

李 果, 陈玉成, 简维佳, 等. 臭氧氧化对奶牛场沼液中磷形态转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(2): 451–457.

LI Guo, CHEN Yu-cheng, JIAN Wei-jia, et al. Effect of ozone oxidation on phosphorus speciation transformation in dairy biogas slurry[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2): 451–457.

臭氧氧化对奶牛场沼液中磷形态转化的影响

李 果¹, 陈玉成^{1,2*}, 简维佳¹, 贾 社¹, 尹晓博¹

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 农村清洁工程重庆市工程研究中心, 重庆 400716)

摘 要: 为了提高沼液磷的回收效果, 研究了曝气种类和曝气条件对奶牛场沼液磷形态转化的影响。结果表明: 在参考曝气条件下, 与氮气和空气相比, 臭氧能更大程度地降低颗粒态磷和交换态磷含量, 并大幅度提升溶解性正磷酸盐含量。臭氧曝气的优选条件为沼液初始 pH 值为 6、臭氧发生量为 $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 、氧化时间为 60 min, 曝气后沼液中溶解性正磷酸盐浓度提高了 76.12%, 溶解性正磷酸盐占总磷比例提升 20.75%。臭氧氧化可以促进颗粒态磷和交换态磷向溶解性正磷酸盐转化, 从而促进沼液磷的回收。

关键词: 沼液; 臭氧氧化; 磷; 形态转化

中图分类号: X713 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)02-0451-07 doi:10.11654/jaes.2018-0797

Effect of ozone oxidation on phosphorus speciation transformation in dairy biogas slurry

LI Guo¹, CHEN Yu-cheng^{1,2*}, JIAN Wei-jia¹, JIA She¹, YIN Xiao-bo¹

(1. College of Resources & Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Chongqing Engineering Research Center of Rural Cleaning, Chongqing 400716, China)

Abstract: With the rapid development of large-scale livestock and poultry breeding, outputs of biogas slurry are increasing. However, most large-scale farms are located in the suburbs of cities, so it is difficult to find sufficient farmland to absorb the biogas slurry. Moreover, there is a large amount of phosphorus in biogas slurry, and its direct discharge may lead to eutrophication of water bodies. Phosphorus is an extremely scarce and non-renewable resource, and the recovery of phosphorus from biogas slurry can effectively alleviate the combined problems of phosphorus resource shortage and phosphorus pollution aggravation, which is closely related to the content of dissolved orthophosphate in biogas slurry. In order to increase the content of dissolved orthophosphate, phosphorus species and contents in biogas slurry from a dairy farm in Banan District, Chongqing, were determined. The effects of the initial pH of biogas slurry, aeration type, ozone amount, and oxidation time on the speciation transformation of phosphorus were studied. It was found that the ratio of dissolved orthophosphate to total phosphorus in the initial biogas slurry was 26.29%, and that of particulate and exchangeable phosphorus was 37.76%, indicating that particulate and exchangeable phosphorus have the potential to be transformed into dissolved orthophosphate. Compared with nitrogen and air, ozone oxidation could lead to larger decreases in particulate and exchangeable phosphorus contents and could greatly enhance the content of dissolved orthophosphate under reference aeration conditions. The optimal conditions for ozone aeration were also obtained; i.e., an initial pH of biogas slurry was 6, an ozone amount of $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, and an oxidation time of 60 min. After ozone aeration, the concentration of dissolved orthophosphate in biogas slurry increased to 76.12%, and the ratio of dissolved orthophosphate to total phosphorus improved to 20.75%. Ozone oxidation can promote the transformation of particulate and exchangeable phosphorus into dissolved orthophosphate, thus promoting the recovery of phosphorus from biogas slurry.

Keywords: biogas slurry; ozone oxidation; phosphorus; speciation transformation

收稿日期: 2018-06-19 录用日期: 2018-09-17

作者简介: 李 果 (1994—), 男, 四川成都人, 硕士研究生, 从事水污染和畜禽养殖污染防治方向研究。E-mail: 864441264@qq.com

*通信作者: 陈玉成 E-mail: chenycheng@swu.edu.cn

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2010BAD03B03)

Project supported: The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2010BAD03B03)

随着农业产业化的推进,畜禽养殖业逐步向规模化方向发展,沼液产量日益增加,年产量已达4亿 $t^{[1-2]}$ 。规模化养殖场多处于城市近郊,难以找到足够的接纳农田,传统的农田消纳沼液法越来越难以实现 $^{[3-4]}$ 。沼液是厌氧发酵后形成的水系残余物,其中含有大量的磷 $^{[5]}$ 。而磷是造成水体富营养化的重要因素,地表水中总磷(TP)浓度达到 $0.15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,就足以引起水体富营养化 $^{[6]}$ 。另外,磷又是一种不可再生且极为匮乏的资源 $^{[7-8]}$ 。把富含磷的养殖场沼液作为“第二磷矿” $^{[9]}$,最大限度地从其中回收利用磷,已成为解决磷资源匮乏和磷污染加剧这一矛盾的重要途径。

磷回收技术多种多样,如化学沉淀法、吸附/解吸法、结晶法、强化生物法等,而回收利用的产物有磷酸铁(FePO_4)、磷酸铝(AlPO_4)、鸟粪石($\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和羟磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 等正磷酸盐沉淀物 $^{[9]}$ 。影响这些磷酸盐回收产物的主要因素是溶解性正磷酸盐(Ortho-P)含量 $^{[10]}$ 。前人对沼液磷所进行的研究,一般只考虑沼液中的TP,而一般沼液中Ortho-P占TP比例不足30%。对沼液磷的组成和形态进行分析,实现沼液磷形态的转化,提高Ortho-P的含量,对沼液磷的回收利用极为关键。He等 $^{[11]}$ 采用超声波- H_2O_2 氧化处理沼液,在pH值为4、 H_2O_2 投加量2%、超声时间30 min时,有机磷含量大幅降低,无机磷/总磷的比例可达95%,然而该研究把无机磷作为一个整体进行考量,并未涉及沼液中最有用的Ortho-P,且成本高昂,实际生产中不易操作。氧化法转化磷形态较为有效,而臭氧氧化作为一种高级氧化技术,近年来被广泛应用于难处理废水的研究中,取得了很好的效果 $^{[12-15]}$ 。本文拟在分析沼液中磷的组成和形态 $^{[16-18]}$ 的基础上,采用臭氧氧化,将沼液中难利用形态的磷转化为容易利用的Ortho-P。

1 材料与方法

1.1 供试沼液

沼液采自重庆市巴南区某奶牛养殖场,其水质指标如表1所示。

1.2 试验仪器

QD-D15A广州启达环保设备有限公司臭氧发生

机,SHB-Ⅲ郑州长城科工贸有限公司真空泵,ZW-YR-2102C上海智城分析仪器制造公司恒温振荡器,TDZ5-WS湖南湘仪仪器有限公司离心机,LDZX-30KBS上海申安医疗器械厂高压蒸汽灭菌锅。

1.3 试验方法

取500 mL沼液于1 L烧杯中,用 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH和 H_2SO_4 调节初始pH值,氮气、氧气和臭氧通过曝气头均匀曝气。各试验设置如下,每试验重复3次。

1.3.1 沼液中磷的形态分析

将沼液于 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心10 min,固液分离后测各部分磷含量。

1.3.2 曝气种类

调节沼液初始pH值为6,通气量 $60\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,通气时间60 min,分别通入氮气、氧气和臭氧气体。

1.3.3 臭氧发生量

固定沼液初始pH值为6,氧化时间20 min,调节臭氧发生量分别为 6 、 8 、 $10\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

1.3.4 初始pH值

固定臭氧发生量为 $10\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$,氧化时间60 min,调节沼液初始pH值分别为4、6、8、10。

1.3.5 氧化时间

固定沼液初始pH值为6,臭氧发生量 $10\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$,氧化时间分别为20、40、60、80、100 min。

1.4 测定与分析方法

pH值:玻璃电极法;磷:钼酸铵分光光度法;总氮(TN):碱性过硫酸钾消解-分光光度法; NH_4^+-N :水杨酸-次氯酸盐光度法;固态悬浮物(SS):称重法;化学需氧量(COD):COD消解仪测定 $^{[19]}$ 。数据分析及画图分别使用SPSS和Origin软件。

液相中各形态磷的测定按照《水和废水监测分析方法》 $^{[19]}$ 进行,TP含量由液相直接经过硫酸钾消解后测得,Ortho-P含量由液相经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后测得,溶解性总磷(TDP)含量由液相经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后再由过硫酸钾消解测得。固相中磷参考Chang $^{[20]}$ 和冯磊 $^{[21]}$ 法进行提取,50 mL试验沼液离心后移除上清液,依次用50 mL NH_4Cl 、 NH_4F 、NaOH、 H_2SO_4 ,于 $220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,分别提取测定各形态磷的含量,采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 消解测定固相残余磷,提取流程图如图1。

表1 供试沼液成分

Table 1 The composition of the biogas slurry for testing

指标 Index	pH值 pH value	SS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TP/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TN/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NH_4^+-N / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
数值 Number	7.5 ± 0.2	2200 ± 27.52	3876 ± 214.57	165 ± 7.03	702 ± 30.64	434 ± 41.74

$TP = \text{液相总磷}(TP_L) + \text{固相总磷}(TP_S)$

$TP_L = \text{TDP} + \text{颗粒态磷}(PP)$

$TDP = \text{Ortho-P} + \text{溶解性还原磷}(RDP)$

$TP_S = \text{交换态磷}(Ex-P) + \text{铝结合态磷}(Al-P) + \text{铁结合态磷}(Fe-P) + \text{钙结合态磷}(Ca-P) + \text{残余磷}(Re-P)$

2 结果与讨论

2.1 初始沼液中磷的形态分析

将初始沼液固液相分离后,分别测定各形态磷的浓度(表2),发现 Ortho-P 浓度只有 $44.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 占总磷的比例仅为 26.29%, 仍有很大的提升空间。在一般污水中 PP 浓度较低, 而沼液中 PP 浓度较高, 占总磷的 20.58%, 可能是粪污中的磷在厌氧发酵过程中由溶解态向颗粒态转化所致^[22]。RDP 占总磷比例达到 17.15%。

离心后的固相为黑色絮状物, 容易重新分散, 其磷浓度高达 $60.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Ex-P 为水溶性和弱吸附性磷, 它们被沼液中悬浮的固体物质吸附, 化学性质活泼, 极易解吸, 具有释放潜力^[23]。计算可知 Ex-P 占比达到了 TP_S 的 48%, 想要对 TP_S 实现转化, Ex-P 就显

得尤为重要。固相磷中仅次于 Ex-P 的 Al-P 和 Fe-P 的浓度分别为 $12.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Fe-P 和 Al-P 又被称为潜在的活性磷, 在一定条件下可以向 Ca-P 转化^[10,24]。固相中 Ca-P 的浓度相对较低, 仅为 $4.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 这种形态的磷是一种较惰性的磷。此外, 还有 $4.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Re-P, Re-P 性质稳定, 不易被生物利用, 可将它作为一个整体进行考量。由此可以看出, Ortho-P 的含量并不高, 提升空间很大。而想要提高 Ortho-P 的含量, 关键是从 PP、RDP 和 Ex-P 着手。

2.2 不同曝气种类对沼液磷形态转化的影响

为比较各种不同曝气种类对沼液磷形态转化的影响, 并验证臭氧对沼液磷形态的转化是否有效, 本研究对比进行了氮气、空气和臭氧对沼液中磷形态影响的试验(图2)。通入氮气、空气和臭氧后, PP 的浓度均有所降低, 反应后的浓度分别为 23.97、20.48、 $8.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与原沼液相比分别降低了 30.92%、40.98%、74.99%。通入氮气后 Ex-P 浓度升高; 而与之相反通入空气和臭氧后 Ex-P 浓度均降低, 尤其是通入臭氧后 Ex-P 降低幅度达到了 70.38%, 反应后的浓度为 $8.58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通入 3 种气体后 Re-P 浓度均降低。通入臭氧和空气后 Ortho-P 浓度均提高, 而通入臭氧的提高幅度远大于空气, 通臭氧后该浓度达到了 $78.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与原沼液相比提高了 76.12%。

臭氧对沼液磷有氧化和扰动两种作用, 通入臭氧后 PP 浓度远小于通入氮气的情况, 表明单纯的扰动无法较好地降低 PP 含量。臭氧的氧化能力远强于空气, 且易于与不饱和有机物和芳香族化合物等有机物质反应^[25], PP 中可能含有较多的有机磷成分, 臭氧气体与之反应将其转化为高价态的无机磷 Ortho-P。与另外两种气体相比, 臭氧降低 Ex-P 浓度更为有效。通入臭氧后沼液 pH 值上升得更慢, 而 pH 值越低 Ex-P 越易解析出来, 且臭氧气体本身可能更易于与 Ex-P 反应。Re-P 浓度的降低主要是由于气体本身的扰动所致。

表2 初始沼液磷的形态及浓度

Table 2 The form and concentration of the original biogas slurry

形态 Form	浓度 Concentration/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	占总磷比例 Proportion of TP/%
液相 Liquid phase	TP_L	107.97 ± 2.45
	TDP	73.27 ± 0.92
	RDP	28.93 ± 0.62
	Ortho-P	44.34 ± 0.58
	PP	34.70 ± 2.43
固相 Solid phase	TP_S	60.68 ± 2.22
	Ex-P	28.97 ± 3.18
	Al-P	12.63 ± 2.15
	Fe-P	10.14 ± 3.29
	Ca-P	4.04 ± 0.09
	Re-P	4.90 ± 1.76
		2.92

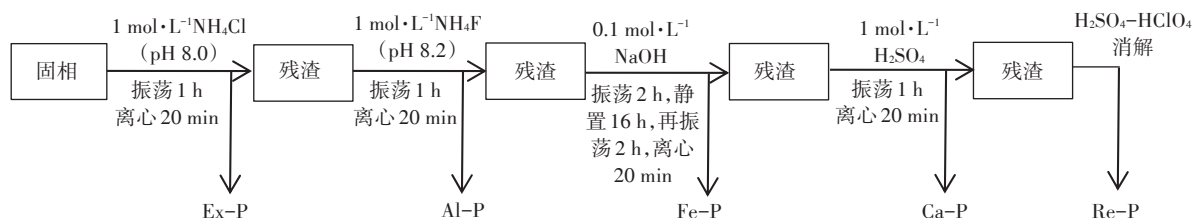


图1 固相中磷的提取

Figure 1 The extraction of phosphorus in the solid phase

与氮气和空气相比,臭氧能更大程度地降低PP和Ex-P的含量,大幅度提升Ortho-P含量。此外,臭氧还能破坏有色基团^[26],降低沼液色度,并减弱沼液臭味^[27]。综上,臭氧氧化法是一种实现本研究目标的较好的方法。

2.3 臭氧氧化沼液过程中各因素对磷形态转化的影响

2.3.1 臭氧发生量对沼液磷形态转化的影响

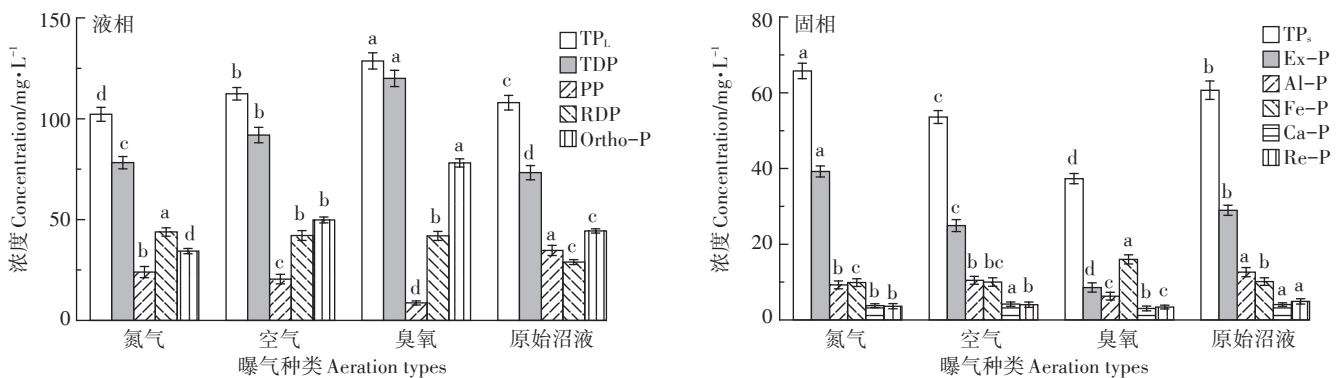
与原沼液相比,PP浓度大幅度降低,且表现出臭氧发生量越高,PP浓度越低的趋势(图3)。臭氧发生量 $10\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,PP降低63.43%。Ex-P浓度降低幅度也很大, $10\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 时降低68.83%。RDP浓度略有上升,Ca-P浓度略微下降,TP_L和TDP浓度上升。Ortho-P浓度随臭氧发生量升高而提升, $6、8、10\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 时分别为63.60、72.04、72.77 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

随臭氧发生量的提高,单位时间通入沼液的臭氧量增大,PP浓度相应降低。Ex-P浓度既与沼液pH值有关,又与臭氧气体的作用有关。臭氧发生量提高,

沼液pH值相应提高, $10\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 反应结束后沼液pH值为6.56,Ex-P浓度有升高的趋势,然而臭氧与之作用又使其浓度降低,最终结果为Ex-P浓度降低。随反应进行,一部分PP、Ex-P等磷形态转化为RDP,转换量大于RDP被氧化为Ortho-P的量,使得RDP浓度升高。反应过程中沼液呈酸性,而Ca-P在酸性条件下会溶解^[10]。Ex-P和TP_s浓度大幅降低,促使TDP和TP_L浓度相应提高。Ortho-P浓度的升高主要是因为Ex-P和PP的转化所致。本试验最适宜的臭氧发生量为 $10\text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

2.3.2 初始pH值对沼液磷形态转化的影响

沼液初始pH值越低,PP浓度越低,pH值为4和6时,PP浓度分别为 $1.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4.26\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,降低幅度分别为97.06%和87.72%(图4)。Ex-P也表现出初始pH值越低,浓度越低的趋势,且初始pH值为碱性时,Ex-P的值远高于初始pH值为酸性的情况。与此相反,RDP浓度随初始pH值的升高而降低。初始pH



图中不同英文字母表示不同处理间同种形态磷差异显著($P<0.05$)。下同
Different letters on the chart indicate significant differences in homotypic phosphorus among different treatments ($P<0.05$). The same below

图2 不同曝气种类对沼液磷形态转化的影响

Figure 2 Effects of different aeration types on morphological transformation of phosphorus in biogas slurry

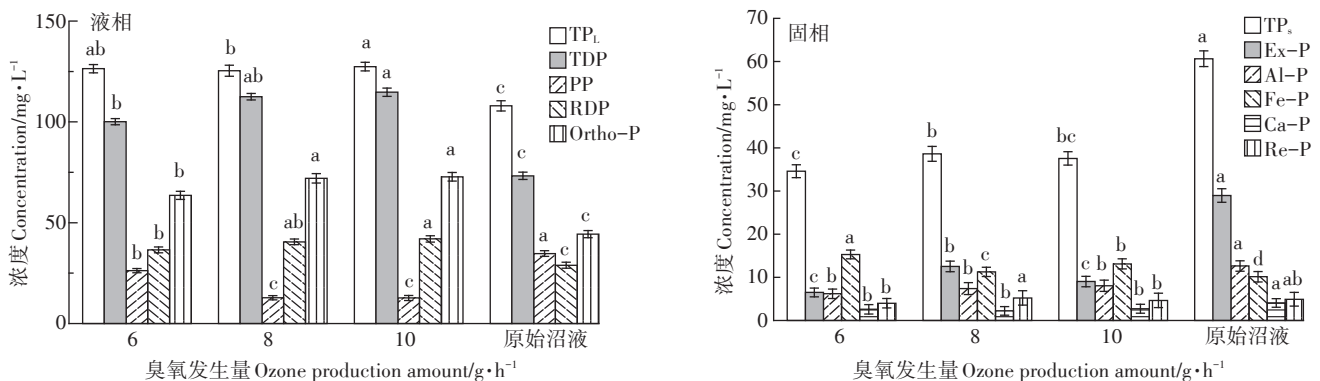


图3 臭氧发生量对沼液磷形态转化的影响

Figure 3 Effects of ozone amount on morphological transformation of phosphorus in biogas slurry

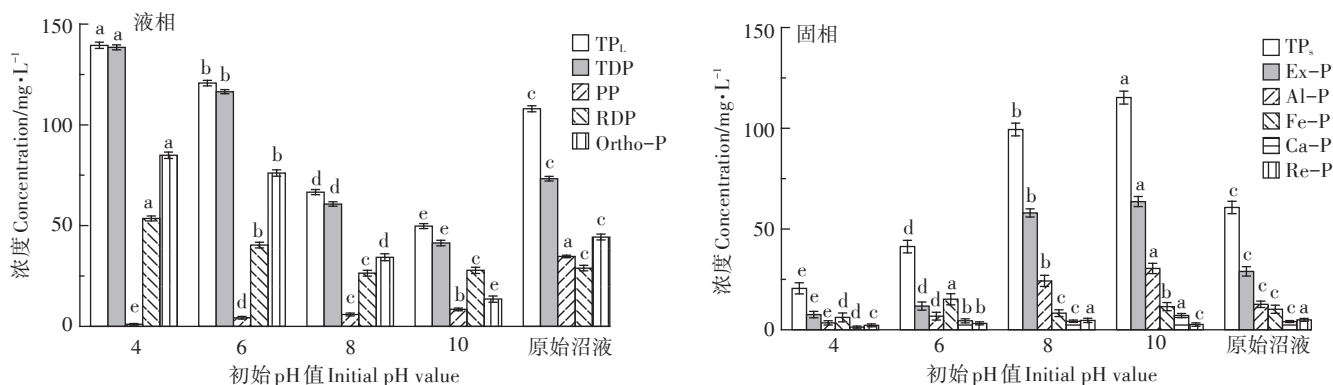


图4 初始pH值对沼液磷形态转化的影响

Figure 4 Effects of initial pH value on morphological transformation of phosphorus in biogas slurry

值为酸性时,Ortho-P的值比初始pH值为碱性时高很多,初始pH值为4和6时Ortho-P占总磷比例分别为53.06%和46.99%。综合来看,液相中随初始pH值的降低TP_L增加,而固相中随着pH值的升高TP_S增加。

沼液pH值对沼液磷形态的转化影响极大。随初始pH值的降低,PP越易分解,且臭氧气体更易与之反应,PP逐渐由絮凝状态变为分散溶解状态。实验发现沼液酸性越强,Ex-P越易解吸;沼液碱性越强,Ex-P越易生成。沼液由酸性变为碱性时Ex-P发生突变,浓度迅速升高。初始pH值为4、6、8、10,反应后pH值分别为4.77、6.83、8.34、10.26。推测沼液为酸性时臭氧以直接氧化为主,碱性时臭氧产生·OH后以间接氧化为主^[26]。废水pH值每升高一个单位,臭氧分解速度提高10倍,氧化能力也更强^[14]。因此随pH值增大,RDP有一定程度的降低。伴随着其余形态磷的变化,初始pH值越低,Ortho-P含量越高。此外,中性、偏酸性条件可能更有利于磷资源的回收,如高纯度鸟粪石晶体最佳形成条件是中性、甚至偏酸性条件^[28]。

沼液密度约为1 g·mL⁻¹,将5 L沼液初始pH值从6降至4需3 mL分析纯硫酸,市场上较便宜的分析纯硫酸每瓶10元(500 mL),即将1 t沼液初始pH值从6降至4大约12元。并且初始pH值由6降至4时,Ortho-P的占比由46.99%提升至53.06%,提高幅度并不明显。综合考虑,沼液最佳初始pH值应为6。

2.3.3 氧化时间对沼液磷形态转化的影响

5种氧化时间下,PP的浓度均低于原沼液,氧化时间越长,PP浓度越低,氧化时间60 min时,PP降低74.99%(图5)。RDP的值虽高于原沼液,然而可以看出,随着氧化时间的延长,RDP浓度降低。氧化时间为20、40、60 min时,Ex-P浓度明显低于原沼液,60

min时降低70.38%,80 min以后,Ex-P浓度发生突变而迅速升高。氧化时间60 min以后,Fe-P/Al-P浓度略有降低,Ca-P浓度略有升高。Ortho-P浓度在60 min时达到最大值,由初始44.34 mg·L⁻¹提高到78.09 mg·L⁻¹,增幅达76.12%,占TP比例由26.29%提高到47.04%,提升20.75个百分点。

臭氧会降解沼液中的挥发性脂肪酸,且曝气时

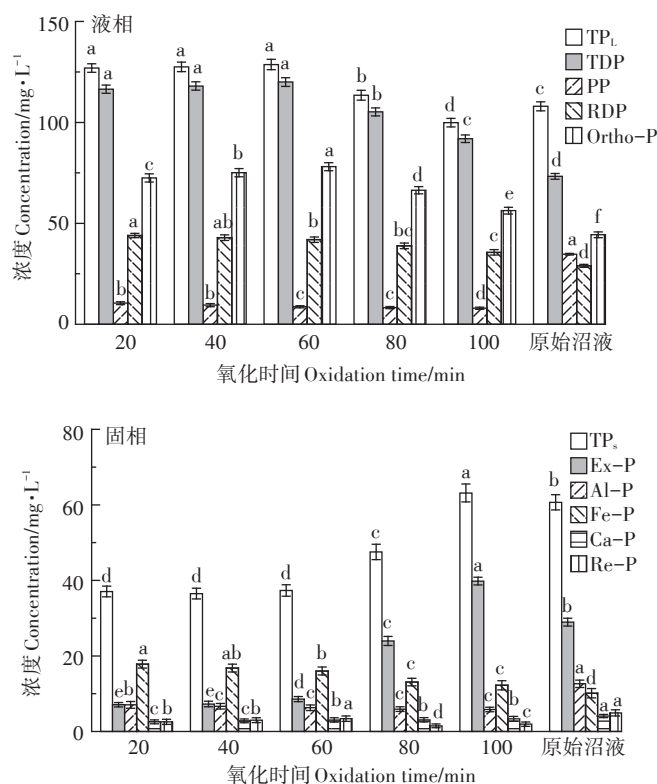


图5 氧化时间对沼液磷形态转化的影响

Figure 5 Effects of oxidation time on morphological transformation of phosphorus in biogas slurry

沼液中溶解的 CO_2 挥发,因此随氧化时间延长,沼液的 H^+ 浓度降低,pH值升高^[26]。氧化时间由60 min延长至80 min时,沼液反应后pH值由6.83变为7.19。Ex-P浓度由于沼液由酸性变为碱性而发生突变,而这也使得Ortho-P在这一过程中发生剧烈变化。PP和RDP浓度的变化是因臭氧和无机酸的相关作用导致。Fe-P/Al-P能溶于碱,Ca-P能溶于酸,Fe-P/Al-P在一定条件下会向Ca-P转化^[10]。沼液pH值逐渐升高至碱性条件,使沼液中一部分Fe-P/Al-P转化为Ca-P。本实验最适宜的氧化时间为60 min。

3 结论

(1)奶牛场沼液中磷的赋存状态可分为液相磷和固相磷,其中液相磷包括溶解性总磷和颗粒态磷,溶解性总磷又可分为溶解性还原磷和溶解性正磷酸盐,固相磷包括交换态磷、铝结合态磷、铁结合态磷、钙结合态磷和残余磷。初始沼液中溶解性正磷酸盐占总磷比例仅为26.29%,在回收磷体系中具有潜在的转化空间。

(2)沼液中磷形态转化受曝气种类影响,臭氧在沼液磷转化为溶解性正磷酸盐方面显著优于氮气和空气,且同时能显著降低沼液色度和臭味。臭氧作为曝气,优选曝气条件为初始pH值为6、臭氧发生量 $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 、氧化时间60 min。

(3)一定范围内,臭氧发生量越高,沼液磷形态转化效果越好,颗粒态磷和交换态磷均随臭氧发生量提高而逐渐转化为溶解性正磷酸盐。

(4)液相中随着初始pH值的降低液相总磷增加,而固相中随着pH值的升高固相总磷增加,综合分析选择初始pH值为6,有利于沼液提取磷总量。

(5)氧化时间延长,沼液的 H^+ 浓度降低,pH值升高。在初始pH值为6的条件下,氧化时间60 min时磷形态转化效果最好,此时颗粒态磷和交换态磷浓度均保持较低位点,溶解性正磷酸盐浓度达到峰值。

参考文献:

[1] 甘寿文,徐兆波,黄武.大型沼气工程生态应用关键技术研究[J].中国生态农业学报,2008,16(5):1293-1297.
GAN Shou-wen, XU Zhao-bo, HUANG Wu. Key technology for ecological application of large-scale biogas project[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2008, 16(5): 1293-1297.
[2] Niyungeko C, Liang X Q, Liu C L, et al. Effect of biogas slurry application rate on colloidal phosphorus leaching in paddy soil: A column study[J]. *Geoderma*, 2018, 325: 117-124.
[3] 靳红梅,常志州,叶小梅,等.江苏省大型沼气工程沼液理化特性分析[J].农业工程学报,2011,27(1):291-296.

JIN Hong-mei, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, et al. Physical and chemical characteristics of anaerobically digested slurry from large-scale biogas project in Jiangsu Province[J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(1): 291-296.
[4] Yuan Z W, Pan X, Chen T M, et al. Evaluating environmental impacts of pig slurry treatment technologies with a life-cycle perspective[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 188: 840-850.
[5] 韩敏,刘克锋,王顺利,等.沼液的概念、成分和再利用途径及风险[J].农学学报,2014,4(10):54-57.
HAN Min, LIU Ke-feng, WANG Shun-li, et al. Definition, ingredient, approaches and risks for reuse in biogas slurry[J]. *Journal of Agriculture*, 2014, 4(10): 54-57.
[6] 冯迪,高扬,董文渊,等.我国南方红壤区氮磷湿沉降对森林流域氮磷输出及水质的影响[J].生态学报,2016,36(20):6409-6419.
XU Feng-di, GAO Yang, DONG Wen-yuan, et al. Impact of atmospheric nitrogen and phosphorus wet deposition on nitrogen and phosphorus export and associated water quality: A case study of forest watershed in the red soil area, southern China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2016, 36(20): 6409-6419.
[7] Von Horn J, Sartorius C. Impact of supply and demand on the price development of phosphate (fertilizer) [C]//The Proceedings of the International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, London, W A Publishing, 2009: 45-54.
[8] Roberts T L, Stewart W M. Inorganic phosphorus and potassium production and reserves[J]. *Better Crops*, 2002, 86(2): 6-7.
[9] 郝晓地,衣兰凯,王崇臣,等.磷回收技术的研发现状及发展趋势[J].环境科学学报,2010,30(5):897-907.
HAO Xiao-di, YI Lan-kai, WANG Chong-chen, et al. Situation and prospects of phosphorus recovery techniques[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(5): 897-907.
[10] 李洪刚,陈玉成,肖广全,等.鸟粪石结晶法处理牛场沼液过程中磷形态转化[J].农业工程学报,2016,32(3):228-233.
LI Hong-gang, CHEN Yu-cheng, XIAO Guang-quan, et al. Phosphorous transformation during cattle farm biogas slurry treatment using struvite crystallization[J]. *Transactions of the CSAE*, 2016, 32(3): 228-233.
[11] He X M, Zhang T, Ren H Q, et al. Phosphorus recovery from biogas slurry by ultrasound/ H_2O_2 digestion coupled with HFO/biochar adsorption process[J]. *Waste Management*, 2017, 60: 219-229.
[12] 魏祥甲,王兰,乔瑞平,等. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 深度氧化处理石化废水的研究[J].工业用水与废水,2014,45(6):23-27.
WEI Xiang-jia, WANG Lan, QIAO Rui-ping, et al. Study on advanced treatment of petrochemical wastewater by $\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ combined oxidation[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2014, 45(6): 23-27.
[13] 彭人勇,邱晓. $\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化法处理印染废水[J].化工环保,2013,33(4):308-311.
PENG Ren-yong, QIU Xiao. Treatment of dyeing wastewater by $\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation process[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2013, 33(4): 308-311.
[14] 吕凯,季文芳,韩萍芳,等.超声、臭氧处理石化污水厂剩余活性污泥研究[J].环境工程学报,2009,3(5):907-910.

- LÜ Kai, JI Wen-fang, HAN Ping-fang, et al. Study on petrochemical excess activated sludge treatment by ultrasonic and ozone[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(5):907-910.
- [15] Liu Z Q, Tu J L, Wang Q, et al. Catalytic ozonation of diethyl phthalate in aqueous solution using graphite supported zinc oxide[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 200:51-58.
- [16] Komiyama T, Ito T, Saigusa M. Measurement of the maximum amount of water-extractable phosphorus in animal manure compost by continuous and sequential water extraction[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2014, 60(2):196-207.
- [17] 刘素美, 张 经. 沉积物中磷的化学提取分析方法[J]. 海洋科学, 2001, 25(1):22-25.
- LIU Su-mei, ZHANG Jing. Chemical extraction and analysis of phosphorus in sediments[J]. *Marine Science*, 2001, 25(1):22-25.
- [18] 李 悦, 乌大年, 薛永先. 沉积物中不同形态磷提取方法的改进及其环境地球化学意义[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(1):15-20.
- LI Yue, WU Da-nian, XUE Yong-xian. The improvement of phosphorus extraction method in sediments and its environmental geochemical significance[J]. *Marine Environmental Science*, 1998, 17(1):15-20.
- [19] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- State Environmental Protection Administration. Methods for monitoring and analysis of water and wastewater[M]. 4th Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [20] Chang S C J M L. Fraction of soil phosphorus[J]. *Soil Science*, 1957, 84(2):133-144.
- [21] 冯 磊. 三峡库区澎溪河流域消落带土壤磷赋存形态及吸附特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- FENG Lei. Study on the morphology and adsorption characteristics of soil phosphorus in Pengxi River basin in the Three Gorges Reservoir area[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [22] 付广青, 靳红梅, 叶小梅, 等. 猪和奶牛粪污厌氧发酵中固相磷形态变化分析[J]. 生态与农村环境学报, 2014, 30(2):239-245.
- FU Guang-qing, JIN Hong-mei, YE Xiao-mei, et al. Variation in forms of solids phase phosphorus in pig and dairy cow manures under anaerobic digestion[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2014, 30(2):239-245.
- [23] 马利民, 张 明, 滕衍行, 等. 三峡库区消落区周期性干湿交替环境对土壤磷释放的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(4):1035-1039.
- MA Li-min, ZHANG Ming, TENG Yan-hang, et al. Characteristics of phosphorous release from soil in periodic alternately waterlogged and drained environments at WFZ of the Three Gorges Reservoir[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(4):1035-1039.
- [24] 许春雪, 袁 建, 王亚平, 等. 沉积物中磷的赋存形态及磷形态顺序提取分析方法[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6):785-794.
- XU Chun-xue, YUAN Jian, WANG Ya-ping, et al. Speciation and release mechanism of phosphorus in sediments and analysis methods for sequential extraction[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(6):785-794.
- [25] Singh S K, Moody C M, Townsend T G. Ozonation pretreatment for stabilized landfill leachate high-pressure membrane treatment[J]. *Desalination*, 2014, 344:163-170.
- [26] Scandelai A P J, Cardozo F L, Martins D C C, et al. Combined processes of ozonation and supercritical water oxidation for landfill leachate degradation[J]. *Waste Management*, 2018, 77:466-476.
- [27] Wu J J, Park S-h, Hengemuehle S M, et al. The effect of storage and ozonation on the physical, chemical, and biological characteristics of swine manure slurries[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 1998, 20(1):35-50.
- [28] Hao X D, Wang C C, Lan L, et al. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} [J]. *Water Science & Technology*, 2008, 58(8):1687-1692.