford X-MAX50 X 射线能谱仪、D8 Advance 型 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fischer, Nicolet6700)、SUPEC 7020 型 ICP-MS、OW-420 恒温水浴锅、PHS-3C pH 计、TS-100B 台式恒温摇床。

实验试剂主要包括  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、NaOH、酒石酸钾钠溶液、氨氮标准溶液( $\rho = 1 \text{ g/L}$ )、抗坏血酸溶液( $\rho = 100 \text{ g/L}$ )、钼酸盐溶液、过硫酸钾溶液、磷标准储备溶液( $\rho = 1 \text{ g/L}$ )等。

本实验所用的磷石膏渗滤液取自湖北祥云化工股份有限公司,磷石膏堆场渗滤液的元素组成由 ICP-MS 测定,具体数据见表 1。由表可知,渗滤液中的主要成分为 P、Ca、Mg、N、S 等元素,其中总盐含量较高,化学组分较为复杂以及难处理重金属离子种类较多提高了渗滤液的处置难度。

表1 磷石膏渗滤液化学组成

Table 1 Chemical composition table of phosphogypsum		leachate						$\mu\text{g}/\text{kg}$	
化学组分	P	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	总盐	
含量	4 900	275	227	313	798	1 221	6 855	14 560	

## 1.2 PSL-S 制备

以实验室纯试剂  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、磷石膏堆场渗滤液为原料,进行 PSL-S 合成及其条件优化实验。实验步骤如下:(1)称取磷石膏渗滤液与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  置于烧杯并搅拌溶解,滴加  $\text{NaOH}$  调节溶液 pH;(2)再加入  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  并搅拌,持续滴加  $\text{NaOH}$  以维持 pH,搅拌 0.5 h 后静置 10 min;(3)抽滤并测量滤液的磷含量,将滤渣置于烘箱 40 °C 干燥,研磨得沉淀物,即为通过渗滤液制备的 PSL-S。

本实验采用离子分析法测算沉淀物的鸟粪石纯度,为方便计算,假设沉淀物酸溶后溶液中鸟粪石浓度极高,鸟粪石的摩尔质量( $M$ )取测定后的  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的平均摩尔质量。测定 PSL-S 溶解液中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度,并根据这些离子的浓度比例与鸟粪石化学式的对比计算其纯度。具体实验方法如下:称量处理后的沉淀物,用少量盐酸( $\text{pH}<1$ )使其溶解(忽略其对体积的影响),分别测定其 N、P、Mg 元素的含量。鸟粪石的纯度通过式(1)计算(以 N 元素物质的量为例):

$$I_s = 100\% \times \frac{n \times M}{m} \quad (1)$$

式中: $I_s$ ——PSL-S 的鸟粪石纯度,%;

$n$ ——N 元素物质的量,mol;

$M$ ——鸟粪石的摩尔质量,g/mol;

$m$ ——沉淀物质量,g。

## 1.3 材料性能表征

本实验采用蔡司 Sigma300 型场发射扫描电镜、Oxford X-MAX EDS-Mapping 设备对样品 PSL-S 的微观形貌和元素分布等进行表征。采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定样品的物相组成,测量角度设定为  $2\theta = 5^\circ \sim 75^\circ$ 。PSL-S 样品过 200 目筛后,放入烘箱中 65 °C 烘干后即可进行化学组成测试。对于官能团分析,采用傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fischer, Nicolet6700)对样品进行测试分析。样品和 KBr 以质量比 1:100 混合,研磨均匀后压片制样,波数范围为  $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ,采用 SUPEC 7020 型 ICP-MS 对渗滤液原液及最终产物的各类组分含量进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PSL-S 制备的单因素影响探究实验

实验以磷石膏堆场渗滤液为原料,通过鸟粪石沉淀法回收利用磷石膏渗滤液中的磷<sup>[14]</sup>,通过 3 组单因素实验,即改变 N/P 摩尔比(1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1)、Mg/P 摩尔比(1.0:1、1.2:1、1.4:1、1.6:1、1.8:1、2.0:1)、pH(8.0、8.5、9.0、9.5、10.0),控制其他变量为固定值,考察不同制备条件对  $\text{PO}_4^{3-}$  的回收效率以及 PSL-S 制备的影响。

JIANG 等<sup>[15]</sup>的实验表明,通过使用纯试剂,采用化学沉淀法制备鸟粪石时,Mg/P 摩尔比为 1.6:1 时有最佳制备效果,因此固定 Mg/P 摩尔比为 1.6:1、pH 为 9,以 N/P 摩尔比为变量进行实验,实验结果如图 1 所示。由结果可得,随着 N/P 摩尔比增加,磷去除率逐渐提升,N/P 摩尔比达到 5:1 后去除率趋于稳定,从 1:1 时的 44.72% 增至 5:1 时的 86.66%,增幅达 41.94%。这是因为随着氨氮含量逐渐上升,反应位点增多, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  沉淀速度加快。同时,氨氮通过与溶液中的  $\text{H}^+$  结合,提高了溶液的 pH,抑制了  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  等杂质的生成<sup>[16]</sup>,促进了 PSL-S 的形成与其纯度的提升<sup>[17]</sup>。

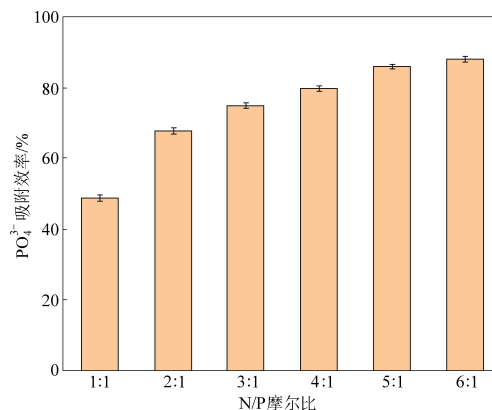


图1 不同 N/P 摩尔比制备 PSL-S 的  $\text{PO}_4^{3-}$  吸附效率

Fig. 1 Phosphate adsorption efficiency of PSL-S prepared with different N/P molar ratios

取 N/P 摩尔比为 4:1~6:1 时所制备的沉淀物质进行 XRD 分析,所得的分析结果如图 2 所示。XRD 图谱的衍射峰相对尖锐且清晰,其位置与已知的鸟粪石晶体结构数据库(PDF#15-0762)相匹配,这验证了样品的物相组成在 N/P 摩尔比分别为 4:1、5:1、6:1 时均有较好的合成效果。图谱在  $2\theta = 55^\circ$  出现部分杂峰,这是合成过程中部

分 NaOH 结晶析出导致的,这表明合成的 PSL-S 结晶度高,晶体结构有序。

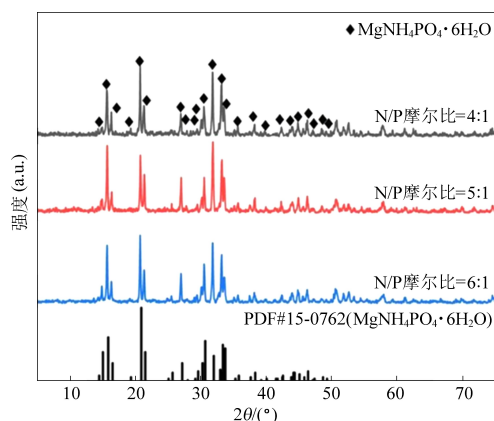


图 2 不同 N/P 摩尔比制备 PSL-S 的 XRD 图谱分析  
Fig. 2 XRD analysis of PSL-S prepared with different N/P molar ratios

采用离子分析法对 PSL-S 的纯度进行计算,分别测定制得沉淀物质的 N、P、Mg 元素含量,通过式(1)计算纯度,结果见表 2。表中可以看出,PSL-S 中鸟粪石的纯度随着 N/P 摩尔比增加而逐渐增高,增加为 5:1 时,纯度增长速度放缓;当 N/P 摩尔比趋近于 6:1 时,N 过量,纯度增长速度接近平缓,因此 N/P 摩尔比为 5:1、6:1 都适用于鸟粪石沉淀法提取磷石膏渗滤液中的  $\text{PO}_4^{3-}$ 。

表 2 不同 N/P 摩尔比制备 PSL-S 的纯度计算

Table 2 Calculation of PSL-S purity after precipitation at different N/P molar ratios

N/P 摩尔比	$\text{Mg}^{2+}$ 浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+$ 浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{PO}_4^{3-}$ 浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	理论鸟粪石 纯度/%
4:1	3.96	2.28	4.07	66.34
5:1	3.91	2.51	3.99	72.30
6:1	3.41	2.44	3.38	79.40

以不同 Mg/P 摩尔比为变量,固定其他变量展开单因素实验,结果如图 3 所示。磷的去除率随 Mg/P 摩尔比增大而逐渐增大,从 Mg/P 摩尔比为 1.0:1 时的 63.57% 增大至 1.8:1 时的 87.64%,增大了 24.67%,在比例为 1.8:1 时趋于稳定,此时的  $\text{PO}_4^{3-}$  吸附效率为 87.00%。

取 Mg/P 摩尔比为 1.4:1、1.6:1、1.8:1 的样品进行沉淀物 XRD 分析(图 4)及鸟粪石含量计算。XRD 结果显示,衍射峰的位置与已知的鸟粪石晶体结构数据库(PDF#15-0762)相匹配,沉淀的主要成分为  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,但在 Mg/P 摩尔比为 1.4:1 时, $2\theta > 40^\circ$  后的衍射峰有较多杂质出现,这是因为单位体积反应体系中的  $\text{Mg}^{2+}$  无法和

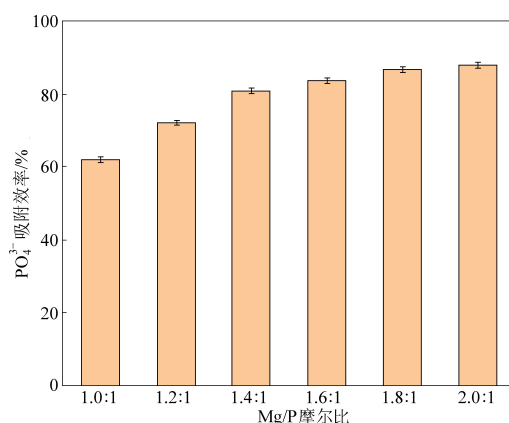


图 3 不同 Mg/P 摩尔比制备 PSL-S 的  $\text{PO}_4^{3-}$  吸附效率

Fig. 3 Phosphate adsorption efficiency of PSL-S prepared with different Mg/P molar ratios

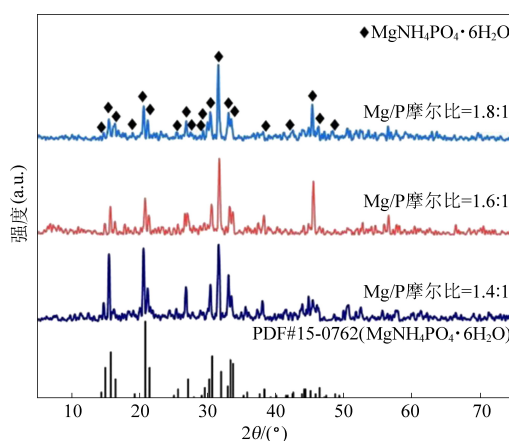


图 4 不同 Mg/P 摩尔比制备 PSL-S 的 XRD 图谱分析  
Fig. 4 XRD analysis of PSL-S prepared with different Mg/P molar ratios

$\text{NH}_4^+$  进行有效结合,生成了  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  等物质,不饱和状态的  $\text{Mg}^{2+}$  也使得部分渗滤液中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  发生了反应,生成了部分钙磷化合物<sup>[18]</sup>。采用离子分析法计算其鸟粪石纯度见表 3。

表 3 不同 Mg/P 摩尔比制备 PSL-S 的纯度计算

Table 3 Calculation of PSL-S purity after precipitation at different Mg/P molar ratios

Mg/P 摩尔比	$\text{Mg}^{2+}$ 浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+$ 浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{PO}_4^{3-}$ 浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	理论鸟粪石 纯度/%
1.4:1	4.17	2.57	4.02	71.66
1.6:1	3.91	2.51	3.94	72.30
1.8:1	3.66	2.63	4.67	72.27

以前文实验为基础,设置 N/Mg/P 摩尔比为 6:1.6:1,以反应体系中的 pH 为变量,改变 NaOH 的投加量进行实验,并测定不同 pH 下制备 PSL-S 的渗滤液中  $\text{PO}_4^{3-}$  吸附效率。实验结果如图 5 所示,pH 的变化会影响  $\text{PO}_4^{3-}$  的平衡浓度以及



$\text{NH}_4^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  在溶液体系中的平衡浓度。随着 pH 从 8.0 到 10.0,  $\text{PO}_4^{3-}$  的吸附效率逐渐升高, 从 52.77% 增大到了 83.00%, 综合考虑投加药剂量, 在 pH=9.5 时吸附效果最佳。

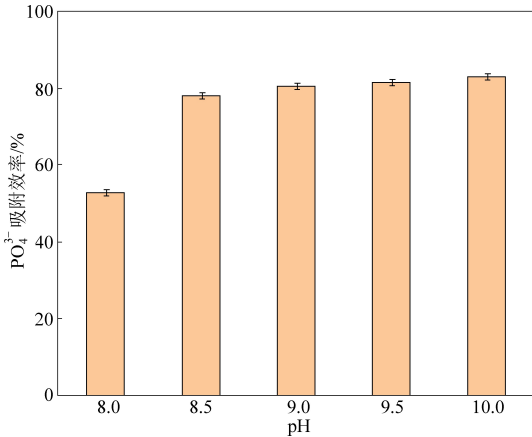


图 5 不同 pH 制备 PSL-S 的  $\text{PO}_4^{3-}$  吸附效率

Fig. 5 Phosphate adsorption efficiency of PSL-S prepared with different pH

对 5 组不同 pH 下制得的 PSL-S 进行 XRD 表征分析, 分析结果如图 6 所示。

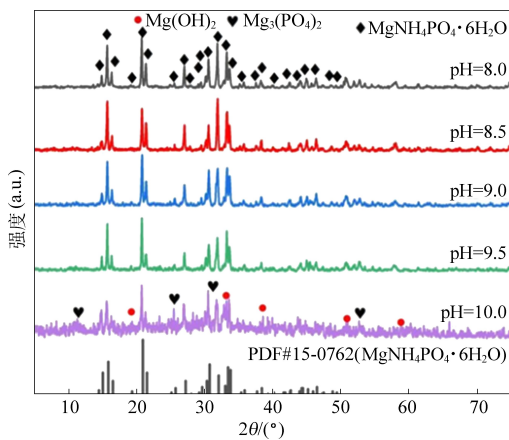


图 6 不同 pH 产生的 PSL-S XRD 图谱分析

Fig. 6 XRD analysis of PSL-S prepared with different pH

pH=8.0~9.5 的 4 组样品图谱均与鸟粪石晶体结构数据库 (PDF#15-0762) 相匹配, 表明在 4 个 pH 的定性条件下, PSL-S 有较好的合成效果。然而在 pH=10.0 的表征中可以观测较多的杂质, PSL-S 中出现了鸟粪石以外的其他镁盐, 少部分  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀也开始出现。在  $2\theta=50.3^\circ$  左右出现了 NaOH 晶体的衍射峰, 这表明了高 pH 的情况下鸟粪石的合成出现了滞缓现象, 部分沉淀物开始溶解,  $\text{PO}_4^{3-}$  开始析出, 与溶液体系中其他阳离子形成新的沉淀<sup>[19]</sup> ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在  $2\theta=14^\circ$ 、 $26^\circ$ 、 $37^\circ$  和  $53^\circ$  左右的衍射峰相对尖锐), 阻碍了鸟粪石的合成。对不同 pH 条件下的沉淀物采

用离子分析法计算其鸟粪石纯度, 结果见表 4。

表 4 不同 pH 制备 PSL-S 纯度计算

Table 4 Calculation of PSL-S purity after precipitation at different pH

pH	$\text{Mg}^{2+}$ 浓度/ (mol · L <sup>-1</sup> )	$\text{NH}_4^+$ 浓度/ (mol · L <sup>-1</sup> )	$\text{PO}_4^{3-}$ 浓度/ (mol · L <sup>-1</sup> )	理论鸟粪石 纯度/%
8.0	4.54	2.57	4.26	67.79
8.5	4.46	2.68	4.37	69.85
9.0	3.91	2.51	3.94	72.30
9.5	3.43	2.17	3.54	71.23
10.0	2.28	1.44	3.77	57.66

随着 pH 的升高, PSL-S 的理论鸟粪石纯度先升高再降低, 在 pH=9.0 时沉淀物酸浸液中  $\text{NH}_4^+$  浓度下降, 所对应的  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  纯度下降, 在 pH 大于 10 之后  $\text{NH}_4^+$  快速移除, 在实验过程中伴随着大量氨气挥发产生浓烈气味。渗滤液中本身存在的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  在高 pH 时较大地影响了 PSL-S 的合成, PSL-S 中的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$  被羟基磷灰石中的  $\text{Ca}^{2+}$  所替代, 生成了部分钙磷化合物。由于不同离子在不同碱性环境中溶解度不同, 此时酸浸液中的  $\text{PO}_4^{3-}$  含量较高, 这也说明  $\text{Ca}^{2+}$  会抑制 PSL-S 的合成, 导致磷的去除率降低, 同时  $\text{Mg}^{2+}$  在高 pH 环境中会从已经合成的 PSL-S 中逐渐析出<sup>[20]</sup>, 重新生成图 6 中的  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  等物质, 影响  $\text{PO}_4^{3-}$  的回收利用。综合考虑 PSL-S 的合成效果, 选用 pH=9.0 或 pH=9.5 为反应条件处理渗滤液更合适。

## 2.2 材料的表征

### 2.2.1 PSL-S 的微观形貌分析

对在 N/P 摩尔比为 5:1, Mg/P 摩尔比为 1.6:1, pH 为 9.5 的条件下制备所得的 PSL-S 进行表征, 结果如图 7(a~c) 所示。样品呈现斜方晶型, 有明显的棱角特征出现, 也证明了此条件下 PSL-S 有较好的合成效果。对合成的 PSL-S 部分微观斜方晶结构进行点扫, 结果如图 7(d) 所示, 由于测试使用的导电胶碳含量较高, 且合成 PSL-S 的原料  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  等物质在 XRD 样品中有所残留, 导致谱图中 C 元素与 Cl 元素含量较高<sup>[21]</sup>。点扫结果显示, 该部分晶体中 N、Mg、P 摩尔比接近 1:1:1, 这也间接证明了合成产物的主要成分为  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 该条件下成功制备了 PSL-S。

### 2.2.2 PSL-S 的物相组成分析

对最优制备条件下制备的 PSL-S 进行 XRD 分析,结合 Jade 软件解析,图谱(图 8)中主要成分和  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  卡片完全吻合,部分杂峰显

示为  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,这也验证了在偏碱性环境中 PSL-S 出现较多其他镁盐,但是在碱度较高的情况下,渗滤液中其他杂质也被溶解释放在液体中。

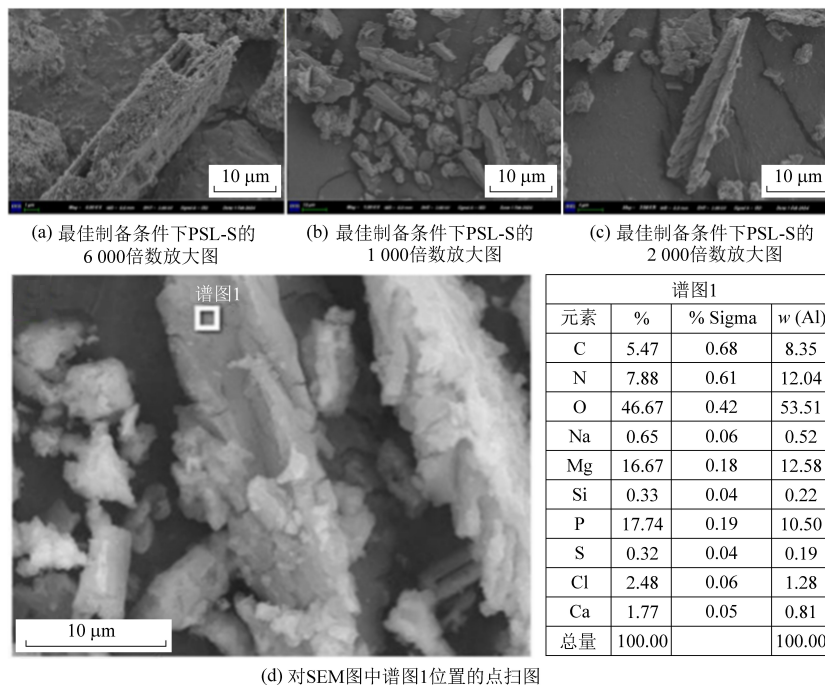


图 7 最佳制备条件下 PSL-S 的 SEM 及部分区域能谱图

Fig. 7 SEM and selected area spectrum of PSL-S under optimal preparation conditions

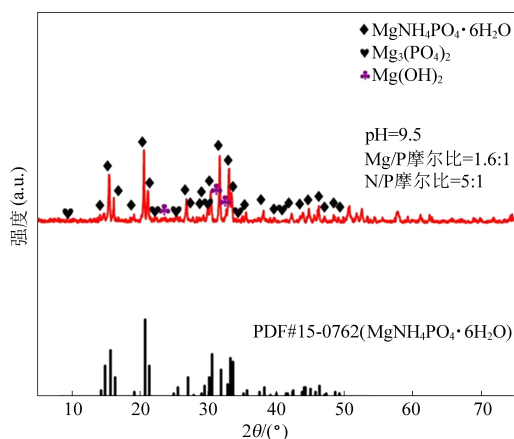


图 8 最优制备条件下 PSL-S 的 XRD 分析图

Fig. 8 XRD analysis of PSL-S under optimal preparation conditions

### 2.2.3 PSL-S 的官能团分析

PSL-S 的 FTIR 图(图 9)中,在  $3244\text{ cm}^{-1}$  处观察到的吸收峰,可归因于  $\text{NH}_4^+$  的 N—H 伸缩振动以及水分子中 O—H 键伸缩振动,这反映了氢键作用在  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体结构中的存在,可能与水分子和  $\text{NH}_4^+$  之间的相互作用有关<sup>[22]</sup>。 $1642\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰,代表了水分子 H—O—H 的面内弯曲振动,进一步证实了样品中的水可能

是结晶水或者吸附水,形成了  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。 $1438\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于  $\text{NH}_4^+$  的反对称变角振动,展现了铵盐在  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  结构中的特定振动模式。 $1008\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{PO}_4^{3-}$  的反对称伸缩振动,是磷酸盐类物质在 FTIR 光谱中的典型标志,表明了  $\text{PO}_4^{3-}$  在  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  结构中的关键作用。此外, $879\text{ cm}^{-1}$ 、 $761\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰指示了 N—H 键的面外弯曲振动,这些振动特征进一步证实了铵盐结构的存在<sup>[23]</sup>。 $571\text{ cm}^{-1}$  和  $436\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于  $\text{PO}_4^{3-}$  的反对称

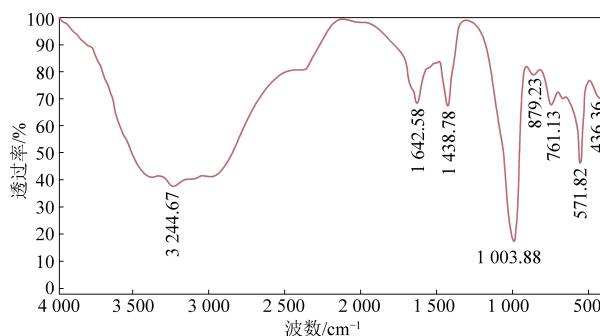


图 9 最优制备条件下 PSL-S 的红外光谱分析图

Fig. 9 Infrared spectrum analysis of PSL-S under optimal preparation conditions

和对称变角振动,也证明了  $\text{PO}_4^{3-}$  较好地吸附在沉淀物中。结合上述官能团的分析,证明了最佳配比制备 PSL-S 的基本特征和  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (鸟粪石)完全吻合,体现出 PSL-S 的成功制备以及优异的  $\text{PO}_4^{3-}$  回收效果。

2.3 PSL-S 制备的优化正交试验

实验结果表明,N/P 摩尔比、Mg/P 摩尔比和 pH 对鸟粪石沉淀法回收磷及 PSL-S 的纯度均有一定的影响,因此进行正交试验设计。选取 N/P 摩尔比、Mg/P 摩尔比、pH 三因素,分别确定三水平,以 PSL-S 的鸟粪石纯度、渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效

率为指标,进行  $\text{L}_9(3^4)$  正交试验,为实现三因素正交试验的数据对应,需要设置空列,试验设计见表 5,正交试验方案及结果见表 6。

表 5 正交试验因素与水平设计

Table 5 Orthogonal test factors and level design

因素	水平		
	1	2	3
A-N/P 摩尔比	4 : 1	5 : 1	6 : 1
B-Mg/P 摩尔比	1.4 : 1	1.6 : 1	1.8 : 1
C-pH	10.0	9.5	9.0

表 6 正交试验方案及结果

Table 6 Orthogonal test scheme and results

试验号	A-N/P 摩尔比	B-Mg/P 摩尔比	C-pH	空列	Y1-鸟粪石纯度/ %	Y2-渗滤液 $\text{PO}_4^{3-}$ 吸收效率/%
①	1	1	1	1	48.56	80.60
②	1	2	2	2	72.29	84.83
③	1	3	3	3	70.09	79.14
④	2	1	2	3	69.53	86.45
⑤	2	2	3	1	77.30	84.32
⑥	2	3	1	2	61.88	80.66
⑦	3	1	3	2	69.05	81.24
⑧	3	2	1	3	61.97	79.84
⑨	3	3	2	1	73.84	81.95

$K_i$  为  $i$  水平试验值总和, $k_i$  为其均值。 $R$  表示  $k_i$  的极差,反映因素对评价指标的影响程度。PSL-S 的鸟粪石纯度分析显示(表 7),影响因素排序为 pH>Mg/P 摩尔比>N/P 摩尔比,最优条件为 A2B2C3。渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效率分析显示(表 8),影响因素排序为 pH>N/P 摩尔比>Mg/P 摩尔比,最优条件为 A2B2C2。

用方差分析法检验各因素对 PSL-S 的鸟粪石

表 7 各因素对 PSL-S 的鸟粪石纯度极差分析结果

Table 7 Range analysis results of various factors on struvite purity of PSL-S

	A	B	C	空列
$K_1$	190.94	187.14	172.41	199.70
$K_2$	208.71	211.56	215.66	203.22
$K_3$	204.86	205.81	216.44	201.59
$k_1$	63.65	62.38	57.47	66.57
$k_2$	69.57	70.52	71.89	67.74
$k_3$	68.29	68.60	72.15	67.20
$R$	5.92	8.14	14.68	1.17

纯度、渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  回收率影响的实际情况。计算过程如式(2)与式(3)所示:

表 8 各因素对渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效率的极差分析结果

Table 8 Range analysis results of various factors on phosphate absorption efficiency of leachate

	A	B	C	空列
$K_1$	244.57	248.29	241.10	246.87
$K_2$	251.43	248.99	253.23	246.73
$K_3$	243.03	241.75	244.70	245.43
$k_1$	81.52	82.76	80.37	82.29
$k_2$	83.81	83.00	84.41	82.24
$k_3$	81.01	80.58	81.57	81.81
$R$	2.80	2.41	4.04	0.48

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i, T = \sum_{i=1}^n y_i, Q = \sum_{i=1}^n y_i^2, \\ P = \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)^2 = \frac{T^2}{n} \quad (2)$$

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \\ \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)^2 = Q - P \quad (3)$$

式中:  $T$  为各因素试验值总和,  $Q$  为其平方和,  $P$  为其均方,  $\bar{y}$  为各因素试验总平均数,  $n$  为各因素试验值总个数,  $y_i$  为各因素试验值,  $r$  为各因素组内试验值个数,  $SS_T$  为总离差平方和。

$SS_T$  体现试验数据总差异, 其大小体现各因素对结果影响程度,  $SS_T$  数值大则说明影响显著。各因素的离差平方和 ( $SS_n$ ), 计算方式如式 (4) (计算可得  $SS_A$ 、 $SS_B$ 、 $SS_C$ ) :

$$SS_n = \frac{r}{n} \sum_{i=1}^r (k_i - \bar{y})^2 = \frac{n}{r} \left( \sum_{i=1}^r K_i^2 \right) - \frac{T^2}{n} = \frac{n}{r} \left( \sum_{i=1}^r K_i^2 \right) - P \quad (4)$$

鸟粪石纯度方差分析结果 (表 9) 显示, pH 对鸟粪石纯度具有极显著影响 ( $p < 0.01$ ), N/P 摩尔比、Mg/P 摩尔比对鸟粪石纯度影响显著 ( $p < 0.05$ )。渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效率方差分析结果 (表 10) 可以看出, N/P 摩尔比、pH、Mg/P 摩尔比对渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效率均具有显著影响 ( $p < 0.05$ )。综合 3 个因素对鸟粪石纯度、渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效率的显著性影响, 得到制备条件为 A2B2C2 时, 鸟粪石纯度、渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效率最大, 即当 N/P 摩尔比为 5 : 1, Mg/P 摩尔比为 1.6 : 1, pH 为 9.5 时, 鸟粪石纯度、渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效率最大。

在 N/P 摩尔比为 5 : 1, Mg/P 摩尔比为 1.6 : 1,

表 9 各因素对 PSL-S 的鸟粪石纯度方差分析结果

Table 9 ANOVA results of factors on purity of struvite from PSL-S

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值	显著性
A	58.26	2	29.13	28.16	0.034	*
B	108.66	2	54.33	52.52	0.019	*
C	423.31	2	211.66	204.62	0.005	**
误差 e	2.07	2	1.03	—	—	—
F0.05(2, 2) = 19			F0.01(2, 2) = 99			

注: \*\* 表示具有极显著 ( $p < 0.01$ ) 影响, \* 表示具有显著 ( $p < 0.05$ ) 影响。

表 10 各因素对渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效率的方差分析结果

Table 10 ANOVA results of factors on phosphate absorption efficiency of leachate

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值	显著性
A	13.33	2	6.67	31.72	0.03	*
B	10.63	2	5.32	25.30	0.04	*
C	25.87	2	12.94	61.55	0.02	*
误差 e	0.42	2	0.21	—	—	—
F0.05(2, 2) = 19			F0.01(2, 2) = 99			

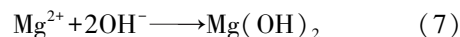
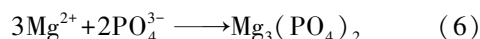
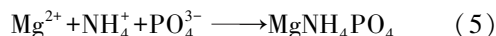
pH 为 9.5 的条件下进行 3 次平行实验 (表 11), 得到 PSL-S 的鸟粪石纯度为 78.24%、渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效率为 87.73%, 这 2 个结果均高于正交实验中其他组别, 表明通过 L9 (34) 正交试验筛选获得的 PSL-S 最优制备条件 (A2B2C2) 是稳定且合理的。

表 11 PSL-S 的鸟粪石纯度与渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效率的验证正交试验结果

Table 11 Orthogonal test results for verification of the purity of struvite from PSL-S and phosphate absorption efficiency of leachate

工艺条件	编号	鸟粪石 纯度/%	渗滤液 $\text{PO}_4^{3-}$ 吸收效率/%
A2B2C2	1	77.85	87.52
	2	78.24	88.32
	3	78.63	87.34
	均值	78.24	87.73
	标准误差	0.39	0.52
	相对标准偏差/%	0.50	0.60

结合分析结果可知, 在制备 PSL-S 的过程中, 磷石膏渗滤液中大量的可溶性磷 (以  $\text{PO}_4^{3-}$  形式为主) 和外加的氨氮、 $\text{Mg}^{2+}$  结合形成了  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  沉淀,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (鸟粪石) 在高温下易分解, 同时, 反应体系中的残余  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  在过碱性环境中生成易溶的  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  和极少量的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (图 9), 这影响了  $\text{PO}_4^{3-}$  的回收效率<sup>[24]</sup>。 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  中的  $\text{Mg}^{2+}$  可以被  $\text{Ca}^{2+}$  置换, 同时  $\text{PO}_4^{3-}$  的排列也会发生变化, 最终生成羟基磷灰石的晶体结构<sup>[25]</sup>。同时, 为了维持反应体系电中性,  $\text{NH}_4^+$  也会参与到反应中<sup>[26]</sup>。上述反应过程可用下列反应 (式 (5~7)) 表示。



### 3 结 论

本研究提出了基于鸟粪石沉淀法, 使用废弃磷石膏及其渗滤液制备高价值产品 PSL-S 的资源化利用路线, 高效回收利用了磷石膏渗滤液中的磷, 并利用废物代替纯试剂制备了有价材料。本研究得出以下结论。

(1) N/P 摩尔比过低会导致  $\text{PO}_4^{3-}$  回收利用效率较低, PSL-S 合成产率较差; 提高 N/P 摩尔比能明显增大渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  的回收效果。

(2) Mg/P 摩尔比在不断升高的过程中渗滤



液的  $\text{PO}_4^{3-}$  回收利用率持续升高,在  $\text{Mg}/\text{P}$  摩尔比大于 1.8 : 1 后回收效率增长缓慢,在  $\text{Mg}/\text{P}$  摩尔比为 1.6 : 1 时 PSL-S 有最好的合成效果。

(3) pH 对于  $\text{PO}_4^{3-}$  的回收效率有着较大影响, pH 的持续升高会持续增大  $\text{PO}_4^{3-}$  回收效果; pH > 10 之后 PSL-S 合成纯度快速下降,在 pH = 9.0 或 pH = 9.5 时有着较高纯度。

(4) 正交试验结果表明,各参数对 PSL-S 合成及吸附  $\text{PO}_4^{3-}$  效率影响的主次顺序为 pH > N/P 摩尔比 > Mg/P 摩尔比。制备 PSL-S 的最佳参数为 N/P 摩尔比为 5 : 1, Mg/P 摩尔比为 1.6 : 1, pH 为 9.5, 此时 PSL-S 的鸟粪石纯度为 78.24%, 渗滤液  $\text{PO}_4^{3-}$  吸收效率为 87.73%。经过物相分析得知, PSL-S 的主要成分为鸟粪石 ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 少量的  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

#### 参考文献 (References):

- [1] 谭善宜, 文惠子, 何淑玉, 等. 磷石膏中磷的浸出行为及其动力学研究[J/OL]. 无机盐工业: 1-11 [2024-04-21]. <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0184>.  
TAN Shanyi, WEN Huizi, HE Shuyu, et al. Leaching behavior and kinetics of phosphorus in phosphogypsum[J/OL]. Inorganic Salt Industry: 1-11 [2024-04-21]. <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2024-0184>.
- [2] 刘榴燕, 凌静, 杨冬升, 等. 磷石膏资源化利用研究进展及未来趋势的可视化分析[J]. 现代化工, 2023, 43(S2): 6-11.  
LIU Liuyan, LING Jing, YANG Dongsheng, et al. Visual analysis of research progress and future trend of phosphogypsum resource Utilization [J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(S2): 6-11.
- [3] 秦文宽, 李晓杰, 王旭东, 等. 土壤溶解性有机碳对气候变暖的响应研究进展[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2024, 60(4): 758-766.  
QIN Wenkuan, LI Xiaojie, WANG Xudong, et al. Responses of soil dissolved organic carbon to climate warming: A review[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2024, 60(4): 758-766.
- [4] SERRANO A, PECES M, ASTALS S, et al. Batch assays for biological sulfate-reduction: A review towards a standardized protocol[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2020, 50(12): 1195-1223.
- [5] 黄海苏. 热敏染料废水处理技术研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012: 66.  
HUANG Haisu. Research on treatment technology of heat sensitive dye wastewater[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012: 66.
- [6] LI Guodong, WANG Wei, DU Qiyun. Applicability of nanofiltration for the advanced treatment of landfill leachate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(4): 2343-2347.
- [7] ZHAO Tianlei, LI Han, HUANG Yarong, et al. Microbial mineralization of struvite: Salinity effect and its implication for phosphorus removal and recovery [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 1324-1331.
- [8] LI Bing, BOIARKINA I, YU Wei, et al. Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design[J]. Science of the Total Environment, 2019, 648: 1244-1256.
- [9] 薛绍秀, 何兵兵, 胡宏. 废水中磷回收技术的研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2017, 32(5): 34-38.  
XUE Shaoxiu, HE Bingbing, HU Hong. Research progress of techniques for phosphorus recovery from wastewater[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2017, 32(5): 34-38.
- [10] 李兵, 韦莎, 谭伟. 磷石膏库渗滤液处理技术进展[J]. 磷肥与复肥, 2020, 35(2): 45-48.  
LI Bing, WEI Sha, TAN Wei. Progress of leachate treatment technology in phosphogypsum slag yard[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(2): 45-48.
- [11] PALOMINOS N, CASTILLO A, GUERRERO L, et al. Coupling of anaerobic digestion and struvite precipitation in the same reactor: Effect of zeolite and bischofite as  $\text{Mg}^{2+}$  source [J]. Frontiers in Environmental Science, 2021, 9: 706730.
- [12] DARWISH M, PUTEH M H, ARIS A, et al. Utilisation of fish waste bones ash for struvite precipitation in actual landfill leachate[J]. International Journal of Environment and Waste Management. 2021, 28(2): 209-209
- [13] 陈惟希, 杜尧, 谢先军, 等. 基于鸟粪石沉淀法的富磷地下水磷回收的可行性与影响因素探究[J/OL]. 地质科技通报: 1-12 [2024-04-21]. <https://doi.org/10.19509/j.cnki.dzkg.tb20230379>.  
CHEN Weixi, DU Yao, XIE Xianjun, et al. Feasibility and influencing factors of phosphorus recovery from phosphorus rich groundwater based on struvite precipitation method [J/OL]. Geological Science and Technology Bulletin: 1-12 [2024-04-21]. <https://doi.org/10.19509/j.cnki.dzkg.tb20230379>.
- [14] WANG Saier, SUN Kechun, XIANG Huiming, et al. Biochar-seeded struvite precipitation for simultaneous nutrient recovery and chemical oxygen demand removal in leachate: From laboratory to pilot scale[J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10: 990321.
- [15] JIANG Ke, CAO Jiafeng, ZHAO Yu, et al. Pretreatment of ammonia nitrogen in industrial waste leachate by struvite crystallization method[J]. Ferroelectrics, 2023, 610(1): 100-106.
- [16] HUNTER B, DESHUSSES M A. Resources recovery from high-strength human waste anaerobic digestate using simple nitrification and denitrification filters[J]. Science of the Total Environment, 2020, 712: 135509.
- [17] YETILMEZSOY K, ILHAN F, KOC AK E, et al. Feasibility of struvite recovery process for fertilizer industry: A study of financial and economic analysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 152: 88-102.
- [18] 陈宇琦, 邵登科, 韩飞扬, 等. 磷石膏堆场渗滤液的分级

- 结晶与磷回收研究[J]. 环境工程, 2024, 42(4): 119–124.
- CHEN Yuqi, SHAO Dengke, HAN Feiyang, et al. Graded crystallization and phosphorus recovery by form of struvite from phosphogypsum leachate[J]. Environmental Engineering, 2024, 42(4): 119–124.
- [19] 龙飞, 张昊, 邱发成. 氨氮废水常规处理方法及新型负压脱氨技术进展[J]. 广东化工, 2024, 51(5): 57–59+46.
- LONG Fei, ZHANG Hao, QIU Facheng. Progress in conventional treatment methods and new negative pressure ammonia removal technologies for ammonia nitrogen wastewater [J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(5): 57–59+46.
- [20] 吴晓云, 蔡婉玲, 傅钰瑛, 等. 鸟粪石结晶法同步回收废水中氮磷的研究进展[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2023, 39(5): 142–152.
- WU Xiaoyun, CAI Wanling, FU Yuying, et al. Research progress on simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from wastewater by struvite crystallization [J]. Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition), 2023, 39(5): 142–152.
- [21] 夏梦. 生活垃圾填埋场渗滤液无害化处理模拟研究及工程应用[D]. 南宁: 广西大学, 2023: 63.
- XIA Meng. Simulation study and engineering application of harmless treatment of leachate from domestic waste landfill [D]. Nanning: Guangxi University, 2023: 63.
- [22] 徐小虎, 沈耀良. 不同镁源对磷酸铁废水生成鸟粪石的效能的研究[J/OL]. 环境工程: 1–10[2024–04–21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.x.20240513.1059.004.html>.
- XU Xiaohu, SHEN Yaoliang. Study on the efficiency of different magnesium sources for the formation of struvite from iron phosphate wastewater [J/OL]. Environmental Engineering: 1–10 [2024–04–21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.x.20240513.1059.004.html>.
- [23] ZANGARINI S, PEPE SCIARRIA T, TAMBONE F, et al. Phosphorus removal from livestock effluents: Recent technologies and new perspectives on low-cost strategies[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27(6): 5730–5743.
- [24] 钟仁. 废水磷回收过程中鸟粪石结晶对重金属的吸附及共沉淀机制研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2021: 51.
- ZHONG Ren. Study on adsorption and coprecipitation mechanism of struvite crystals for heavy metals during phosphorus recovery from wastewater[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021: 51.
- [25] 余波, 李箫宁, 严寒, 等. 市政污泥热解残渣中磷回收及鸟粪石合成研究[J]. 工业水处理, 2024, 44(3): 177–183.
- YU Bo, LI Xiaoning, YAN Han, et al. Research on phosphorus recovery and struvite synthesis from municipal sludge pyrolysis residue [J]. Industrial Water Treatment, 2024, 44(3): 177–183.
- [26] MARTÍN HERNÁNDEZ E, RUIZ MERCADO G J, MARTÍN M. Model-driven spatial evaluation of nutrient recovery from livestock leachate for struvite production[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 271: 110967.