污水处理与回用

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.

WU X L, JIN J M, CHEN L, et al. Influencing mechanism of current density on release of magnesium ions from magnesium anode in struvite electrolytic reactor——Case of simulated swine wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(5): 86-97,158.

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

吴兴隆,金锦铭,陈　力,董　渌,黄鑫语,王　芳*

(湖北民族大学化学与环境工程学院,湖北恩施　445000)

摘　要　【目的】 磷污染是畜禽养殖业主要环境问题之一。为了实现磷资源的可持续发展,从养猪废水中回收磷受到了广泛关注。**【方法】** 试验以 AZ31B 镁合金板为阳极、TC4 钛合金板为阴极,构建鸟粪石电解反应器。通过单因素试验,系统考察了在不同初始电流密度条件下,反应体系中 pH 变化、镁离子释放特性、磷回收效率及镁阳极电化学特征。同时,利用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散 X 射线光谱(EDS)和 X 射线衍射(XRD)对沉淀产物的形貌及物相进行表征。**【结果】** 研究表明,随着电流密度的升高,阳极镁离子的释放速率显著加快,促进了磷酸盐的沉淀与回收。当初始 pH 值为 7.2、极板间距为 5 cm、电解时间为 60 min、初始电流密度为 1.11 mA/cm^2 时,磷回收率达到 84.5%,沉淀产物为主要衍射峰强度高、半峰宽小的鸟粪石晶体;当电流密度增至 1.67 mA/cm^2 时,磷回收率提高至 92.4%,沉淀产物为主要衍射峰强度较弱、半峰宽较小的鸟粪石晶体;电流密度达 2.22 mA/cm^2 时,磷回收率仅略微提高至 92.72%,但沉淀产物转变为非鸟粪石结构的镁磷化合物。这表明,过高的电流密度可能导致电极表面反应机制的改变,并对鸟粪石的稳定性和结晶过程产生不利影响。**【结论】** 研究结果可为养猪废水中磷资源的回收与利用提供重要的理论依据和技术指导,同时为电化学鸟粪石沉淀反应器的设计和优化提供关键参数,促进资源循环利用和环境可持续发展。

关键词　电化学　电解反应器　镁阳极　鸟粪石　磷回收

中图分类号: X703　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1009-0177(2025)05-0086-13

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.05.010

Influencing Mechanism of Current Density on Release of Magnesium Ions from Magnesium Anode in Struvite Electrolytic Reactor——Case of Simulated Swine Wastewater Treatment

WU Xinglong, JIN Jinming, CHEN Li, DONG Ying, HUANG Xinyu, WANG Fang*

(*School of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi　445000, China*)

Abstract　[**Objective**] Phosphorus pollution is one of the main environmental problems in livestock and poultry breeding industry. In order to achieve sustainable development of phosphorus resources, phosphorus recovery from swine wastewater has been widely concerned. [**Methods**] The experiment was conducted using AZ31B magnesium alloy plates as the anode and TC4 titanium alloy plates as the cathode to construct a struvite electrolytic reactor. Through single-factor experiments, the pH changes in the reaction system, release characteristics of magnesium ions, the phosphorus recovery efficiency, and the electrochemical characteristics of

[**收稿日期**] 2024-10-07

[**基金项目**] 湖北省自然科学基金计划联合基金项目(2023AFD088);湖北省教育厅科学技术研究项目(Q20221902);高水平科研成果校内培育项目(PY22007);湖北民族大学大学生创新创业训练计划项目(S202310517020)

[**作者简介**] 吴兴隆(2003—　),男,研究方向为资源化磷回收,E-mail:2927471086@qq.com。

[**通信作者**] 王芳,硕士生导师,博士研究生,E-mail:fangwangvip2017@163.com。

magnesium anode were systematically investigated under different initial current densities. Meanwhile, the morphology and phase of the precipitated products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). [**Results**] The result showed that with the increase of current density, the release rate of anode magnesium ions was significantly accelerated, which promoted the precipitation and recovery of phosphate. When the initial pH value was 7.2, the electrode spacing was 5 cm, the electrolytic time was 60 min, and the initial current density was 1.11 mA/cm^2, the phosphorus recovery reached 84.5%, and the precipitated product was the struvite crystal with high main diffraction peak intensity and small half-peak width. When the current density increased to 1.67 mA/cm^2, the phosphorus recovery rate increased to 92.4%, and the precipitated product was the struvite crystal with weak main diffraction peak intensity and small half-peak width. When the current density reached 2.22 mA/cm^2, the phosphorus recovery rate was only slightly increased to 92.72%, but the precipitated products were transformed into non-struvite magnesium phosphorus compounds. This indicated that high current density may lead to changes in the reaction mechanism of the electrode surface and adverse effect on stability and crystallization process of struvite. [**Conclusion**] The research result can provide important theoretical basis and technical guidance for the recovery and utilization of phosphorus resources in swine wastewater, and provide key parameters for the design and optimization of electrochemical struvite precipitation reactor, so as to promote resource recycling and environmental sustainable development.

Keywords electrochemistry electrolytic reactor magnesium anode struvite phosphorus recovery

近年来,我国畜禽养猪业规模化发展,导致产生大量的养猪废水[1]。规模化生猪养殖业发展迅速,由此产生的环境污染问题也越来越引起人们的关注[2]。养猪废水中高含量的氮、磷元素常规净化处理工艺难以处理,让出水达标排放成为一道难题,但是,养猪废水中丰富的碳、氮、磷等资源可以转化为增值产品进行回收,从而实现废水的资源化利用[3]。磷污染是畜禽养殖业规模化带来的主要环境问题之一,并已成为急需解决的水污染治理难题。它对水环境和生态系统造成严重影响,因此需要采取有效措施,控制和减少畜禽养殖业对水体的磷污染。随着可持续发展战略的实施,人们越来越关注污水处理和资源回收的结合,而氮、磷不仅是生物必需的营养元素,也是宝贵的工业资源[4]。鸟粪石结晶技术进行高氮磷废水的处理已成为国内外在废水脱氮除磷及资源回收领域的研究热点之一[5]。该方法不仅兼具脱氮除磷功能,回收的鸟粪石中不存在有害的微生物病原体[6],可以作为一种环境友好的优质缓释肥料直接或间接地应用于农业与林业生产。利用鸟粪石沉淀法回收养猪废水的磷资源也可以在一定程度上能够缓解磷危机问题[7],实现磷资源的可持续发展,并为养猪废水的后续处理与利用提供良好的条件。来自环境的污染的压力和磷的不可再生性已经驱动了对磷回收的关注,鸟粪石结晶目前正被作为最有前途的技术之一[8]。鸟粪石沉淀产物由等量摩尔浓度的镁、铵和磷酸盐组成。其反应如式(1)。

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \downarrow + H^+ \quad (1)$$

在鸟粪石工艺中,镁是限制磷回收的主要因素,传统鸟粪石沉淀工艺是在应用时通过向废水中添加镁制剂析出鸟粪石,不仅运行成本较高,并且费时费力,尽管直接用商业镁盐是有效的,但额外投加镁盐导致了成本的增加,限制了该工艺的推广应用[9]。过去的报道[10]显示,镁的主要来源是化学试剂,如$MgCl_2$、$MgSO_4$及一些含高浓度镁的溶液,如海水、卤水等,使得废水中增加了大量干扰元素,导致鸟粪石晶体生长缓慢、晶粒细小、效率低下,所得沉淀产物纯度较低。电化学鸟粪石沉淀法相较于传统的鸟粪石沉淀法工艺,具有高效率和高纯度等优势。通过电解镁金属,可以获得大量纯净的Mg^{2+},从而显著减少了化学试剂可能带来的干扰。这种工艺为结晶反应提供了适宜的反应环境,从而得到更加纯净的目标产物。处理废水时可以通过控制设备电流来控制反应速度,提高效率[11-12]。其基本反应原理如式(2)~式(4)。

阳极反应: $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$ (2)

阴极反应: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$ (3)

总反应: $Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \downarrow + H^+$ (4)

目前电化学鸟粪石沉淀法的许多研究主要集中在磷酸盐的处理效率、鸟粪石晶型及其结晶沉淀等方面,而其中针对电流密度对镁阳极释放镁离子的

影响研究较少。为了更好地达到资源化高效治理养猪废水的目的,本文通过对建立的鸟粪石电解反应器进行试验研究,观察电流密度对镁阳极释放镁离子的过程中,废水的 pH、磷回收率、镁阳极及生成产物随反应时间的变化,研究结果有助于探究鸟粪石电解反应器中镁阳极释放镁离子的影响机制,并为畜禽养殖行业生态环境高质量发展提供参考依据和理论支撑。

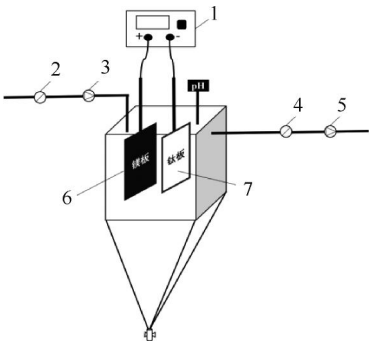
1　材料和方法

1.1　合成溶液制备

研究废水采用模拟养猪废水,制备了氨氮、PO_4^{3-}-P 质量浓度分别为 120、60 mg/L 的模拟养猪废水,其中 COD 以葡萄糖贡献,具体是将分析纯试剂磷酸二氢钠和氯化铵(中国国药化学试剂有限公司)溶解在含 860 mg/L 无水葡萄糖(中国国药化学试剂有限公司)的纯水中制备氨氮、PO_4^{3-}-P 和 COD 质量浓度分别为 120、60、860 mg/L 的合成废水。

1.2　试验装置

本试验采用亚克力板材料构建的鸟粪石电解反应器(图 1)开展镁金属电解释放镁离子的试验研究,通过将镁金属板和钛板分别作为阳极和阴极沉浸于模拟废水中,以外接的电化学工作站(CS150 Min COM)提供电流,形成鸟粪石电解反应器,电解反应器的总容量为 2 L,试验液体的体积为 1 L。阳极由 AZ31B 镁金属板制成,阴极由 TC4 钛合金板制成;规格均为 15 cm×6 cm×2 cm。两电极之间的距离为 5 cm。电解反应器中的阳极和阴极被固定到电解反应器的顶端,外接电化学工作站。



注:1—电化学工作站;2—进水流量计;3—进水蠕动泵;4—出水流量计;5—出水蠕动泵;6—镁阳极板;7—钛阴极板。

图 1　鸟粪石电解反应器装置

Fig. 1　Set-Up of Struvite Electrolytic Reactor

1.3　试验过程和数据处理

本试验采用恒电流电解试验方法,研究不同电流密度对镁阳极释放镁离子的影响。试验过程中,电解反应器仅在开始时填充 1 次合成废水,并保持封闭状态,无额外进料和排放。参考 Cai 等[13]的试验参数,试验分为 4 个组,分别对阳极和阴极施加 0.56、1.11、1.67、2.22 mA/cm^2 电流密度的恒电流。所有试验均在室温(25~27 ℃)下进行。在每组试验过程中,将镁阳极和钛阴极浸入合成废水中并固定,同时施加相应的电流进行 1 h 的恒电流电解。通过比较不同电流强度下镁阳极的电解过程,分析镁离子释放机制。为了确保试验初始条件一致,每个试验前均用砂纸打磨镁金属板,去除表面氧化层。试验结束后,测量样品中 PO_4^{3-}-P、氨氮和镁金属的含量,以磷回收率,镁离子含量和鸟粪石的形貌表征作为评价指标。

磷回收率和镁离子反应率的计算如式(5)~式(6)。

$$P = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100\% \tag{5}$$

$$M = \frac{c - c_0}{c} \times 100\% \tag{6}$$

其中:P——磷回收率;

ρ_0——溶液中初始的磷酸盐质量浓度,mg/L;

ρ——溶液中反应后的磷酸盐质量浓度,mg/L;

M——镁离子反应率;

c_0——溶液中初始的镁离子质量浓度,mg/L;

c——溶液中反应后的镁离子质量浓度,mg/L。

1.4　分析方法

每隔 10 min 从电解溶液中收集 10 mL 的样品溶液,用离心管保存,采用钼酸盐分光光度法(UV-5100),测量液体中的磷酸盐浓度,采用原子吸收分光光度法(WFX-210 型火焰原子吸收光谱仪)测量液体中的镁离子浓度。试验结束后,将收集的沉淀产物在 40 ℃烘箱内干燥 48 h。利用 X 射线衍射(XRD)(XRD-6100,Cu 靶)对干燥后的沉淀产物进行物相分析,利用扫描电子显微镜(SEM)(tescan

vega3)观察干燥后的沉淀产物形态。

2 结果与讨论

2.1 不同初始电流密度条件下的电解镁阳极过程

2.1.1 pH 变化

废水初始 pH 是影响鸟粪石结晶过程的重要因素[14]。因此,对反应器分别采用 0.56、1.11、1.67、2.22 mA/cm^2 的电流密度进行电解试验,由图 2 可知,随着电流密度的增加,溶液的 pH 呈现不同程度的上升。试验中,初始 pH 值为 7.2,经过 1 h 反应后,0.56 mA/cm^2 的 pH 值上升至 8.3,1.11 mA/cm^2 的 pH 值上升至 9.4,1.67 mA/cm^2 的 pH 值上升至 9.8,2.22 mA/cm^2 的 pH 值则达到了 10.1。pH 的变化主要归因于电解过程中阴极析氢反应的增强,以及镁阳极电解产生 $Mg(OH)_2$。在电解过程中,镁金属板表面附近的局部反应会导致局部 pH 迅速升高,从而促使 $Mg(OH)_2$ 沉淀生成。在镁金属板表面形成 $Mg(OH)_2$ 沉淀层,这与已有研究[15]结果一致。然而,由于废水中 Cl^- 的存在,导致 $Mg(OH)_2$ 膜在极板表面不稳定,容易脱落。同时,在电解过程中,镁金属板表面还会产生 H_2 气泡,这些气泡将脱落的 $Mg(OH)_2$ 从高 pH 区域带入溶液中[16]。因为溶液整体的 pH 低于镁金属板表面附近的局部 pH,脱落的 $Mg(OH)_2$ 会部分溶解,重新生成 Mg^{2+} 和 OH^-,所以溶解态的 Mg^{2+} 随后与溶液中的 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ 发生反应,形成鸟粪石结晶沉淀。电流密度的不同会影响析氢反应与镁离子释放的速率,从而导致 pH 上升速率的差异。已有研究[17-18]表明,鸟粪石结晶反应的最佳 pH 值为 8.5~9.5。因此,在本试验条件下,除 0.56 mA/cm^2 电流外,其他试验条件下的 pH 均符合鸟粪石生成的最佳条件。这表明,随着电解反应的进行,溶液的 pH 会逐渐上升,但过高或过低的 pH 均不利于鸟粪石的生成。在 0.56 mA/cm^2 和 2.22 mA/cm^2 电流密度条件下,溶液的 pH 均未处于鸟粪石结晶的最佳范围。因此,在优化试验条件时,需要综合考虑电流密度与 pH 之间的平衡,以实现最佳的结晶效果。此外,本试验还表明,在一定条件下,通过牺牲镁阳极进行鸟粪石结晶反应,无需额外调整溶液的 pH,其本身产生的反应即可使溶液的 pH 达到鸟粪石生成的最佳范围。这一发现为电解法制备鸟粪石提供了理论基础与实践支持。

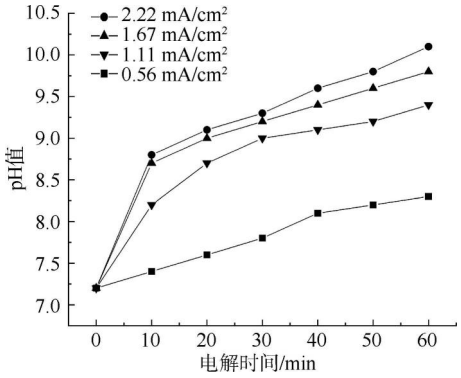


图 2 不同电流密度条件下 pH 值变化

Fig. 2 Change of pH Values under Different Current Density Conditions

2.1.2 镁离子的产生与电流的关系

根据法拉第电解定理和相关研究[19-20],阳极释放镁离子的速度与电流强度成正比关系。因此通过采用 0.56、1.11、1.67、2.22 mA/cm^2 的电流密度开展电解试验,阐明了镁离子的释放与电流密度之间的关系,结果如图 3 所示。由图 3(a)可知,随着电流密度的增加,磷酸盐浓度和镁离子浓度发生显著变化。具体而言,磷酸盐浓度呈现不同程度的下降,而镁离子浓度则显著上升。在 0.56 mA/cm^2 电流密度下电解 60 min 后,溶液中磷酸盐质量浓度降至 24.78 mg/L,镁离子质量浓度上升至 44.52 mg/L;当电流密度增加至 1.11 mA/cm^2 时,磷酸盐质量浓度进一步下降至 9.95 mg/L,同时镁离子质量浓度升高至 165.02 mg/L;在 1.67 mA/cm^2 电流密度条件下,磷酸盐质量浓度降低至 4.87 mg/L,镁离子质量浓度达到 214.18 mg/L;而在 2.22 mA/cm^2 条件下,磷酸盐质量浓度降至 4.65 mg/L,镁离子质量浓度则提高至 221.91 mg/L。由图 3(b)可知,在为期 1 h 的电解试验,当电流密度分别为 1.11、1.67 mA/cm^2 和 2.22 mA/cm^2 时,磷回收率均超过 80%,分别为 84.5%、92.4%和 93.7%。然而,在 0.56 mA/cm^2 电解密度条件下,磷回收率仅为 61.3%。这是由于在低电流密度条件下,溶液的 pH 值最高仅达到 8.4,并未达到生成鸟粪石的最佳 pH 值条件(8.5~9.5),从而限制了磷酸盐的去除效率。此外,随着电解时间的延长,镁离子浓度的增加速率逐渐减缓,表明在反应过程中存在某些限制因素影响镁离子的释放。根据以往研究[21],施加电流可以有效促进镁离子的释放。然而,在 0.56 mA/cm^2 电流密度条件

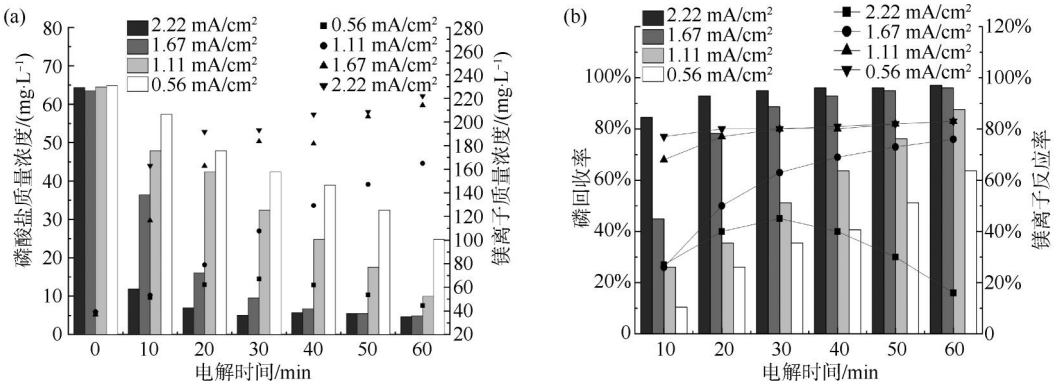


图 3　不同电流密度条件下(a)磷酸盐和镁离子浓度的变化;(b)磷回收率和镁离子反应率的变化

Fig. 3　(a) Changes of Phosphate and Magnesium Ion Concentrations; (b) Changes of Phosphate recovery Rates and Magnesium Ion Reaction Rates Under Different Current Density Conditions

下,镁离子浓度变化呈现先上升、后下降、再上升的趋势。这是在低电流密度条件下,电解镁离子的速度较慢,导致反应中镁离子的消耗速率超过其生成速率所致。相较之下,在 1.11、1.67 mA/cm^2 和 2.22 mA/cm^2 电流密度条件下,镁离子浓度随着电流密度的增加逐渐上升。然而,在 1.67 mA/cm^2 和 2.22 mA/cm^2 电流密度条件下,反应进行 30 min 后,镁离子浓度的增长趋于平缓。推测其可能与含氨模拟废水中形成的钝化层有关,该钝化层覆盖在镁阳极表面,降低了阳极的表面积-体积比,从而减缓了镁离子的释放速率。综上所述,随着电流密度的增加,镁离子释放速率显著提高,进而有效提升了磷的回收率。然而,高电流密度的同时也带来了更高的能耗,因此在实际应用中需要综合考虑电流密度与镁离子释放速率之间的平衡,以实现磷回收率最高的试验效果。

2.1.3　镁金属板表面特征

图 4 为反应后的阳极镁金属板表面的 SEM-能量色散 X 射线光谱(EDS)表征结果。根据此前研究[22],固液界面中的非均相沉淀比均匀液体更容易发生,因此,沉淀产物倾向于沉积在镁金属板表面。SEM 电镜图显示,经过 1 h 的反应,镁金属板被一层薄膜覆盖。在相同放大倍数下,高电流下的镁金属板产生更多的表面裂纹,裂纹之间更加密集,且附着物显著增加。相比低电流,高电流下形成的膜裂纹更宽、更深,表明电流密度的增加加剧了镁金属板的腐蚀。2.22 mA/cm^2 的镁金属表面腐蚀最为严重,同时表面存在更多的附着物。腐蚀颗粒与 Song 等[23]的研究结果相似,镁金属板表面形貌与之前研究完全一致,具有 MgO 和 $Mg(OH)_2$ 的非晶混合物特征[24]。结合图像分析与相关文献,可以得出结论:高电流密度下,镁金属板腐蚀程度显著加剧,表面裂纹更加明显,附着物数量更多。这进一步说明,随着电流密度的增加,镁阳极释放镁离子的过程中,金属板的腐蚀作用增强,进而可能影响镁离子的释放效率和反应器的运行稳定性。EDS 能谱图显示,镁金属板含有 C、N、O、Mg、P 等主要元素。随着电流密度的增大,EDS 图谱上磷元素的含量逐渐变少。在高 pH 以及高浓度镁和低浓度磷的条件下,可能会生成副产物 $Mg_3(PO_4)_2$[25]。根据 SEM 和 EDS 结果推测,电解处理后镁金属板上的沉积物可能是 Mg-N-P、Mg-C-O 或 Mg-O 化合物的混合物组成。综上所述,高电流密度下,镁金属板的腐蚀程度显著高于低电流密度条件下的腐蚀程度,表现为更宽、更深的裂纹,更厚的覆盖膜以及更低的磷酸盐浓度和更高的镁离子浓度。这些结果为深入理解电流密度对镁金属阳极行为的影响提供了重要依据,同时也为优化电解反应条件提供了参考。

2.2　生成物分析

将收集到的沉淀产物置于 40 ℃的烘箱中干燥后进行 XRD 和 SEM-EDS 表征。图 5 为 4 种不同电流密度条件下沉淀产物鸟粪石的 XRD 对比图。通过与商业鸟粪石(PDF 卡片号:03-0240)的对比分析,并使用 Jade6 软件进行比对,最终确定 0.56、1.11 mA/cm^2 和 1.67 mA/cm^2 电流密度条件下生成的沉淀产物的主要成分为鸟粪石,而 2.22 mA/cm^2 电流密度条件下生成的沉淀产物不是鸟粪石。通过对比不同电流密度条件下的衍射峰强度,可以清晰

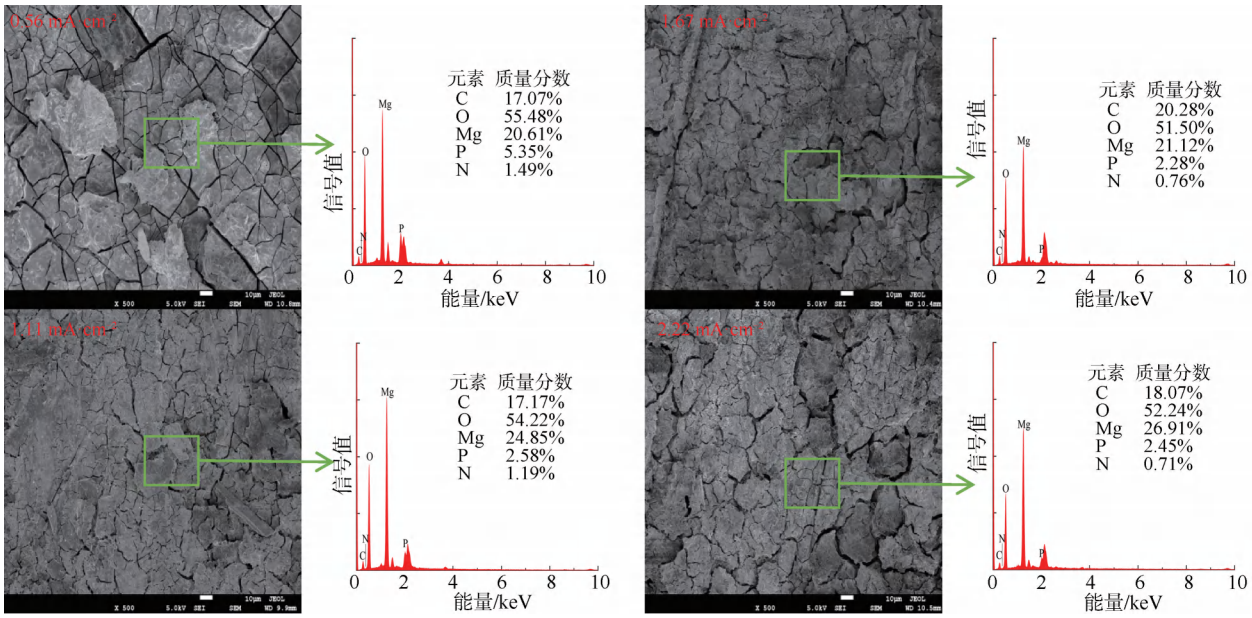


图 4 不同电流密度条件下镁金属板的 SEM-EDS 图

Fig. 4 SEM-EDS Diagram of Magnesium Metal Plate under Different Current Density Conditions

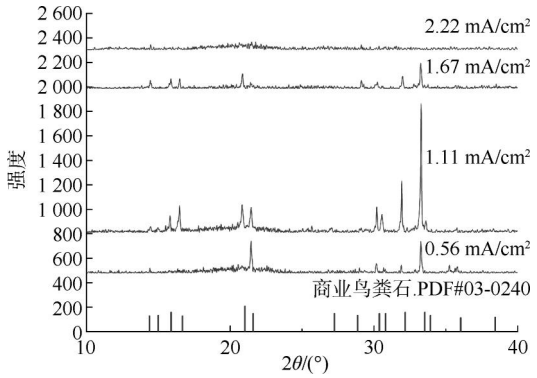


图 5 不同电流密度条件下沉淀产物鸟粪石的 XRD 图

Fig. 5 XRD Diagram of Precipitated Product Struvite under Different Current Density Conditions

地观察到，其中 1.11 mA/cm² 电流密度条件下，沉淀产物的衍射峰强度显著高于其他 3 种条件。较高的衍射峰强度意味着晶体结构更加有序，晶粒尺寸更大，这表明，在 1.11 mA/cm² 的电流密度下，鸟粪石的形成过程更加有效，产物中鸟粪石的含量更高。在该电流密度下，镁离子、磷离子和氨氮的含量处于最佳生成鸟粪石的条件，有利于鸟粪石的生成。XRD 图谱中较窄的衍射峰表明在该条件下生成的鸟粪石具有更高的结晶度。这意味着该条件下形成的鸟粪石结构更加稳定，也意味着其在实际应用中可能具有更好的性能。仅次于 1.11 mA/cm² 电流密度条件下的就是 1.67 mA/cm² 电流密度条件下生成的沉淀产物，相比之下，1.67 mA/cm² 电流密度条件下沉淀产物的衍射峰强度明显减弱，同时出现了更多的杂峰。但与 0.56 mA/cm² 和 2.22 mA/cm² 相比，1.67 mA/cm² 的产物具有更多的特征峰出现，纯度更高。

图 6 为 0.56 mA/cm² 电流密度下沉淀产物的表征结果。XRD 图谱中，特征峰清晰可见，并伴随着一些小的杂峰，表明沉淀产物中存在少量杂质。通过与商业鸟粪石（PDF 卡片号：03-0240）的对比分析，并使用 Jade6 软件进行比对，最终确定该沉淀产物的主要成分为鸟粪石。SEM 图显示沉淀产物呈现棒状晶体形态，这与鸟粪石的典型晶体结构相吻合。EDS 结果则提供了沉淀产物元素分布的定性分析，表明该晶体主要含有 C、N、O、Mg、P 等元素。这些元素的比例与鸟粪石的化学式（$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$）相一致，进一步佐证了沉淀产物的身份。除了主要的鸟粪石晶体外，SEM 图中还观察到一些细小物质。这些细小物质可能是 Mg-N-P、Mg-C-O 或 Mg-O 化合物的混合物，它们可能是沉淀过程中产生的副产物或未完全反应的中间产物。此外，图中还出现一些屑状物质，经分析是取样时刮下的一些滤纸纸屑，并非沉淀产物本身的组成部分。综上所述，图 6 的结果表明，在 0.56 mA/cm² 电流密度下，沉淀产物的主要成分为纯度不足且杂质较多的鸟粪石。SEM

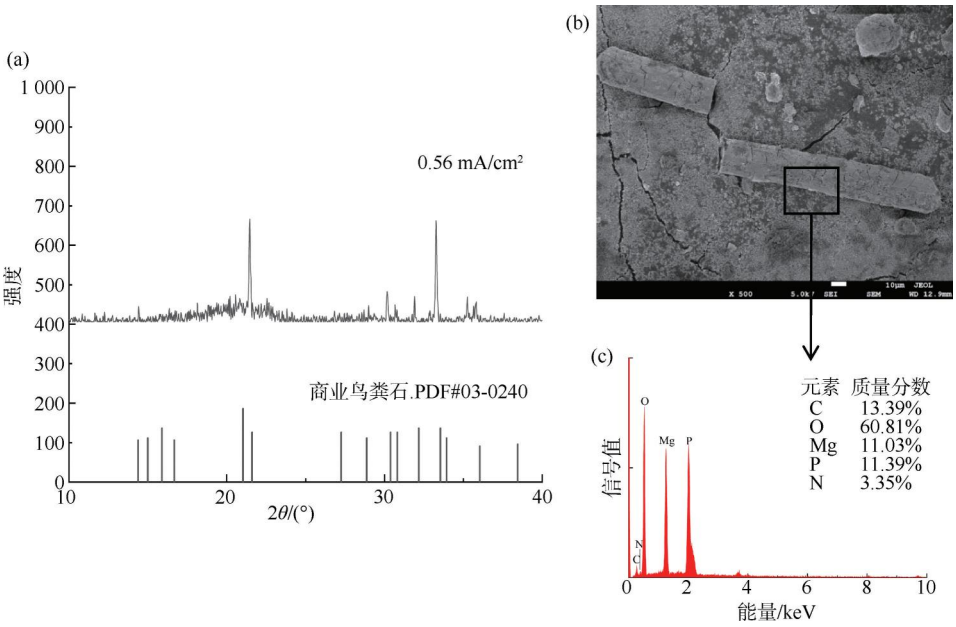


图 6　0.56 mA/cm² 的电流密度条件下沉淀产物鸟粪石的:(a) XRD 图;(b) SEM 图;(c) EDS 图

Fig. 6　Characterization of Struvite Precipitates Obtained at a Current Density of 0.56 mA/cm²: (a) XRD Image; (b) SEM Image; (c) EDS Image

和 EDS 分析进一步证实了该结论,并揭示了沉淀产物中可能存在的其他物质。

在 1.11 mA/cm² 电流密度下沉淀产物的表征结果如图 7 所示。通过使用 Jade6 软件与商业鸟粪石(PDF 卡片号:03-0240)进行对比分析,最终确定该沉淀产物的主要成分为鸟粪石。与图 6 中 0.56 mA/cm² 电流密度条件下的沉淀产物相比,图 7(a)的 XRD 图谱显示,1.11 mA/cm² 电流密度下的产物衍射峰值明显更高。这表明,在更高电流密度下,鸟粪石晶粒尺寸更大,结晶度更高,纯度也相对更高。SEM 图进一步印证了这一结论。图中显示,1.11 mA/cm² 电流密度下沉淀产物的棒状晶型更加完整,尺寸也更大,这与 XRD 结果中晶粒尺寸增大的结论相一致。EDS 图则显示了沉淀产物中元素分布的定量分析。与 0.56 mA/cm² 电流密度下的沉淀产物相比,1.11 mA/cm² 电流密度下沉淀产物中 Mg 和 P 元素的含量更高,这表明在更高电流密度下,鸟粪石的合成效率更高,产物中 Mg 和 P 元素的比例更接近理想的化学计量比。综上所述,在 1.11 mA/cm² 电流密度下,沉淀产物的晶粒尺寸更大、纯度更高,棒状晶型更加完整,且 Mg 和 P 元素的分布含量更高。这表明,提高电流密度可以有效地促进鸟粪石的合成,并获得更高质量的产物;然而,尽管在 1.11 mA/cm² 电流密度下产生的鸟粪石晶粒更大、纯度更高,以及元素分布更均匀,但磷回收率却不及在 1.67 mA/cm² 电流密度条件下的结果。因此,在优化反应条件时,需要综合考虑产物质量和磷回收率之间的平衡,以实现最佳的试验效果。

图 8 为 1.67 mA/cm² 电流密度下沉淀产物的表征结果。通过使用 Jade6 软件与商业鸟粪石(PDF 卡片号:03-0240)进行对比分析,最终确定该沉淀产物的主要成分为鸟粪石。与图 6 中 0.56 mA/cm² 电流密度下的沉淀产物相比,图 8(a)的 XRD 图谱显示在 1.67 mA/cm² 电流密度下,沉淀产物的特征峰更多,杂峰更少。说明在高电流密度下,生成的鸟粪石纯度更高。但与图 7 中 1.11 mA/cm² 电流密度下的沉淀产物相比,图 8(a)的 XRD 图谱显示在 1.67 mA/cm² 电流密度下,沉淀产物的衍射峰强度明显减弱,同时出现了更多的杂峰。这表明在更高电流密度下,鸟粪石的结晶度降低,晶粒尺寸变小,同时产生了更多的副产物。SEM 图进一步证实了这一结论。图中显示,1.67 mA/cm² 电流密度下沉淀产物的棒状晶型不完整,尺寸也较小,并且伴随着大量的杂质颗粒。这与 XRD 结果中晶粒尺寸减小,杂质增多的结论相一致。EDS 图则显示了沉淀产物中元素分布的定量分析。与 1.11 mA/cm²

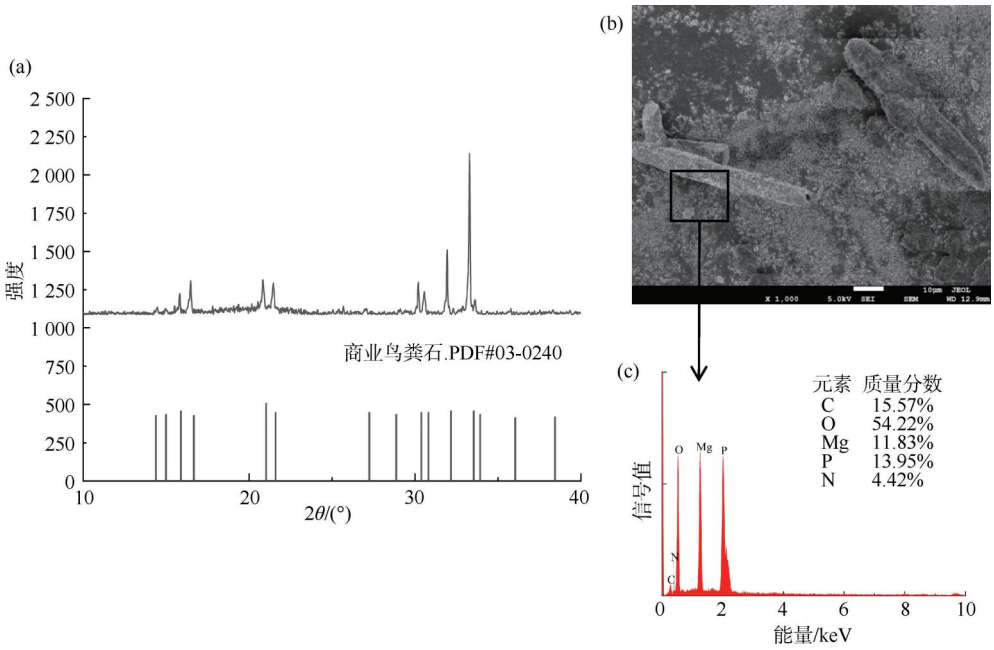


图 7 1.11 mA/cm^2 的电流密度条件下沉淀产物鸟粪石的:(a) XRD 图;(b) SEM 图;(c) EDS 图

Fig. 7 Characterization of Struvite Precipitates Obtained at a Current Density of 1.11 mA/cm^2: (a) XRD Image; (b) SEM Image; (c) EDS Image

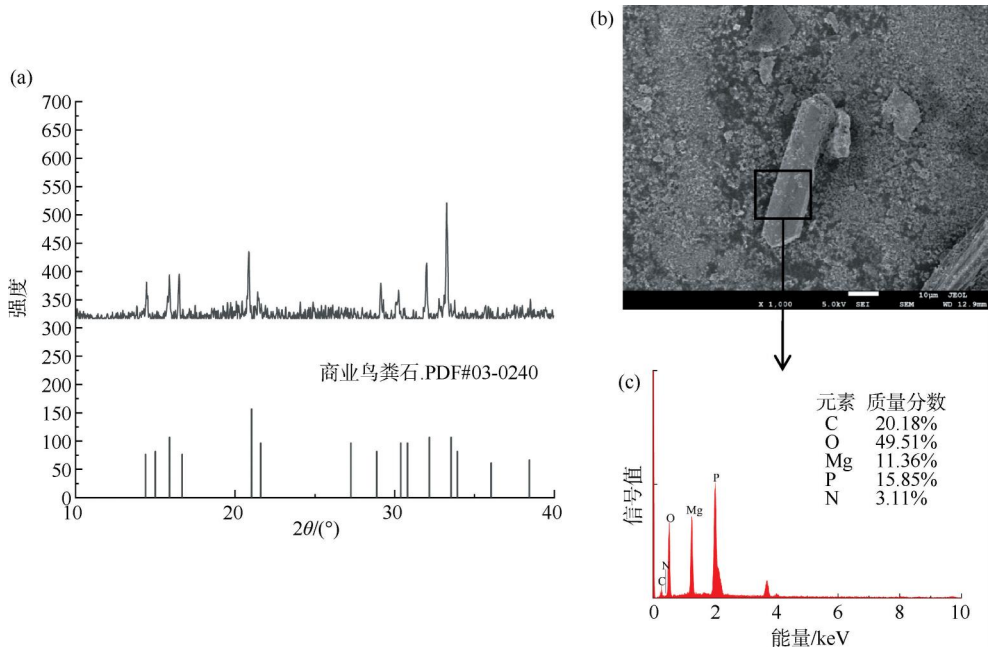


图 8 1.67 mA/cm^2 的电流密度条件下沉淀产物鸟粪石的:(a) XRD 图;(b) SEM 图;(c) EDS 图

Fig. 8 Characterization of Struvite Precipitates Obtained at a Current Density of 1.67 mA/cm^2: (a) XRD Image; (b) SEM Image; (c) EDS Image

电流密度下的沉淀产物相比,1.67 mA/cm^2 电流密度下沉淀产物中 Mg 和 P 元素的含量有所下降,这表明在更高电流密度下,虽然可以提高磷酸盐的回收率,但是鸟粪石的合成效率降低,产物中 Mg 和 P 元素的比例偏离了理想的化学计量比。综合分析以上结果,在 1.67 mA/cm^2 电流密度条件下,因反应过程中,pH 值超过 9.5,溶液中的部分 NH_4^+ 将转化为 NH_3[14]。进而导致一部分转化为 NH_3 溢出,导

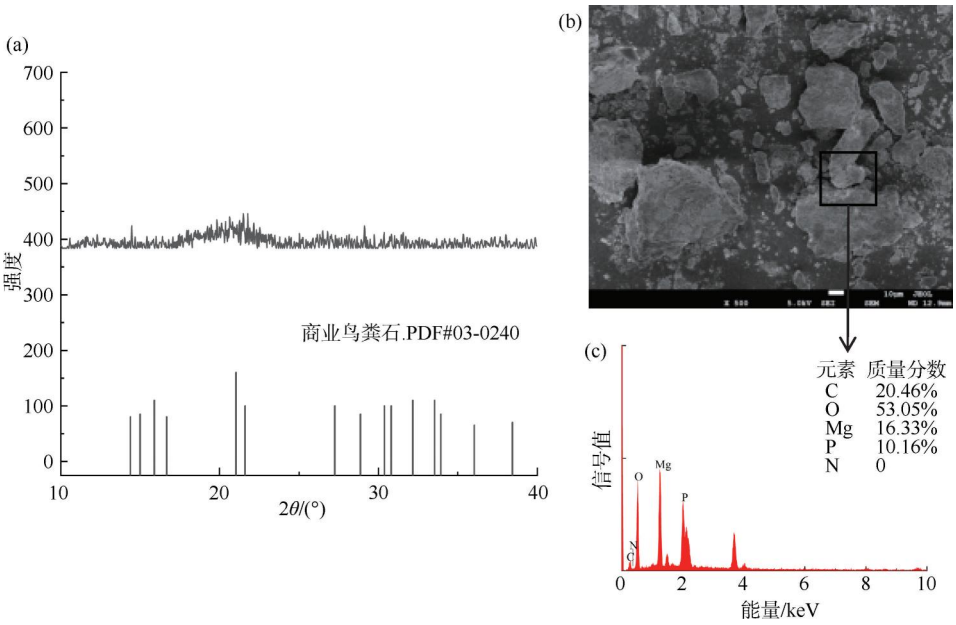


图 9　2.22 mA/cm^2 的电流密度条件下沉淀产物鸟粪石的:(a) XRD 图;(b) SEM 图;(c) EDS 图

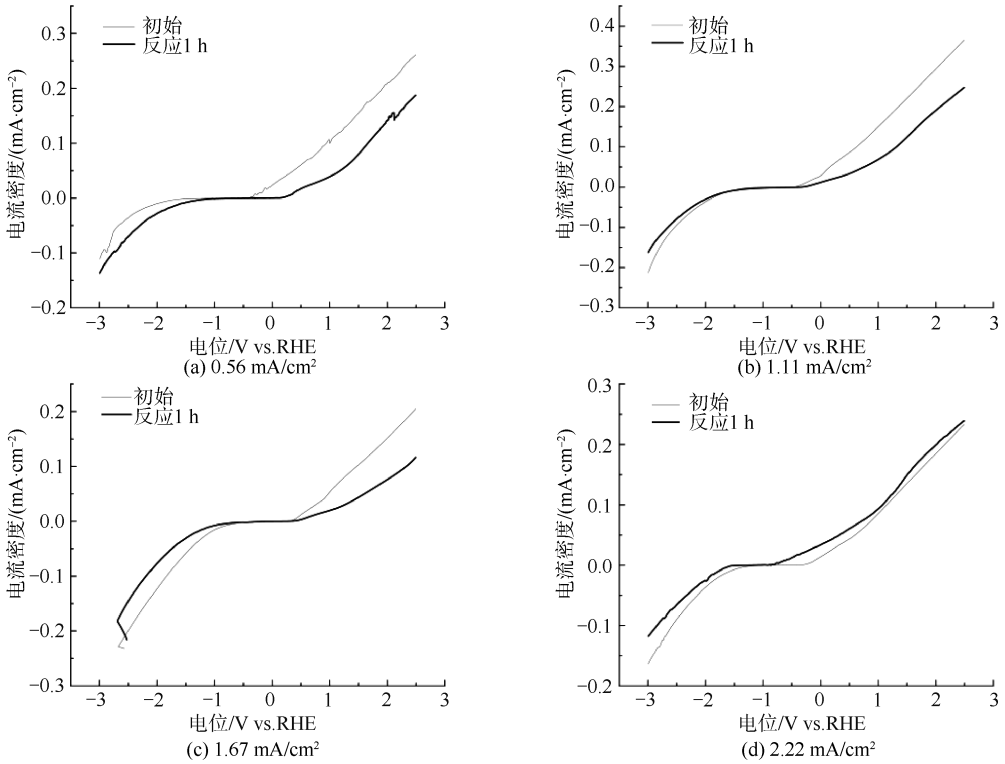
Fig. 9　Characterization of Struvite Precipitates Obtained at a Current Density of 2.22 mA/cm^2: (a) XRD Image; (b) SEM Image; (c) EDS Image

致氨氮浓度降低。而氨氮是鸟粪石结晶的主要影响因素之一,因此氨氮浓度的降低抑制了鸟粪石的结晶,导致产物中杂质增多,晶粒尺寸减小。这些结果表明,在高电流密度下,虽然可以加速电解过程,提升废水的磷回收率,但同时也可能导致氨氮的损失,从而影响鸟粪石的合成效率和产物质量。因此,需要进一步优化电解参数,例如控制电流密度、电解时间以及溶液组成等,以获得更高质量的鸟粪石产物。

图 9 为 2.22 mA/cm^2 电流密度下沉淀产物的表征结果。与之前试验结果不同的是,通过使用 Jade6 软件与商业鸟粪石(PDF 卡片号:03-0240)进行对比分析,发现该沉淀产物并非鸟粪石。由图 9(a)的 XRD 图谱中可知,该沉淀产物没有明显的鸟粪石特征峰。SEM 图中显示,该沉淀产物没有明显的晶体形态,而是呈现出许多块状物,这与鸟粪石的典型棒状晶体结构截然不同。同时,EDS 能谱图中氮元素的分布为 0,这表明该沉淀产物中并不含有氮元素。结合图 8 中 1.67 mA/cm^2 电流密度下沉淀产物的分析,在高电流的电解条件下,溶液 pH 值超过 9.5,溶液中的部分 NH_4^+ 将转化为 NH_3,同时模拟养猪废水中的氨氮被电解成氨气,导致氨氮的浓度急剧下降[13]。氨氮是鸟粪石结晶的主要影响因素之一,氨氮浓度的降低导致了鸟粪石的合成受到抑制,最终形成了除鸟粪石外的镁磷化合物。这表明在 2.22 mA/cm^2 电流密度下,沉淀产物的主要成分不是鸟粪石而是镁磷化合物。这与聂坤等[26]的研究结果,在高 pH 条件下,沉淀产物变为 $Mg_3(PO_4)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 相一致。SEM-EDS 图则显示了该沉淀产物中元素的分布情况。综上所述,图 9 的结果表明,在 2.22 mA/cm^2 电流密度下,高电流导致氨氮被电解成 NH_3,最终形成了镁磷化合物,而非鸟粪石。这说明在电解过程中,需要合理控制电流密度,以避免氨氮的过度损失,从而保证鸟粪石的有效合成。

2.3　镁阳极的电化学特征

当前,关于镁合金腐蚀的研究中,常用的电化学技术包括极化曲线、电化学阻抗以及恒电流/电位极化等方法[27]。极化曲线是通过在固定速率和固定间隔内扫描电极的电位,以获取电极电位与极化电流或极化电流密度之间的关系图谱。这种方法用于表征电极阳极和阴极的动力学特性[28]。图 10 为不同电流密度下,镁阳极在 100 mV/s 扫描速率、室温条件下的线性扫描伏安图(LSV),电位为 -3.0~2.5 V。试验结果表明,沉淀产物的形成对镁金属板的电导率产生了显著影响。在 0.56、1.11 mA/cm^2



注:扫描速率为 100 mV/s,电位为-3.0~2.5 V vs. RHE。

图 10 不同电流密度条件下反应 1 h 前后镁金属板的 LSV 曲线图

Fig. 10 LSV Curves of Magnesium Metal Plates before and after 1 h under Different Current Density Conditions

和 1.67 mA/cm^2 电流密度下,原镁金属板的电流密度增加率高于反应 1 h 后的镁金属板。这种现象表明,在这些电流密度下,沉淀产物的形成导致了镁金属板表面形成了 1 层厚的绝缘层,阻碍了电荷的传递,从而降低了镁金属板的电导率。这与 Cai 等[13]的研究一致。然而,在 2.22 mA/cm^2 电流密度下,镁金属板情况与之相反,反应 1 h 后的镁金属板电流密度增加率相比原镁金属板略有提高。这一现象可能与沉淀产物的特殊结构有关。据以往研究[29]表明,少量裂纹和一层沉淀产物可以作为第二阴极相,提高镁金属板的电导率。这可能是由于沉淀产物中存在微小的裂纹和孔隙,这些结构可以为电荷传递提供通道,从而提高镁金属板的电导率。这进一步证实了在 2.22 mA/cm^2 电流密度条件下,有更高的电解效率,导致废水中的氨氮被大量地电解,无法生成鸟粪石沉淀。这些试验结果表明,沉淀产物的形成对镁金属板的电导率的影响并非单一的。在低电流密度下,沉淀产物会形成一层致密的绝缘层,降低电导率。而在高电流密度下,沉淀产物可能形成一些有利于电荷传递的结构,从而提高电导率。

2.4 环境影响评估

本文系统考察了电化学鸟粪石沉淀法回收磷过程中电流密度对环境影响的关键作用。试验结果清晰地揭示了电流密度对磷回收效率和沉淀产物晶相的显著影响。在适宜的电流密度(1.11~1.67 mA/cm^2)下,该方法不仅能够实现较高的磷回收率(84.5%~92.4%),而且能够生成结晶度良好的鸟粪石沉淀物,这为磷资源的回收与再利用提供了重要的技术支撑。鸟粪石作为一种缓释肥料,其应用潜力可有效减少对不可再生磷矿资源的依赖,并有助于缓解水体富营养化问题[30]。然而,当电流密度超出适宜范围,达到 2.22 mA/cm^2 时,尽管磷回收率仅有微幅提升(至 93.7%),但沉淀产物的晶相却发生了显著的转变,由鸟粪石转变为 $Mg_3(PO_4)_2$ 和 $Mg(OH)_2$。这种晶相的改变不仅降低了沉淀产物的应用价值,还可能导致磷在环境中的迁移和转化行为发生改变,从而引入潜在的环境风险[31]。因此,本研究强调了在电化学鸟粪石沉淀法回收磷过程中,精确控制电流密度的必要性。在能耗方面,较高的电流密度虽然能略微提高磷回收率,但同时也意味着更高

的能量输入。电流密度从 1.11 mA/cm^2 提升至 2.22 mA/cm^2,虽然磷回收率提升了 8%,但电解过程所需的电能显著增加。这种能耗的增加不仅直接提高了运行成本,还可能带来间接的环境影响,例如,如果电力来源依赖化石燃料,则会增加温室气体排放。在副产物处理方面,电流密度对沉淀产物的晶相组成和资源化利用潜力具有重要影响。当电流密度控制为(例如本试验中的 1.11~1.67 mA/cm^2)时,主要产物为鸟粪石,这是一种具有缓释肥料价值的物质,可以直接应用于农业领域,从而实现磷资源的有效回收和再利用[32]。然而,当电流密度超出最佳范围时,沉淀产物会由鸟粪石转变为其他类型的磷酸镁,例如 $Mg_3(PO_4)_2$。相比于鸟粪石,这些磷酸镁盐的肥料效用和市场价值可能存在差异,且溶解度和生物有效性也可能不同[33]。如果不能有效利用这些磷酸镁副产物,则可能需要额外的处理或处置,例如将其转化为其他更有价值的磷酸盐产品,或进行安全填埋,这无疑会增加资源浪费和潜在的环境压力,例如能源消耗、化学品使用和废物产生等。因此,在实际应用中,必须严格将电流密度控制在最佳范围内,以确保磷回收效率和产物质量,同时降低能量消耗和潜在的环境风险。未来的研究应着重于优化电化学鸟粪石沉淀工艺参数,包括 pH、电极材料和电解时间等,以期在提高磷回收效率和产物质量的同时,进一步降低能耗,并对电解过程中产生的副产物进行有效控制和处理。综合以上分析,电化学鸟粪石沉淀法回收磷作为一种具有应用前景的环保技术,在实际应用中需要充分考虑电流密度等关键参数的影响,并对电解过程的能耗和副产物处理进行全面评估[34]。通过技术优化和环境管理,可以最大限度地发挥该方法的环境效益,实现磷资源的可持续利用。

3　结论

在本文中,通过比较不同电流密度条件下镁阳极的电解过程,探究了镁阳极释放镁离子的影响。试验结果表明:(1)随着电流密度增加,pH 呈现不同程度的上升。增大电流密度可以加快镁离子的释放,提高磷酸盐的回收率。在高电流密度下,镁金属板的腐蚀程度较低电流密度下更大,裂纹更宽,覆盖膜更厚,磷酸盐浓度更低,镁离子浓度更高,导致更严重的腐蚀作用,影响了镁离子的释放和反应器的稳定性;(2)在生成鸟粪石的过程中,1.11 mA/cm^2 的电流密度条件下显示出最高的生成质量和晶体结构完整性,是本试验中生成鸟粪石的最佳条件。但是,磷回收率仅为 84.5%。在 1.67 mA/cm^2 的电流密度条件下,虽然鸟粪石质量略有降低,但磷回收率可达 92.4%。然而,在 2.22 mA/cm^2 电流密度下,高电流导致氨氮被电解成氨气,最终形成镁磷化合物而非鸟粪石;(3)通过 LSV 测定,沉淀产物的形成对镁金属板的电导率影响并不单一。低电流密度下,沉淀产物形成致密绝缘层,降低电导率。而在高电流密度下,沉淀产物可能形成有利于电荷传递的结构,提高电导率。本研究旨在更有效处理和利用养猪废水中的磷元素,实现镁阳极释放镁离子的高效回收利用。这些发现为畜禽养殖行业生态环境高质量发展提供了有益的参考和启示。

参考文献

[1] LI L F, AI J, HE H, et al. Molecular-level insights into the transformation and degradation pathways of dissolved organic matter during full-scale swine wastewater treatment[J]. Science of the Total Environment, 2024, 909: 168604. DOI: 10.1016/scitotenv.2023.168604.

[2] 章恬恬, 关正军, 张洋洋, 等. 过滤养猪废水厌氧发酵微生物菌群结构及动态变化[J]. 环境工程, 2021, 39(8): 55-61.
ZHANG T T, GUAN Z J, ZHANG Y Y, et al. Microbial flora structure and its dynamic changes during anaerobic fermentation of filtered swine wastewater[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(8): 55-61.

[3] 黄陈明慧, 党腾飞, 肖一诺, 等. 养猪废水资源化技术研究进展[J]. 应用化工, 2025, 54(2): 434-438.
HUANG C M H, DANG T F, XIAO Y N, et al. Research progress on resource recovery from swine wastewater[J]. Applied Chemical Engineering, 2025, 54(2): 434-438.

[4] 王晨宇, 操家顺, 罗景阳, 等. 结晶法用于污水厂中磷元素回收研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(10): 2573-2580.
WANG C Y, CAO J S, LUO J Y, et al. Research progress of crystallization method for phosphorus recovery in wastewater treatment plants[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(10): 2573-2580.

[5] 张红亮, 赵振振, 谭婧, 等. 鸟粪石法回收沼液中氮磷技术分析[J]. 化工管理, 2023(5): 149-151, 164.
ZHANG H L, ZHAO Z Z, TAN J, et al. Analysis on the technology of recovering nitrogen and phosphorus from biogas slurry by struvite method[J]. Chemical Industry Management, 2023(5): 149-151, 164.

[6] SAERENS B, GEERTS S, WEEMAES M. Phosphorus recovery as struvite from digested sludge-experience from the full scale [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 280: 111743. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111743.

[7] 温嘉怡, 章绍康, 温镕遥, 等. 鸟粪石作为高品位磷矿缓解磷危机的分析[J]. 江西化工, 2022, 38(3): 15-17.
WEN J Y, ZHANG S K, WEN R Y, et al. Analysis of struvite as a high positional phosphate mine relieve phosphorus crisis[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2022, 38(3): 15-17.

[8] LI B, BOIARKINA I, YU W, et al. Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design[J]. Science of the total Environment, 2019, 648: 1244-1256. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.166.

[9] 李林隆. 活性滑石粉结晶鸟粪石从模拟养猪废水中回收磷的处理技术研究[D]. 东莞: 东莞理工学院, 2024.
LI L L. Study on treatment for phosphorus recoval from simulated swine wastewater using activated talcum powder crystallized struvite[D]. Dongguan: Dongguan University of Technology, 2024.

[10] 张荣新, 刘祎, 傅金祥, 等. 鸟粪石沉淀法处理高浓度氮磷废水研究进展[J]. 环境污染与防治, 2024, 46(8): 1175-1183.
ZHANG R X, LIU Y, FU J X, et al. Research progress on the treatment of high concentration nitrogen and phosphorus wastewater by struvite precipitation method[J]. Environmental Pollution & Control, 2024, 46(8): 1175-1183.

[11] 薛海斌. 脉冲电化学法结晶制备鸟粪石的效率及机理研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2024.
XUE H B. Efficiency and mechanism study of crystalline struvite preparation using alternating pulse current electrochemical[D]. Shihezi: Shihezi University, 2024.

[12] 李爱秀. 沼液过滤及鸟粪石沉淀法回收氮磷试验研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
LI A X. Study on recovery of nitrogen and phosphorus by struvite precipitation and filtrations of biogas slurry [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2018.

[13] CAI Y Y, HAN Z Y, LIN X C, et al. Mechanisms of releasing magnesium ions from a magnesium anode in an electrolysis reactor with struvite precipitation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(1): 106661. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106661.

[14] 龙柯桦. 有机物对鸟粪石电化学结晶回收氮磷的影响研究[D]. 东莞: 东莞理工学院, 2023.
LONG K H. Study on the effect of organic matter on nitrogen and phosphorus recovery from struvite by electrochemical precipitation [D]. Dongguan: Dongguan University of Technology, 2023.

[15] 李健, 宋繁永, 徐晓鸣, 等. 电化学 MAP 工艺对鸡粪沼液中氮磷回收的试验[J]. 净水技术, 2023, 42(11): 82-90, 158.
LI J, SONG F Y, XU X M, et al. Experiment of electrochemical MAP process for nitrogen and phosphorus recovery in chicken manure biogas fluid[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(11): 82-90, 158.

[16] 林孝昶. 猪场沼液镁阳极双室电解除磷工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
LIN X C. Study on the removal of phosphorus from swine biogas digestion slurry by a two-chamber electrolysis cell with magnesium anode[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.

[17] ZHANG Z, SHE L, ZHANG J, et al. Electrochemical acidolysis of magnesite to induce struvite crystallization for recovering phosphorus from aqueous solution [J]. Chemosphere, 2019, 226: 307-315. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.106.

[18] LIN X, HAN Z, YU H, et al. Struvite precipitation from biogas digestion slurry using a two-chamber electrolysis cell with a magnesium anode [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 1598-1607. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.224.

[19] 张赛辉, 林晓敏, 冉启洋, 等. 基于 MAP 沉淀法的黑水中氮、磷元素回收技术[J]. 中南林业科技大学学报, 2021, 41(12): 138-145.
ZAHNG S H, LIN X M, RAN Q Y, et al. The recycling technology of nitrogen and phosphorus in black water by MAP precipitation [J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2021, 41(12): 138-145.

[20] 黄彬, 郭惠娟, 毛林强, 等. 磷酸铵镁(MAP)结晶法回收粪污/秸秆混合发酵沼液中氮磷的特性研究[J]. 中国沼气, 2018, 36(3): 72-77.
HUANG B, GUO H J, MAO L Q, et al. Recovery of nitrogen and phosphorus from biogas slurry of pig manure-straw mixed fermentation[J]. China Biogas, 2018, 36(3): 72-77.

[21] 王爱玲, 党梅菊, 刘玉辉, 等. 直流干扰下新型镁铝合金牺牲阳极的腐蚀特性研究[J]. 材料保护, 2022, 55(7): 110-118.
WANG A L, DANG M J, LIU Y H, et al. Study on corrosion characteristics of new Mg-Al alloy sacrificial anode under DC interference[J]. Materials Protection, 2022, 55(7): 110-118.

[22] KÉKEDY-NAGY L, MOORE J P, ABOLHASSANI M, et al. The passivating layer influence on Mg-based anode corrosion and implications for electrochemical struvite precipitation[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(12): E358. DOI: 10.1149/2.0901912jes.

[23] SONG Z, ZHANG Z, DU A, et al. Insights into interfacial speciation and deposition morphology evolution at Mg-electrolyte interfaces under practical conditions [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 48: 299-307. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.02.019.

[24] TAHERI M, PHILLIPS R C, KISH J R, et al. Analysis of the surface film formed on Mg by exposure to water using a FIB cross-section and STEM-EDS[J]. Corrosion Science, 2012, 59: 222-228. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.03.001.

(下转第 158 页)

[14] LABBAN O, LIU C, CHONG T H, et al. Fundamentals of low-pressure nanofiltration: Membrane characterization, modeling, and understanding the multi-ionic interactions in water softenin [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 521: 18-32. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.08.062.

[15] 王祯宜. 薄膜复合纳滤膜结构设计及脱盐性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
WANG Z Y. Structure design of thin-film composite nanofiltration membrane for desalination[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.

[16] 陈浩. 含盐废水 $CaSO_4$ 结垢倾向及其软化工艺研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.
CHEN H. Study on calcium sulfate scaling tendency and softening process of saline wastewater[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2018.

[17] 徐海, 郦和生, 王崇. 硫酸钙结晶过程及其影响因素研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(5): 67-69.
XU H, LI H S, WANG D. Study on $CaSO_4$ crystallization process and its influential factors [J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(5): 67-69.

[18] 李利华, 崔勇, 蒋玉明, 等. 反渗透膜阻垢剂投加量优化及其阻垢性能评价[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(3): 135-141.
LI L H, CUI Y, JIANG Y M, et al. Opimization of reverse osmosis membrane scale inhibitor and its performance evaluation [J]. Membrane Science and Technology, 2021, 41(3): 135-141.

[19] DAI Z, ZHAO Y, PAUDYAL S, et al. Gypsum scale formation and inhibition kinetics with implications in membrane system [J]. Water Research, 2022, 225: 119166. DOI: 10.1016/j.waters.2022.119166.

[20] 张漫路, 赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(1): 1-10.
ZHANG M L, ZHAO J M. Research progress of synergistic inhibition effect and mechanism[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(1): 1-10.

[21] 代丹阳, 陈逸琛, 祝文哲, 等. 废旧反渗透膜循环再利用研究现状与进展[J]. 化工进展, 2021, 40(4): 2290-2297.
DAI D Y, CHEN Y C, ZHU W Z, et al. Recycling of spent RO membranes: Review of reasearch status and progress [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(4): 2290-2297.

(上接第 97 页)

[25] 谭鑫. 电化学沉淀磷酸铵镁-电氧化一体化对高氮磷废水脱氮除磷研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2020.
TAN X. Electrochemical precipitation of magnesium ammonium phosphate-electro-oxidation integration removal nitrogen and phosphorus removal for high-concentration nitrogen and phosphorus wastewater [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2020.

[26] 聂坤, 杨成建, 李志华, 等. 鸟粪石结晶-絮凝沉淀同步法回收养殖场废水的氮磷[J]. 水处理技术, 2022, 48(7): 38-42.
NIE K, YANG C J, LI Z H, et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus in farm wastewater by struvite crystallization-flocculation sedimentation[J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(7): 38-42.

[27] 刘泽琪, 何潇潇, 祁康, 等. AZ91D 镁合金和 2002 铝合金在 0.5 mg/L NaCl 溶液中的电偶腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(6): 1016-1026.
LIU Z Q, HE X X, QI K, et al. Galvanic Corrosion Behavior for galvanic couple of AZ91D Mg-alloy/2002 Al-alloy in 0.5 mg/L NaCl solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2022, 42(6): 1016-1026.

[28] 黄居峰, 宋光铃. 镁合金腐蚀测试与分析研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44(3): 519-528.
HUANG J F, SONG G L. Research progress on corrosion testing and analysis of Mg-alloys [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2024, 44(3): 519-528.

[29] LIN Z, WANG T, YU X, et al. Functionalization treatment of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys: A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 879: 160453. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160453.

[30] JONES A, BROWN B. Struvite as a slow-release fertilizer: Benefits and applications[J]. Journal of Sustainable Agriculture, 2022, 20(1): 56-78.

[31] DAVIS C, WILSON D. Comparison of magnesium phosphate minerals: Solubility, stability and environmental implications [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 35(5): 987-993.

[32] SULTANA R, KÉKEDY-NAGY L, DANESHPOUR R, et al. Electrochemical recovery of phosphate from synthetic wastewater with enhanced salinity [J]. Electrochimica Acta, 2022, 426: 140848. DOI:10.1016/j.electacta.2022.140848.

[33] SULTANA R, GREENLEE L F. The implications of pulsating anode potential on the electrochemical recovery of phosphate as magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 459: 141522. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141522.

[34] MILLER E, GARCIA F. Optimization and life cycle assessment of electrochemical phosphorus recovery [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 100(2): 456-478.