

# Electrochemical Separation of Nitrogen and Phosphorus in Urine

Zibo Wang, Yansheng Li, Qiao Wang, Yingju Yang

School of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning  
Email: 464062648@qq.com

Received: Sep. 25<sup>th</sup>, 2017; accepted: Oct. 9<sup>th</sup>, 2017; published: Oct. 12<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

In this paper, the simulated urine was treated by the combination of electrochemical method and titanium magnesium corrosion cell. The influence of voltage, the ratio of water to cathode and cathode on the treatment effect was investigated, and the conditions of optimizing the recovery of nitrogen and phosphorus in simulated urine were investigated. Results show that when the voltage is 18 V, the ratio of anode water and cathode discharge is 3:1; the cycle time of ammonia nitrogen first falls and then rises; the phosphorus gradually reduced with time. To collect the white material on the titanium magnesium corrosion cell, and the X-ray diffraction and scanning electron microscopy analysis were performed, which contained magnesium phosphate.

## Keywords

Titanium Electrode, Electric Catalytic Oxidation, Simulation of Urine, Ammonia Nitrogen, Phosphorus

---

## 组合电化学法分离尿液中氮和磷的研究

王自博, 李彦生, 王 俏, 杨迎菊

大连交通大学 环境与化学工程学院, 辽宁 大连  
Email: 464062648@qq.com

收稿日期: 2017年9月25日; 录用日期: 2017年10月9日; 发布日期: 2017年10月12日

---

## 摘 要

本文采用电化学法与钛镁腐蚀电池组合工艺循环处理模拟尿液。考察电压、阴阳极出水比例对处理效果的影响, 优化回收模拟尿液中的氮和磷的条件。结果表明: 当电压为18 V, 阳极出水: 阴极出水为3:1;

氨氮随循环时间先降后升；磷随时间逐渐下降。将钛镁腐蚀电池上的白色物质收集，进行X衍射光谱及扫描电镜分析，其中含有磷酸铵镁。

## 关键词

钛电极，电催化氧化，模拟尿液，氨氮，磷

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

20世纪六七十年代才开始在欧美流行的水冲式厕所被誉为20世纪对人类影响最大的10项发明之一，对改善人类的生活环境、防止粪源性疾病的流行起到了重要作用。但到了21世纪的今天，水冲式厕所却已成为污染环境的一个主要根源[1]。2015年《中国环境状况公报》表明，城镇生活污水排放量达485.1亿t，占废水排放总量的69.7%。生活污水中质量分数分别约80%的氮、50%的磷、60%的钾来源于尿液，而尿液的体积仅仅占了生活污水总量的约1%左右，因此，相对于传统方式的混合污水，对于体积小、含量高的源分离尿液进行处理，更容易实现资源化和污染物的控制[2]，氮磷是动植物生长的必需元素，将尿液中的氮磷去除，不仅可以有效降低城市污水处理厂的负荷，而且可以使氮磷循环再利用。同时，尿液的处理也是源分离生活污水处理方式推广的关键所在[3][4]。

在城市中，生活污水的处理方法一般可分为生物法、化学法和物理法3大类。生物法工艺由于运行稳定性较差，运行操作严格，受废水的温度、酸碱度等影响大，通常需要对出水进行二次处理；化学法常用的絮凝剂如铝盐等易造成二次污染问题，投加铁盐过程中造成的设备腐蚀和堵塞问题，使其应用受到限制；物理法虽操作简便但处理效果较差[5]。

刘志刚等[6]利用磷酸铵镁结晶法去除和回收尿液中的氮和磷。通过调节各离子的比例，在最佳优化操作条件下，对于磷和氮的去除和回收等达到85%和95%。但试验会在加入镁源的同时加入其他离子，并且对镁源消耗较大，而且对镁源纯度要求较高。

李岳峰等[7]以镁合金废弃物作为阳极，通过牺牲阳极来达到加入镁源的目的，虽然能回收磷酸盐，但是镁合金作为电极在实验过程中不稳定，同样会在加入镁源的同时带入其他离子，并且镁作为阳极，主要的反应为Mg的氧化，对尿液的电催化氧化效果很弱。

由于电化学法自上世纪70年代早期就被应用于污水处理，是一种高效的污水处理方法，其优点在于，电化学法可在常温常压下进行，反应器设备规模小，操作简单，可控性强，适用范围广泛，无需添加氧化还原药剂，没有或很少产生二次污染，对于贵金属等有用物质可以达到回收再利用的目的，因而被称为环境友好型分水处理技术，或绿色水处理技术[8]。基于此，本文探究利用组合电化学法对模拟尿液进行循环处理，利用电解装置的电催化氧化过程组合钛镁腐蚀电池在不带入额外离子的情况下牺牲镁电极作为镁源的过程，达到去除氮和磷的目的，并探索处理水循环使用可行性。

## 2. 实验材料和方法

### 2.1. 电化学装置与材料

电化学装置(如图1):

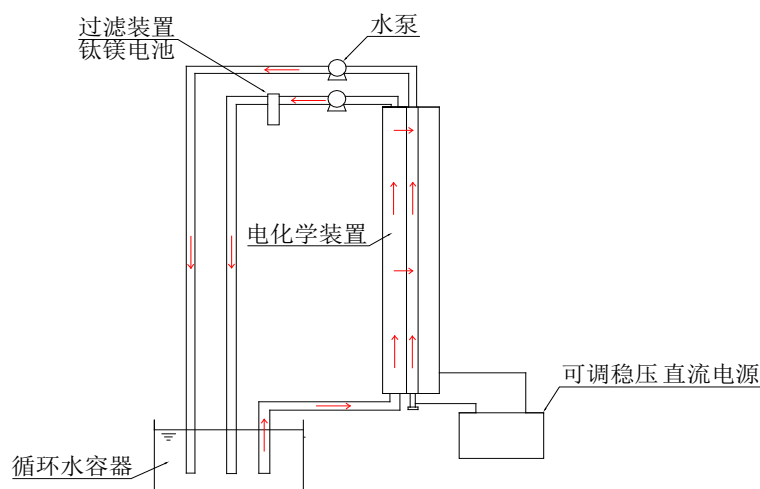


Figure 1. Electrochemical system device structure

图 1. 电化学系统装置结构图

阳极：Φ30 mm 用钛合成材料做成的惰性钛微孔滤管电极，孔隙率 50%，不仅可以对电极起到保护作用，而且 50%的孔隙率可以使溶液在自由进出的过程中使电化学反应更高效。

阴极：Φ100 mm 不锈钢壳。

阴极后置过滤器：

过滤器可以将溶液中生成的磷酸铵镁沉淀截留在滤网之上，同时作为钛镁腐蚀电池的反应装置如图 2。

钛镁腐蚀电池：

钛作为惰性电极，镁作为活性电极，在溶液中由于浓差极化产生电势差，这时牺牲镁电极作为镁源。厚度为 1 mm 的镁片包裹在 Φ10 × 100 mm 的钛微孔滤管上如图 3。

自吸式管道泵：

45 W 12 V，流量为 4 L/min。

实验中用到模拟尿液配方如表 1 [2]所示。

## 2.2. 实验与测定方法

由于成年人每次粪尿量平均为 550 mL，用来冲刷用水为 6~13 L [1]。为达到实验可比性，每次选取 500 mL 模拟尿液，用模拟冲刷水(自来水)稀释十倍，然后在装置中进行 5 h 循环处理。

实验过程中，整个装置对稀释模拟尿液中氮和磷的处理分为两大部分：1) 氨氮的电催化氧化；2) 磷酸铵镁沉淀的生成。磷含量的测定用钼锑抗分光光度法；氨氮含量的测定用纳氏试剂分光光度法[9]。

### 1) 氨氮的电催化氧化

这一部分为模拟尿液中氨氮的去除，主要由电解装置完成，有直接氧化与间接氧化反应[10]。

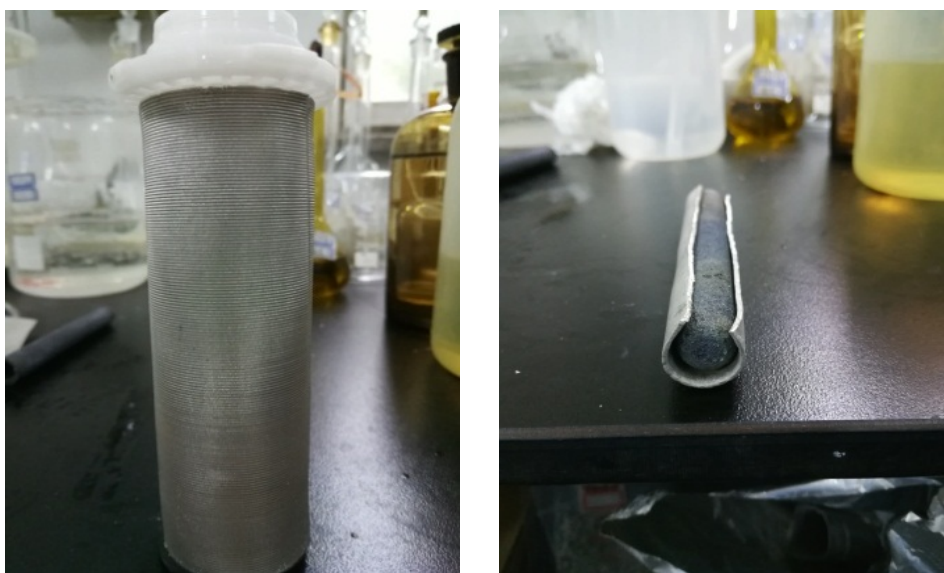
直接氧化：



间接氧化反应：



**Figure 2.** Cathode-back filter (internal corrosion cell)  
**图 2.** 阴极后置过滤器(内置腐蚀电池)

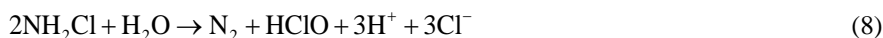


**Figure 3.** Titanium magnesium battery real figure  
**图 3.** 钛镁腐蚀电池实物图

**Table 1.** Simulated urine formula

**表 1.** 模拟尿液配方

试剂	$\rho/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$C/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	2.3	16
KCl	3.4	46
$\text{NH}_4\text{Cl}$	3.9	73
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	2.6	17
NaCl	3.0	51
$\text{NH}_2\text{CONH}_2$	15.95	266



尿液中的尿素也可以通过电化学氧化得以去除，其反应式如下[2]:



## 2) 磷酸铵镁沉淀的生成

这一部分为模拟尿液中氨氮和磷的回收，主要作用在于放置于阴极出水管之后的钛镁腐蚀电池。由于钛镁腐蚀电池的内电解作用产生  $\text{Mg}^{2+}$ ， $\text{Mg}^{2+}$  与含有  $\text{PO}_4^{3-}$  (或  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) 和  $\text{NH}_4^+$  的溶液中反应，使之生成难溶复盐  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (简称 MAP 结晶)，如(13)、(14)式，从而去除模拟尿液中的氨氮和磷[11]。



## 3. 结果与讨论

### 3.1. 电压的影响

氨氮的去除分为两部分，第一部分为电化学装置的电化学氧化去除，第二部分为合成磷酸铵镁沉淀的去除。基于此，在阴极出水管之后未放置钛镁腐蚀电池，模拟冲厕水使用去离子水配制，排除其他离子的干扰，只控制电压一种可变条件。先将阴阳极出水流量控制为阳极出水：阴极出水 = 1:1，电压分别为 10 V、12 V、14 V、16 V、18 V，分别测量阴阳极出水中氨氮含量，5 h 为处理终点，阳极出水以及阴极出水氨氮变化量如图 4 所示。

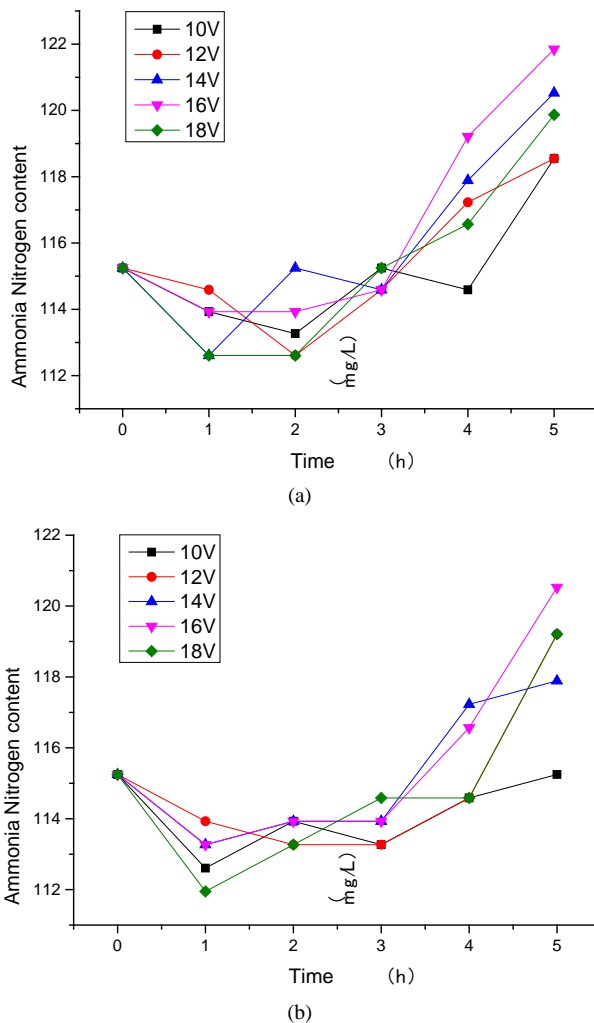
由图 4 可以看出，当电压为 18 V 时，整个循环处理过程中阳极出水以及阴极出水氨氮含量可降到最低点，变化幅度最大，降低是由于溶液中氨氮的电化学氧化被去除所致。

对于整个处理过程，五种电压下氨氮含量呈现出先降低后升高的趋势，降低是由于氨氮的电化学氧化被去除，后期的升高推测可能是模拟尿液中的尿素作为氮源经过电化学氧化生成了氨氮，为了验证推测的可能性，我们根据表 1 配置出不含有尿素的模拟尿液在最佳电压 18 V 条件下测定阴阳极出水中氨氮含量，处理效果如下图 5 所示。

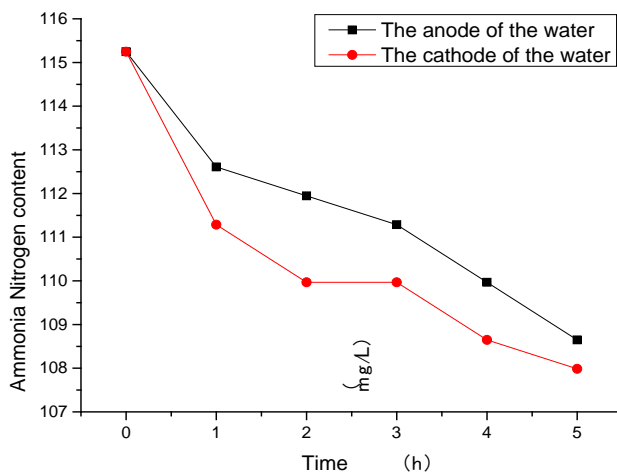
由图 5 可得，在电压 18 V 条件下对未含有尿素的模拟尿液经过循环处理，整个处理过程中氨氮含量呈现出持续下降的趋势，溶液中的氨氮被电化学氧化去除，恰恰证明了在有尿素存在的模拟尿液中，尿素的确作为氮源经过电化学氧化导致后期氨氮含量的升高。

### 3.2. 分流比的影响

分流比的确定主要依靠对未含有尿素模拟尿液中氨氮的去除效果以及溶液的 pH 来确定，在未放置钛镁腐蚀电池的条件下进行。模拟冲厕水为去离子水，电压 18 V 条件下，将阴阳极出水比分别调节为



**Figure 4.** The change of ammonia nitrogen in the cathode and anode of the five kinds of voltage: (a) The changes of ammonia nitrogen in the anode; (b) The change of ammonia nitrogen in the cathode  
**图 4.** 五种电压下阴阳极出水氨氮变化量: (a) 阳极出水氨氮变化量; (b) 阴极出水氨氮变化量



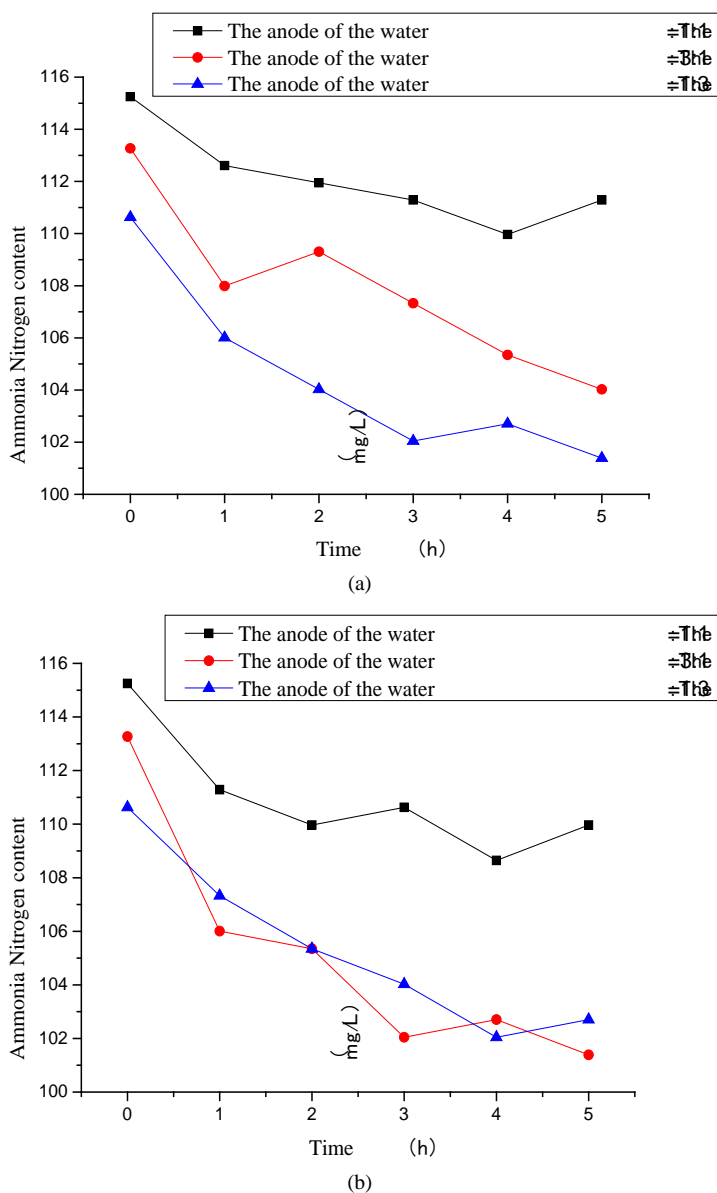
**Figure 5.** The change of ammonia nitrogen in the simulated urine treatment without urea  
**图 5.** 未含有尿素模拟尿液处理过程氨氮变化量

阳极出水：阴极出水为 3:1、1:1、1:3，经过相同时间处理后，得到阴阳极出水氨氮含量以及 pH 变化趋势如图 6。

从图 6 中可以看出，不同流量下阴阳极出水中氨氮的变化量都呈现下降趋势，其中当阳极出水：阴极出水 = 3:1 和 1:3 时氨氮含量较 1:1 时变化大。当阳极出水：阴极出水 = 1:3 时，阳极出水的 pH 会降低到 5.85。

### 3.3. 电化学装置与钛镁腐蚀电池的组合

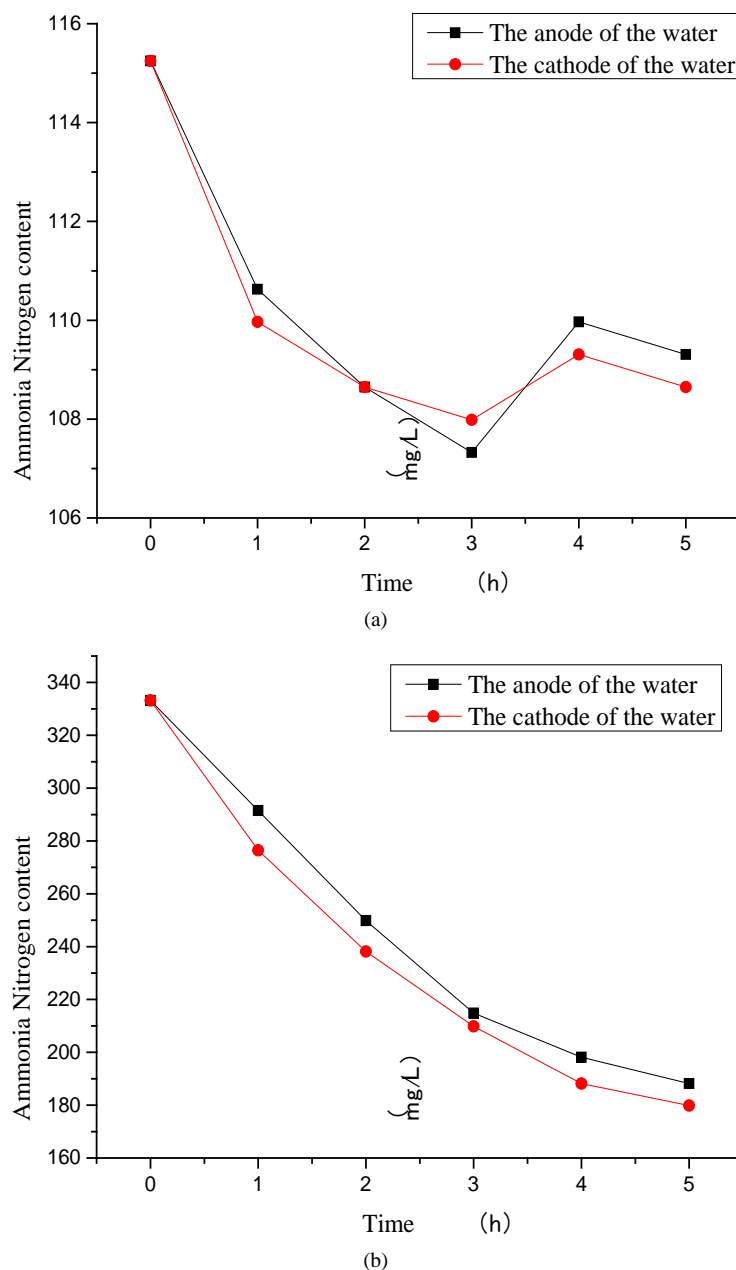
将钛镁腐蚀电池放置于阴极出水管之后的后置滤网内，模拟冲厕水为自来水，于 18 V、分流比为 3 条件下，处理 5 h 内测定的氨氮变化量以及磷的变化量如图 7(a)和图 7(b)所示。



**Figure 6.** The change of ammonia nitrogen in the simulated urine treatment without urea: (a) The changes of ammonia nitrogen in the anode; (b) The change of ammonia nitrogen in the cathode

**图 6.** 未含有尿素模拟尿液处理过程氨氮变化量：(a) 阳极出水氨氮变化量；(b) 阴极出水氨氮变化量





**Figure 7.** The change of ammonia nitrogen and phosphorus in urine was simulated under optimum conditions: (a) The change of ammonia nitrogen in cathode and anode; (b) The change of the phosphorus in cathode and anode

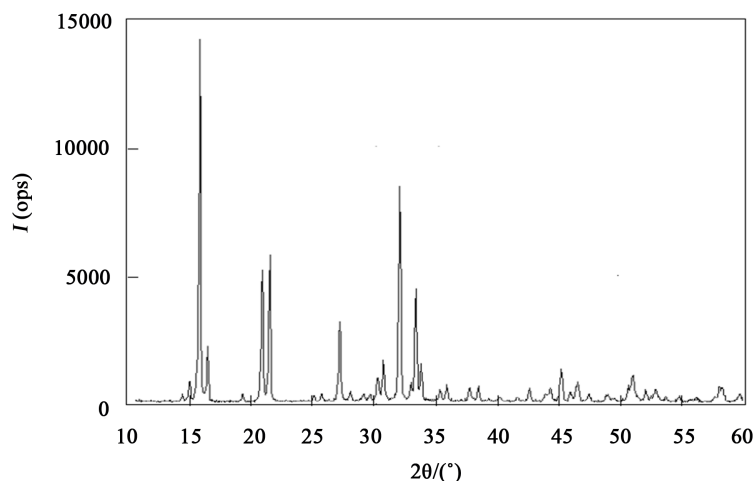
**图 7.** 最佳条件下模拟尿液中氨氮和磷的变化量: (a) 阴阳极出水氨氮变化量; (b) 阴阳极出水磷的变化量

由图可以看出, 氨氮含量在持续降低后有略微的升高, 变化幅度没有未放置钛镁腐蚀电池的大, 并且阳极出水和阴极出水中磷含量都有较大变化, 在 5 h 的处理过程中, 阳极出水磷的去除率达到 42.2%, 阴极出水磷的去除率达到 44.7%。5 h 的处理过程之后, 将钛镁腐蚀电池取出, 在 60℃ 条件下烘干, 将钛镁腐蚀电池上的白色生成物收集做 X 衍射光谱以及扫描电镜分析。

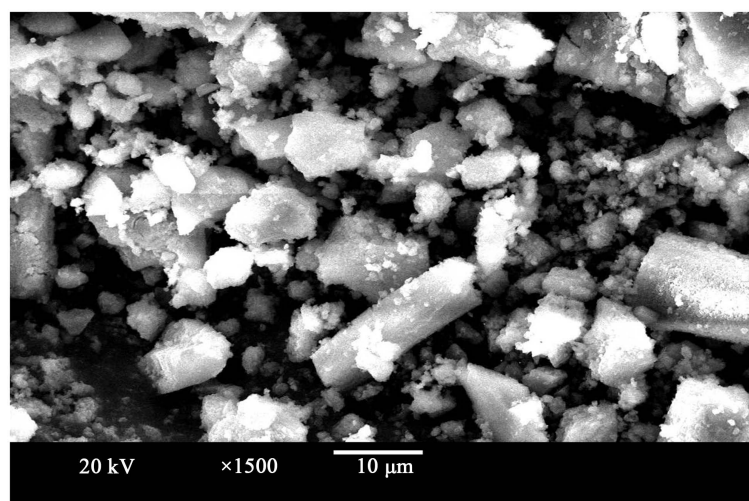
### 3.4. 生成物的 X 衍射光谱以及扫描电镜分析

将收集到的白色物质进行 X 衍射光谱以及扫描电镜分析分别如图 8、图 9 所示。





**Figure 8.** X-ray diffraction spectrum analysis diagram  
**图 8.** X 衍射光谱分析图



**Figure 9.** Scanning electron microscopy analysis  
**图 9.** 扫描电镜分析图

由图可以看出,得到沉淀的 X 衍射光谱在  $15.7988^\circ$ 、 $16.3281^\circ$ 、 $20.8613^\circ$ 、 $21.3264^\circ$ 、 $26.9879^\circ$ 、 $31.7504^\circ$ 、 $33.3016^\circ$ 、 $46.1967^\circ$  等处有特征峰,与相关文献[12]报道一致,通过扫描电镜图看出白色物质产物蓬松,有部分细小颗粒以及较多的晶型结构,说明白色物质中含有磷酸铵镁。

#### 4. 总结

- 1) 通过实验得出电化学法与钛镁腐蚀电池组合分离模拟尿液的氮和磷可行。本文实验条件下,电压为 18 V,分流比为 3。
- 2) 通过对无尿素模拟尿液的处理分析后得出,尿素作为氮源经过电催化氧化的作用生成了氨氮,这是导致后期氨氮含量有所升高的原因所在。
- 3) 处理模拟尿液得到生成物,经过 X 衍射光谱以及扫描电镜分析,得到生成物含有磷酸铵镁沉淀。
- 4) 以 5 h 为循环处理终点,最终磷的去除率最高可达到 44.7%。经过对未含有尿素以及含有尿素的模拟尿液循环处理得到,尿素的确作为氮源经过电化学氧化导致后期氨氮含量的升高,氮的去除率有待

进一步研究。

5) 钛镁腐蚀电池的作用使氨氮、磷均随循环处理时间下降, 实现了部分氮磷回收; 下一步实验的重点将会放在延长循环处理时间以及氮磷的分离结果与分利率上, 为水循环使用奠定基础。

## 致 谢

感谢辽宁省科技厅(2016002007)对科研项目“生态厕所尿液电化学处理集成系统开发及应用研究”的基金支持。

## 参考文献 (References)

- [1] 潘理黎, 吕伯昇, 严国奇, 等. 我国免水生态厕所的发展现状与展望[J]. 科技导报, 2005, 23(11): 66-68.
- [2] 顾域峰, 郑向勇, 叶海仁, 等. 钛电极电催化氧化去除源分离尿液中氮的研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(8): 41-44.
- [3] Jenssen, P.D. and Etnier, C. (1996) Ecological Engineering for Waste Water and Organic Waste Treatment in Urban Areas: An Overview. *Proceedings of Conference on Water Saving Strategies in Urban Environment*, Vienna, February 1996, 1-10.
- [4] Larsen, T.A. and Gujer, W. (1996) Separate Management of Anthropogenic Nutrient Solutions (Human Urine). *Water Science and Technology*, **34**, 87-94.
- [5] 贾雪雷, 朱崇梅, 张婉, 等. 微电解法去除生活污水中磷的试验研究[J]. 水处理技术, 2013, 39(10): 31-34.
- [6] 刘志刚. 磷酸铵镁结晶法去除和回收尿液中的磷和氮[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [7] 李岳峰, 骆尚廉. 以镁合金废弃物回收尿液中磷之研究[D]: [博士学位论文]. 台北: 台湾大学环境工程学研究所, 2015.
- [8] 付胜楠. 电化学法处理工业废水和生活污水的研究与应用[J]. 煤炭与化工, 2014, 37(8): 149-152.
- [9] 国家环境保护局. 水和废水检测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] 郑向勇, 严立, 叶海仁, 等. 电化学技术用于污水脱氮除磷的研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(1): 20-24.
- [11] 赵婷, 周康根, 王昊, 等. 磷酸铵镁化学沉淀法在处理氨氮废水中的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2007, 14(1): 61-64.
- [12] Kim, B.U., Lee, W.H., Lee, H.J., *et al.* (2004) Ammonium Nitrogen Removal from Slurry-Type Swine Wastewater by Pretreatment Using Struvite Crystallization for Nitrogen Control of Anaerobic Digestion. *Water Science and Technology*, **49**, 215-222.

### 期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [wpt@hanspub.org](mailto:wpt@hanspub.org)