

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.07.011

从部分水解尿液中同步回收磷资源与电能

张琪^{1,2,3}, 邓迎迎^{2,3}, 刘元²

(1. 重庆交通大学 河海学院, 重庆 400074; 2. 中国科学院 重庆绿色智能技术研究院,
重庆 400714; 3. 中国科学院大学 资源与环境学院, 北京 100049)

摘要: 部分水解尿液获取方便,而鸟粪石是一种优质的含磷缓释肥,具有较高的经济价值,故以部分水解尿液为研究对象,试图在镁空气燃料电池平台上实现高纯度鸟粪石回收并保留尿液中的大部分尿素。尿液水解度理论计算和磷回收实验的结果共同表明,10%的尿液水解度能够提供足够的铵盐、碱度和缓冲能力,有利于鸟粪石沉淀的生成。镁空气燃料电池经过60 min的反应后,收集到的沉淀产物中鸟粪石(包括钾型鸟粪石)占比为94.92%,此时对尿液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率可以达到95.86%,尿液中95.74%的初始尿素得以保留,并且每处理 1 m^3 的尿液能够同时回收 $0.044\text{ kW}\cdot\text{h}$ 的电能。因此,部分水解尿液可在镁空气燃料电池中实现高纯度鸟粪石沉淀和电能的同步回收。

关键词: 尿液; 鸟粪石; 磷回收; 镁空气燃料电池; 尿素; 水解度

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)07-0073-06

Simultaneous Recovery of Phosphorus and Electricity from Partially Hydrolyzed Urine

ZHANG Qi^{1,2,3}, DENG Ying-ying^{2,3}, LIU Yuan²

(1. College of River and Ocean Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China; 3. College of Resource and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: It is easy to obtain partially hydrolyzed urine, and struvite is a high-quality phosphorus containing slow-release fertilizer with high economic value. This paper aimed to recover high-purity struvite precipitates from partially hydrolyzed urine and preserve most of the urea in a magnesium-air fuel cell (MAFC) platform. The results of urine hydrolyzed theoretical calculations and phosphorus recovery experiment showed that the hydrolysis degree of 10% was favor for the struvite precipitation since urine could provide sufficient ammonium salt, alkalinity and buffering capacity. After 60 min of reaction in MAFC, the proportion of struvite (including potassium struvite) in the collected precipitates was 94.92%, and the removal rate of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ in the urine reached 95.86%. The initial urea with proportion of 95.74% was preserved, and the treatment of 1 m^3 of urine simultaneously recovered $0.044\text{ kW}\cdot\text{h}$ of electricity. Therefore, partially hydrolyzed urine can achieve simultaneous recovery of high-purity struvite

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978641、52122007)

通信作者: 刘元 E-mail: liuyuan@cigit.ac.cn

precipitation and electricity in MAFCs.

Key words: urine; struvite; phosphorus recovery; magnesium-air fuel cell; urea; hydrolysis degree

磷是构成生命的必需元素,但开放的磷循环使磷成为了一种几乎不可再生的资源。尿液含磷量高且排放量大^[1],是理想的磷回收来源。从尿液中以鸟粪石的形式回收磷资源不仅能够减轻生活污水的处理负荷,同时回收得到的鸟粪石作为一种优质的含磷缓释肥还具有较高的经济价值^[2]。新鲜尿液在储存过程中会被脲酶催化水解引起尿素浓度降低、氨氮浓度和pH升高,这有利于鸟粪石沉淀的生成。Liao等^[2]利用镁空气燃料电池(MAFC)技术,成功地从完全水解尿液中回收到了高纯度鸟粪石沉淀,且MAFC具有设备占地面积小、反应受外界环境影响小、易于实现自动化控制、磷回收率高且成分纯等特点,与传统的鸟粪石沉淀法相比具有更强的经济性与实用性^[3]。

利用MAFC从完全水解尿液中回收鸟粪石沉淀的效果较好,但是新鲜尿液在收集储存后的较短时间内就可以转化为部分水解状态,而后经过一周至一个月左右才能够达到完全水解状态。尿素可以用作液体肥料和汽车燃料,具有较高的经济价值,完全水解尿液中的尿素基本全部水解为氨,且水解后pH升高会导致大量的氨气逸出造成异味和尿素浪费。针对该问题,笔者以部分水解尿液作为MAFC电解液,以高纯度鸟粪石形式回收部分水解尿液中的磷资源和电能,并同时保留大部分尿素,计算了回收鸟粪石沉淀的最佳尿液水解度,探究不同脲酶投加量下尿液的水解规律,同时对不同水力停留时间下部分水解尿液在MAFC中的沉淀产物进行了化学分析和表征,旨在为尿液的磷回收提供一种新思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

脲酶溶液配制:取20 mg脲酶溶解于适量高纯水中,然后定容至20 mL,得到脲酶储备溶液(活性浓度为76 440 units/L)。

人工尿液配制:配制人工尿液时分别将1.5 g的 Na_2SO_4 、16.66 g的 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 、1.06 g的KCl、3.00 g的NaCl、0.67 g的 NH_4Cl 、2.13 g的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、

0.43 g的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.32 g的 CaCl_2 溶于适量高纯水中并定容至1 L^[4]。使用前,将配制好的尿液稀释10倍以模拟传统厕所冲刷后尿液,后续所指尿液均为10倍稀释尿液。进行MAFC磷回收实验时,为避免水解阶段产生沉淀影响对反应过程的分析,在配方中移除了钙和镁离子。

1.2 实验方法

脲酶水解尿液实验:将350 mL的尿液加入三颈烧瓶中,然后置于恒温水浴锅中。当温度稳定在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 后,分别加入0.35、1.05、1.75、2.80、3.50 mL脲酶溶液(对应脲酶活性浓度分别为76.44、229.32、382.20、611.51、764.40 units/L)。使用置顶式搅拌器搅拌(500 r/min),反应过程保持恒温 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。每隔一段时间从反应器中取5 mL水样,探讨脲酶用量对尿液水解程度的影响。

MAFC磷回收实验:将150 mL部分水解尿液注入MAFC后,通过电阻箱连接阳极和阴极。磁力搅拌器的搅拌速度为700 r/min,使用万用表以30 s的间隔实时记录电池电压。所有反应以序批式进行,并通过生化培养箱维持温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。每隔一段时间从反应器中取1 mL水样用于水质指标检测。待反应结束后,过滤出水,收集沉淀并冻干保存。

1.3 检测项目及方法

总氮、总磷、氨氮、亚硝态氮、硝态氮、pH和电导率等均使用国标法进行检测。对沉淀进行化学分析和表征,将适量沉淀溶于稀盐酸中,然后进行水质指标检测^[3];采用扫描电镜(SEM)观察沉淀表面的形貌,采用X射线衍射仪(XRD)分析晶相结构,采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)判断沉淀表面所带官能团,采用X射线光电子能谱仪(XPS)探测沉淀表面的化学组成。MAFC产电量(ER)按式(1)计算。

$$\text{ER} = \frac{\int_0^t \frac{(\Delta \bar{U})^2}{R} dt}{1000 \times V} \quad (1)$$

式中:ER为MAFC产电量, $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$; $\Delta \bar{U}$ 为每段时间的平均电压,V;R为外接电阻, $R=10 \Omega$;dt为电压采集的时间间隔,h;V为MAFC中部分水解尿液的体积, m^3 。

2 结果与讨论

2.1 脲酶水解尿液效果

已有研究证实,影响鸟粪石沉淀效果的因素主要有 pH 和 Mg、P、N 物质的量之比^[5],均可由进尿液水解度控制。根据未水解尿液水质情况和 MAFC 总反应方程式、脲酶催化尿液水解方程式、鸟粪石沉淀方程式、总缓冲平衡方程式[见式(2)~(5)]可以计算出,当尿液水解度为 10% 时,不仅能够提供足够的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 沉淀尿液中所有的磷,同时水解产生的 $\text{HCO}_3^- \text{-CO}_3^{2-}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 缓冲对也足够缓冲 MAFC 产生的 OH^- ^[2]。

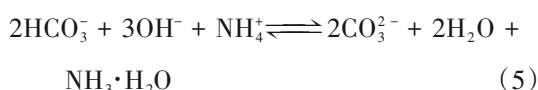
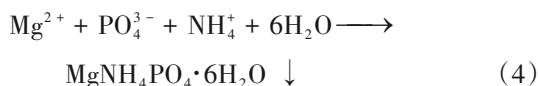
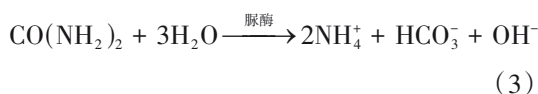
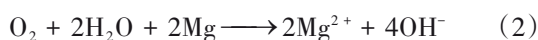


图 1 为不同脲酶投加量下电导率增量与尿液水解度的变化。

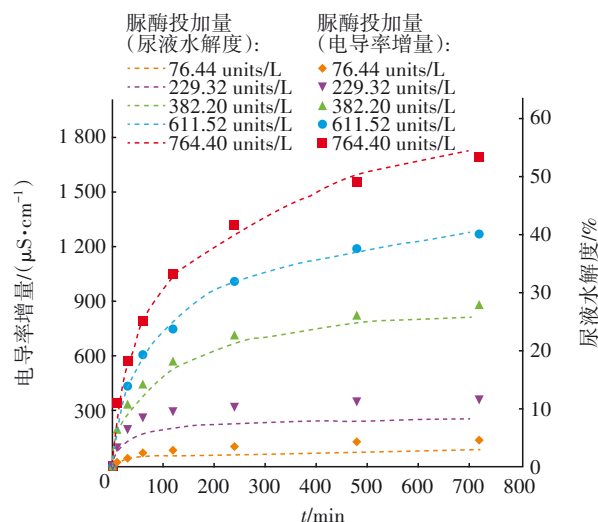


图 1 不同脲酶投加量下电导率增量与尿液水解度的变化

Fig.1 Change of conductivity increment and urine hydrolysis degree under different urease dosages

在脲酶催化水解尿液过程中发现,当脲酶投加量在 382.20 units/L 以上时,尿液的水解度均可达到 10%,此时 pH 在 8.5 左右,处于鸟粪石沉淀的最佳 pH 范围内。如果使用 382.20 units/L 以上的脲酶投加量,会因水解速率过快造成尿素浪费,也不能有

效模拟真实尿液的水解过程。因此,实验使用 382.20 units/L 的脲酶活性浓度制备 10% 水解度的尿液。

在尿液水解过程中,中性的尿素分子转化为带电离子,导致溶液 pH 升高和电导率增加。分析不同脲酶投加量下尿液电导率增量和水解度之间的关系,结果发现尿液水解度与电导率增量之间存在明显的正相关性。因此,通过尿液的电导率可以判断其水解度,以方便获得 10% 左右水解度的尿液。

2.2 部分水解尿液磷回收分析

2.2.1 10% 水解度尿液水质指标的变化

尿液经脲酶催化水解至水解度为 10% 左右后,通入 MAFC 进行磷资源回收,结果如图 2 所示。可以看出,随着反应的进行尿液 pH 逐渐上升,5 min 左右达到 9,70 min 左右达到 10。已有研究证明,pH 维持在 9~10 之间有利于鸟粪石沉淀反应的发生^[6]。因此可以推测,反应前 70 min 对磷的去除主要通过鸟粪石沉淀反应实现。同时在本体系中,对磷的去除可以分为两个阶段^[2]:前 40 min 为快速去除阶段,磷浓度从 43.49 mg/L 下降至 2.90 mg/L,去除率达到 93.33%;40~100 min 为缓慢去除阶段,磷浓度仅从 2.90 mg/L 降至 1.36 mg/L,与前 40 min 相比去除率明显下降。

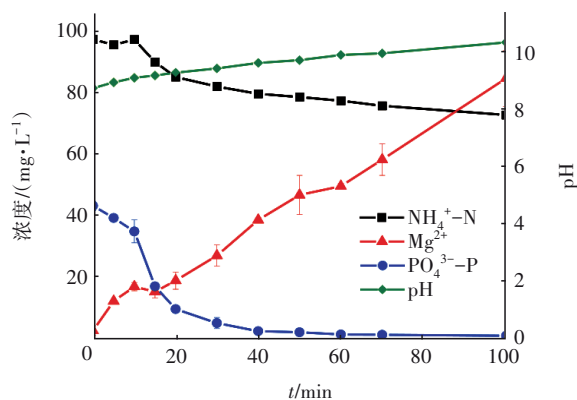


图 2 MAFC 运行过程中主要水质指标的变化

Fig.2 Change of main water quality indexes during MAFC operation

2.2.2 沉淀性质分析

根据尿液中残留的磷浓度和 pH 的变化,对磷快速去除期(40 min)和 pH 突破 10(70 min)前后的沉淀进行 SEM 分析,结果如图 3 所示。可见,不同反应时间下回收的沉淀产物的主要形貌包括柱状和颗粒状,并且随着反应时间的延长,沉淀中颗粒状

最高,且鸟粪石仍是含磷缓释肥的主要成分,此时沉淀产物含有 84.79% 的鸟粪石、10.13% 的钾型鸟粪石(MgKPO_4)、2.89% 的氢氧化镁和 2.19% 的磷酸镁。从上述结果可知,为高效去除尿液中的磷并以鸟粪石的形式回收,水解尿液在 MAFC 中的反应时间应控制在 60 min 左右(即溶液 pH 不超过 10)。

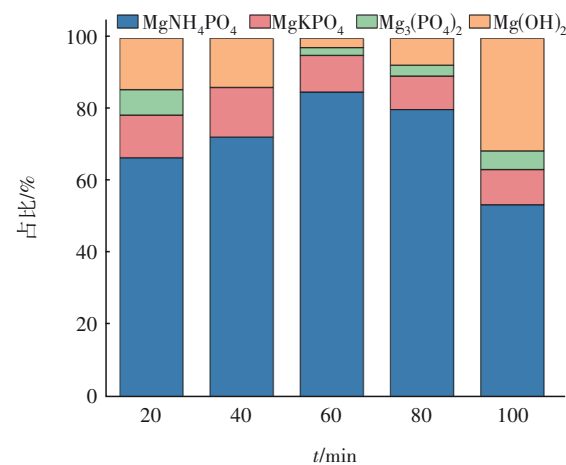


图5 沉淀产物的组分占比

Fig.5 Components proportion of precipitates

结合尿液的水质变化和沉淀组分情况,推导了反应 60 min 后总氮和总磷的物料平衡关系和物质流,结果如图 6 所示。

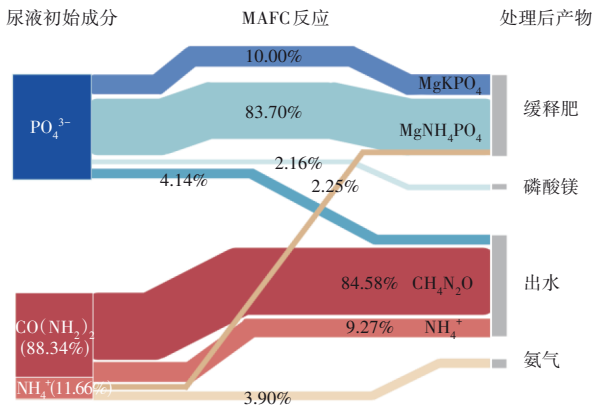


图6 10% 水解尿液经 MAFC 处理后的物质流

Fig.6 Mass flow of 10% hydrolyzed urine after treatment by MAFC

由图 6 可知,经过 MAFC 处理 60 min 后,10.00% 的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 转化为 MgKPO_4 , 83.70% 的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 转化为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 尿液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率达到 95.86%, 且 93.70% 的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 被转化为缓释肥, 95.74% 的初始尿素得以保留。因此,MAFC 能去除并有效回收尿液中大部分的磷,同时保留大部分的

尿素。

2.2.3 MAFC 的产电性能

已有研究证明,MAFC 是一种高性能的电能回收系统^[2]。在本研究中也发现,当部分水解尿液作为电解液时,MAFC 仍然可以表现出较好的电能回收效果。在外接电阻为 10 Ω 的条件下,10% 水解度的尿液通入 MAFC 反应器后,随反应进行电池的输出电压呈先下降后平稳的变化趋势(见图 7)。分析原因,可能是在反应初期由于阳极钝化导致镁离子从电极表面传递到电解液中的速率变慢,从而影响了电子的传递过程,并增大了电池内阻。电池的累计电能回收随着反应时间的延长基本上呈现出线性增长的变化趋势,根据计算可知,反应前 60 min,每处理 1 m^3 尿液可回收 0.044 $\text{kW}\cdot\text{h}$ 的电能。

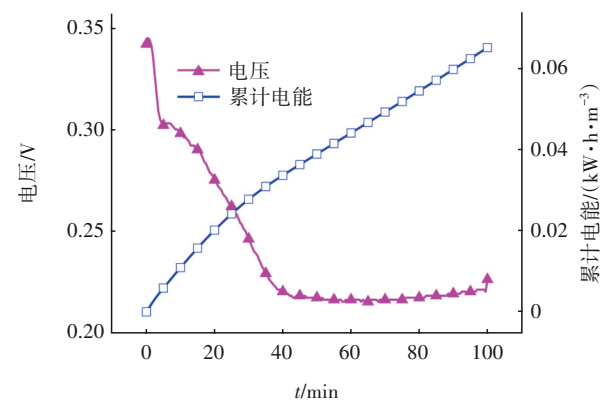


图7 水解尿液作为 MAFC 电解液的输出电压和回收能量

Fig.7 Output voltage and recovered energy of MAFC using hydrolyzed urine as electrolyte

2.2.4 MAFC 回收尿液中磷的经济性

结合尿液的水质指标、输出电压和物质流核算结果,对采用 MAFC 回收尿液中磷资源的经济性进行了分析,结果见表 2。

表 2 磷资源回收的经济性分析结果

Tab.2 Economic analysis results of phosphorus recovery

	项 目	市场价格	用量/产量	总计/(美元·m ⁻³)
成本	镁金属消耗	0.876 美元/kg	76.05 g/m ³	0.067
收入	电能产出	0.080 美元/(kW·h)	0.044 kW·h/m ³	0.256
	含磷缓释肥产出	6.780 美元/kg	37.71 g/m ³	

由表 2 可知,当使用废弃镁合金作为镁源时,在 60 min 的反应时间内,每处理 1 m^3 尿液,总成本约为

0.067 美元,总收入约为 0.256 美元,净利润达到 0.189 美元。使用废弃镁合金作为镁源时,MAFC 技术处理部分水解尿液的成本较低,因此 MAFC 技术具有一定的工业化价值。

3 结论

① 采用 MAFC 回收部分水解尿液中的磷,当尿液水解度为 10% 时,反应 60 min 后, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率达到 95.86%,且 93.70% 的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 被转化为缓释肥(包括鸟粪石和钾型鸟粪石),同时 95.74% 的初始尿素得到保留。

② 10% 水解度尿液在 MAFC 中反应 60 min 后的沉淀产物含有 84.79% 的鸟粪石、10.13% 的钾型鸟粪石(MgKPO_4)、2.89% 的氢氧化镁和 2.19% 的磷酸镁。

③ 从能量回收角度来看,MAFC 通过处理 1 m^3 的部分水解尿液,可以回收 $0.044\text{ kW}\cdot\text{h}$ 的电能。不仅证明了尿液部分水解高效回收营养物质具有可行性,而且为今后现场零能耗尿液处理和回收技术的发展提供了新思路。

参考文献:

- [1] CHRISTIAENS M E R, VRIEZE J D, CLINCKEMAILLIE L, *et al.* Anaerobic ureolysis of source-separated urine for NH_3 recovery enables direct removal of divalent ions at the toilet[J]. *Water Research*, 2018, 148: 97-105.
- [2] LIAO M L, LIU Y, TIAN E L, *et al.* Phosphorous removal and high-purity struvite recovery from hydrolyzed urine with spontaneous electricity production in Mg-air fuel cell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123517.
- [3] KIM J H, AN B M, LIM D H, *et al.* Electricity production and phosphorous recovery as struvite from synthetic wastewater using magnesium-air fuel cell electrocoagulation [J]. *Water Research*, 2018, 132: 200-210.
- [4] BONVIN C, ETTER B, UDERT K M, *et al.* Plant uptake of phosphorus and nitrogen recycled from synthetic source-separated urine[J]. *Ambio*, 2015, 44 (S2):217-227.
- [5] 仇付国,孙瑶,陈丽霞. 活性污泥促进尿液水解回收鸟粪石研究[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(13): 85-89.
- QIU Fuguo, SUN Yao, CHEN Lixia. Struvite recovery from hydrolyzed urine by activated sludge [J]. *China Water & Wastewater*, 2015, 31(13): 85-89 (in Chinese).
- [6] 赵庆良,刘志刚,李巍,等. MAP 结晶法回收和去除尿液中的磷[J]. *环境科学*, 2007, 28(10): 2223-2229. ZHAO Qingliang, LIU Zhigang, LI Wei, *et al.* Phosphorus removal and recovery from human urine with MAP crystallization[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(10): 2223-2229(in Chinese).
- [7] HU J S, HONG C, LI Z X, *et al.* Nitrogen release of hydrothermal treatment of antibiotic fermentation residue and preparation of struvite from hydrolysate[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 135174.
- [8] XU K N, WANG C W, WANG X X, *et al.* Laboratory experiments on simultaneous removal of K and P from synthetic and real urine for nutrient recycle by crystallization of magnesium-potassium-phosphate-hexahydrate in a draft tube and baffle reactor [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(2): 219-223.
- [9] TAN Y, SHAO Z B, CHEN X F, *et al.* A novel multifunctional organic-inorganic hybrid curing agent with high flame-retardant efficiency for epoxy resin [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(32): 17919-17928.
- [10] BAI J C, NAGASHIMA T, YAJIMA T. XPS study of apatite formed from simulated body fluid on a titanium substrate surface nitrided by an atmospheric pressure nitrogen microwave plasma[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2015, 28(3): 455-459.
- [11] 陶琼,陈天虎,刘海波,等. 钾、钠离子对垃圾渗滤液 RO 浓缩液中鸟粪石结晶的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 2019, 38(3): 417-423. TAO Qiong, CHEN Tianhu, LIU Haibo, *et al.* The effect of potassium and sodium ions on the crystallization of struvite in RO concentrate of landfill leachate [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2019, 38(3): 417-423(in Chinese).

作者简介:张琪(1997-),女,重庆人,硕士,主要研究方向为电化学水处理。

E-mail:sevenzhang97@163.com

收稿日期:2021-11-15

修回日期:2022-03-15

(编辑:任莹莹)