MAP 结晶法回收和去除尿液中的磷

赵庆良，刘志刚，李巍，邱微，王建芳
（哈尔滨工业大学市政环境工程学院 城市水资源与环境国家重点实验室，哈尔滨 150090）

摘要：以分解后的尿液为研究对象，采用 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液作为 MAP 结晶剂，对 MAP 结晶同步回收尿液中的磷和部分氮的影响因素 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比、反应 pH、反应时间、沉淀时间和搅拌速度等进行小试试验．结果表明，Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比是重要的运行参数，当其摩尔比超过 1.3∶1 时，磷的回收率超过 95%，上清液剩余 PO_4^{3-}-P 浓度小于 10 mg/L，而提高反应 pH 不能明显增加磷的回收率．该工艺的最佳运行条件为反应时间 20 min，沉淀时间 2.0 h，搅拌速度 120 r/min，不需要 pH 调节控制．选择 Mg/PO_4^{3-}-P摩尔比分别为 1∶1、1.3∶1 和 1.5∶1，对在最佳条件下反应获得的 3 种产物采用 SEM、XRD 和 ICP 分析表明，3 种产物都为比较纯净的 MAP 产品，其主要元素 P、N、Mg 的含量接近于 MAP 的理论含量（P = 12.62%，N = 5.71%，Mg = 9.91%），分别为 13.54%，5.34%，9.01%（Mg/PO_4^{3-}-P = 1∶1）、13.78%，5.23%，9.36%（Mg/PO_4^{3-}-P = 1.3∶1）和 13.34%，5.12%，9.15%（Mg/PO_4^{3-}-P = 1.5∶1），具有较高的回收利用价值．

关键词：尿液；磷；MAP；结晶
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：0250-3301(2007)10-2223-07

Phosphorus Removal and Recovery from Human Urine with MAP Crystallization

ZHAO Qing-liang, LIU Zhi-gang, LI Wei, QIU Wei, WANG Jian-fang
(State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To realize the simultaneous removal and recovery of phosphate and partial nitrogen from stale human urine, a series of lab-scale jar tests, adopting $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ as precipitant, were conducted to study the influence of the molar ratio of Mg/PO_4^{3-}-P, pH, mixing speed, reaction time and precipitation time on MAP precipitation. The experiment results showed that the molar ratio of Mg/PO_4^{3-}-P was found to be a very important operating parameter to affect phosphorus recovery efficiency. When the molar ratio of Mg/PO_4^{3-}-P was above 1.3∶1, the phosphorus recovery efficiency was above 95% and the residual phosphorous was less than 10 mg/L in the solution. Increasing pH with 10 mol/L NaOH solution could not increase the recovery phosphorus efficiency obviously. Without pH control, the optimal parameters of reaction time, precipitation time and mixing speed could be set at 20 min, 2.0 h and 120 r/min, respectively. To reveal the chemical characteristics of MAP products from human urine, three MAP product samples, with no pH adjustment and under the above optimal operation condition, were obtained at different Mg/PO_4^{3-}-P molar ratios of 1∶1, 1.3∶1 and 1.5∶1, respectively, and analyzed with SEM, XRD and ICP instrumentation. These precipitates were identified as nearly pure struvite (12.62% of P, 5.71% of N and 9.91% of Mg) with the presence of trace calcium, potassium and sodium. The contents of phosphorus, nitrogen and magnesium in the precipitates were 13.54%, 5.34% and 9.01% (Mg/PO_4^{3-}-P = 1∶1), 13.78%, 5.23% and 9.36% (Mg/PO_4^{3-}-P = 1.3∶1), as well as 13.34%, 5.12% and 9.15% (Mg/PO_4^{3-}-P = 1.5∶1), respectively.

Key words: urine; phosphorus; MAP; crystallization

废水中的氮、磷是引起湖泊和封闭近岸海域富营养化现象的重要元素，但也是重要的工业和农业资源．因此，从不同的废水中去除和回收氮、磷，既可以达到保护环境的目的，又能做到能源回收利用，其相关的回收技术引起人们越来越多的重视．城市污水中的氮、磷浓度通常较低，直接从中回收比较困难而且也不经济，所以目前对城市污水中氮、磷的控制技术大多是基于“破坏性”方法，即将氨氮通过硝化/反硝化技术转化为氮气（N_2）后直接排放到大气中，而磷则通过生物除磷或化学沉淀技术转化为污泥后作为固体垃圾处理．根据瑞士环境科学和技术联邦委员会（The Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology，EAWAG）的统计，人类尿液中氮和磷分别占城市污水中氮、磷负荷的 80% 和 50% 左右[1]，且人类尿液中的氮、磷浓度远高于一般城市污水，因此，在尿液排入下水道之前首先进行分离收集然后处理回用的技术，一方面可以有效提高目前污水处理厂的出水水质，并节省能耗和投资[2,3]；另一方面还可以实现营养物质的循环利用．根据 2002 年美国地质勘查局（U.S. Geological Survey，USGS）关

收稿日期：2006-11-23；**修订日期**：2007-01-17
基金项目：教育部“长江学者与创新团队发展计划”项目；黑龙江省杰出青年科学基金项目（JC04-11）
作者简介：赵庆良（1962～），男，教授，博士生导师，主要研究方向为污水处理及资源化、垃圾渗滤液处理及污泥减量研究，E-mail：qlzhao@hit.edu.cn

于磷矿石的统计和报告结果，人类赖以生产磷产品的磷矿石数量和质量正在慢慢消耗殆尽，因此磷的循环利用变得尤为重要. Maurer 等[4]在仅考虑传统的废水处理和生成肥料产品所需的运行电能和化学能的情况下通过计算认为，在 WWTP 中采用沉淀法去除 1 kg 磷需要 49 MJ，生成 1 kg 氮肥需要 45 MJ，生成 1 kg 磷肥产品需要 29 MJ. 这些数值明显高于来自尿液热力学容积减少（折合 1 kg 氮减少 90% 的水需 35 MJ）和鸟粪石产品（1 kg 氮需 102 MJ，其中含有磷 2.2 kg）所需的能量值. 所以从尿液中回收氮、磷等营养物质不只是资源化的需要，同时在经济上也是可行的.

目前从源头上分离尿液技术——尿液分离便器（“NoMix” toilets）已经开发出来并在瑞典安装使用[5]，而对于分离尿液的处理方法目前的研究有：硝化/反硝化技术[6]，纳滤去除微污染物质技术[7]，直接作为肥料应用[8]，冰冻减量浓缩技术[9]，酸化保存技术[10]，吹脱技术以及鸟粪石结晶和氨吸附技术[11,12]等. 这些方法技术中，由于磷酸铵镁结晶技术（MAP，又称为鸟粪石）可以直接将废水中的氮、磷同时转化为可用的无机肥料[13,14]而成为一种较有前景的处理方法. MAP 工艺基于如下的化学方程式：

$$Mg^{2+} + PO_4^{3-} + NH_4^+ + 6H_2O \rightleftharpoons MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \downarrow \quad (pK_s = 12.6,\ 25℃) \tag{1}$$

目前该工艺在各种高氨氮或含磷废水中得到广泛应用和研究，如糅革工业废水[15]，消化上清液[13]，污泥上清液[16]，垃圾渗滤液[14,17]，还有养猪废水等[18,19]，所有这些研究结果都表明该工艺能够有效去除和回收废水中的氨氮和磷. 尽管 Ban 等[11,12]已将该工艺应用于从分离尿液中回收氮、磷，并取得了预想的效果，但一方面他们都采用了新鲜尿液作为研究对象，而尿液中尿素在条件适合时短时间会分解导致尿液 pH、氮、磷等浓度明显不同[20]. 另一方面，为避免反应过程中 pH 的调节，他们采用投加不便的固体 MgO 作为沉淀剂，因此影响了 MAP 工艺的应用. 本研究采用分解后稳定的分离尿液作为对象，分别就 Mg:P 摩尔比、反应 pH、反应时间、沉淀时间以及搅拌速度等因素对 MAP 沉淀结晶工艺的影响进行了试验，同时对所形成的产物进行了分析，以确定其主要成分和晶体类型，旨在为该工艺以后用于分离尿液回收氮磷在国内的应用和设备化提供设计参数及依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料

尿液：利用塑料桶直接从男性小便池中收集新鲜的未稀释尿液并储存在大的加盖塑料桶中，尿液放于室温下自然分解. 为了避免尿液中尿素分解对试验结果的影响，MAP 试验前检测桶中的尿液 pH、氨氮和磷浓度，保证 2 d 检测的数值基本稳定. 试验所用尿液主要指标见表 1.

表 1 试验用尿液主要指标

Table 1 Characteristics of human stale urine in experiment

指标	1 号样品	2 号样品	3 号样品
PO_4^{3-}-P/mg·L^{-1}	160	221	166
NH_4^+-N/mg·L^{-1}	6 819	7 520	6 323
N/P 摩尔比	94.4	75.4	84.3
pH	9.22	9.17	9.23

化学药剂：分析纯的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 配成 1 mol/L 溶液作为沉淀剂，分析纯 NaOH 配成 10 mol/L溶液调节反应 pH，分析纯 HCl 配成 1 + 19 稀盐酸作为沉淀物溶剂.

1.2 试验方法

1.2.1 试验设计

根据已有研究结论，影响 MAP 结晶效果的反应条件主要有：pH、P/N、Mg/N、沉淀时间、搅拌速度和反应时间等. Li 等[14,17]利用 MAP 沉淀法去除垃圾渗滤液中氨氮的研究中发现，当 pH 和 Mg/N/P 的摩尔比分别为 9.0 和 1:1:1 时可获得 90% 以上的氨氮去除率. 根据表 1 中尿液 pH 为 9.2 左右、N/P 摩尔比 > 50 的特点，选择 Mg/P = 1:1，沉淀时间 1.0 h，搅拌速度 120 r/min，反应时间 20 min，反应过程不进行 pH 调节作为基本反应条件. 当研究某一影响因素时，改变所研究因素的范围，而其它反应条件不变. 具体试验设计见表 2.

在所获得的最佳反应条件下，分别对 Mg/P 摩尔比为 1:1、1.3:1、1.5:1 的条件下所获得的产物进行分析.

表 2 MAP 结晶单因素影响试验设计（1 号和 2 号尿液）

Table 2 Experimental design of single influence factors in MAP crystallization (urine samples 1 and 2)

影响因素	影响因素变化				
	$m_{Mg/P}$	pH	θ/h	v/r·min^{-1}	t/min
Mg/P 摩尔比（$m_{Mg/P}$）	1:1 ~ 1.5:1	尿液 pH	1.0	120	30
反应 pH 值	1:1	9.25 ~ 10.5	1.0	120	30
沉淀时间 θ	1:1	尿液 pH	0.5 ~ 5.0	120	30
搅拌速度 v	1:1	尿液 pH	1.0	30 ~ 200	30
反应时间 t	1:1	尿液 pH	1.0	120	5 ~ 40

1.2.2　试验步骤

MAP 结晶试验在室温下进行，每次取样品量 400 mL 倒入 500 mL 烧杯中．试验按照如下步骤进行：①根据表 1 中尿液的初始 PO_4^{3-}-P、NH_4^+-N 浓度和 pH，根据公式（1）并按照表 2 及产物分析所需的 Mg^{2+}：PO_4^{3-}-P 比例计算所需的 $MgCl_2$ 溶液体积并分别投加．②根据表 2 试验设计分别进行各因素试验，利用 10 mol/L的 NaOH 溶液调节 pH，并取上清液分析剩余 PO_4^{3-}-P、NH_4^+-N 浓度和 pH．③对所获得的产物采用 0.45 μm 滤膜过滤，并在 60℃以下烘干以防止 MAP 结晶水损失[21]，所得晶体留待分析．

1.3　分析方法

pH 利用 PHS-3CpH 计（上海伟业）检测；NH_4^+-N 采用纳氏试剂光度标准方法，PO_4^{3-}-P 采用钼锑抗分光光度标准法[22]；晶体一部分直接进行 SEM（S-3400N，HITACHI，日本）和 XRD（D/max-Rb，日本）分析形态和主要产物，一部分用 1 + 19 稀盐酸将定量晶体溶解，并分别利用 ICP（OES Optima 5300DV，美国 PE）和 TNM-1（Shimadzu，日本）分析晶体中的 Mg、TP、K、Na、Ca、Ni、Mn 和 TN．

2　结果与讨论

2.1　单因素影响试验

根据表 2 的试验设计，对表 1 中的 1 号和 2 号样品分别进行 Mg：P 摩尔比（$m_{Mg/p}$）、反应 pH、反应时间（t）、沉淀时间（θ）以及搅拌速度（v）的单因素影响试验，所得试验结果见图 1 ~ 5．

从图 1 看出，当 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比大于 1∶1 以上时，MAP 结晶法对于尿液中 PO_4^{3-}-P 具有较好的回收效果，其回收率达到了 85% 以上，且随着 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比的增加，回收率也随之增加，当 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比为 1.5∶1 时可达到 97.5% 以上．但是，当 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比为 1.3∶1 时，其回收率增加不再明显，此时上清液的 PO_4^{3-}-P 浓度在 10 mg/L以下，而 NH_4^+-N 的浓度也达到了最低值．

通过投加 10 mol/L NaOH 调节 MAP 反应 pH，在 pH < 9.75 时，随着反应 pH 的增加，样品上清液的 PO_4^{3-}-P 浓度逐渐减小，然后随着 pH 的继续增加，PO_4^{3-}-P 浓度出现波动（图 2）．但从整个试验结果来看，pH 的影响对于尿液中磷的回收影响不大，上清液 PO_4^{3-}-P 最低浓度和最高浓度差在 5 mg/L内．随着 pH 的增加，NH_4^+-N 的去除率一直在增加，其去除率大约增加了 10%．这主要是由于尿液中的 NH_4^+-N

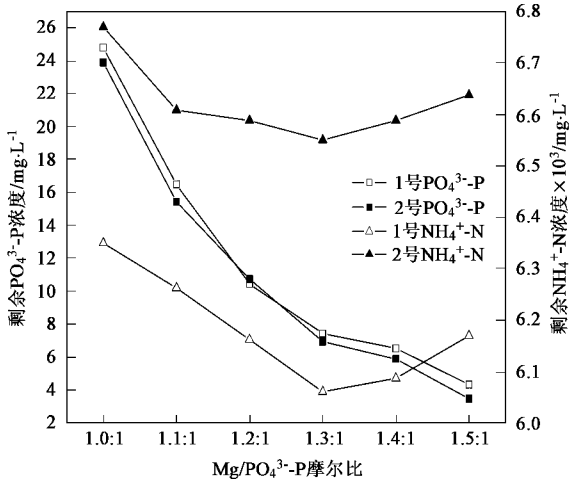

图 1　剩余 PO_4^{3-}-P 和 NH_4^+-N 浓度随 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比的变化

Fig.1　Change of residual PO_4^{3-}-P and NH_4^+-N concentration versus molar ratio of Mg/PO_4^{3-}-P

浓度较高（见表 1），当 pH 增加时，NH_4^+-N 转化为游离氨，从而在搅拌和沉淀放置过程中增大了氨挥发的可能性，导致 NH_4^+-N 的降低．

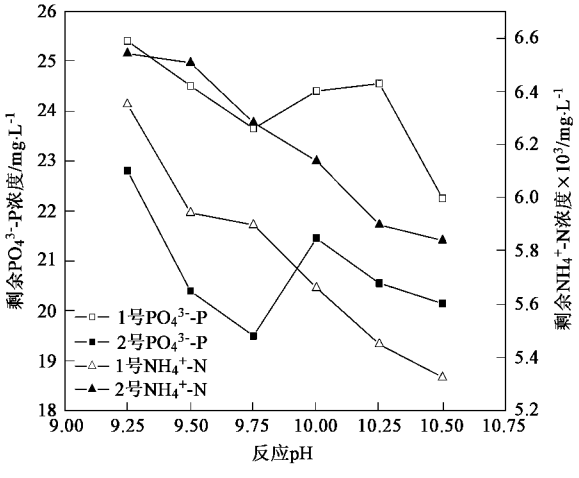

图 2　剩余 PO_4^{3-}-P 和 NH_4^+-N 浓度随反应 pH 的变化

Fig.2　Change of residual PO_4^{3-}-P and NH_4^+-N concentration versus reaction pH

由于尿液中尿素分解后使得尿液中存在较高浓度的 NH_4^+-N 和较高浓度的 CO_3^{2-}，这些离子存在如下的反应：

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_2O \quad (pK = 9.24,\ 25℃) \tag{2}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad (pK_1 = 10.33,\ pK_2 = 6.35,\ 25℃) \tag{3}$$

从而使得分解尿液具有较强的缓冲能力，这在 pH 单因素影响试验过程中已有体现．通过记录投加

NaOH 的体积并计算，得到不同 pH 下投加的 NaOH 用量见表 3(1 号和 2 号样品的平均值).

表 3 调节不同反应 pH 需投加的 NaOH 量

Table 3 Amount of NaOH needed to adjust different reaction pH

反应 pH	9.25	9.5	9.75	10.0	10.25	10.5
NaOH/g·L^{-1}	0.08	3.2	6.6	9.6	12.8	15

从表 3 看出，每提高 0.25 个单位的 pH，需要投加约 3 g/L的 NaOH，这在很大程度上增加了药品费用.对照图 2 的上清液 PO_4^{3-}-P 和 NH_4^+-N 浓度，利用 MAP 结晶工艺回收尿液中的氮、磷采取调节 pH 而增加回收率的方法是不经济的.

沉淀时间对 MAP 结晶工艺从尿液中回收磷、氮的影响不大，沉淀 5.0 h 和沉淀 0.5 h 的上清液 PO_4^{3-}-P 浓度差不超过 5 mg/L，而 NH_4^+-N 浓度的浓度差也不超过 200 mg/L(图 3)，即两者的去除率不会超过 3%，这主要是因为 MAP 结晶非常容易沉淀，在 10 min 内含固率即可达到 27%[23].尽管延长沉淀时间基本有利于提高磷、氮的回收率，但这样势必会增加沉淀设备的规模，因此综合考虑，采取沉淀时间为 2.0～2.5 h 是比较适宜的.

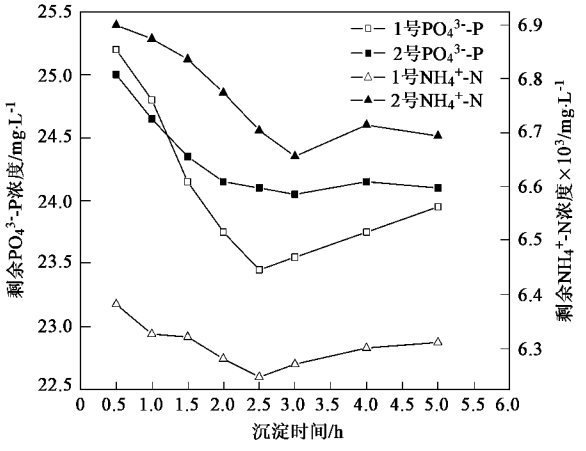

图 3 剩余 PO_4^{3-}-P 和 NH_4^+-N 浓度随沉淀时间的变化

Fig.3 Change of residual PO_4^{3-}-P and NH_4^+-N concentration versus precipitation time

分析图 4 可以发现，当反应搅拌速度在 90～200 r/min时，搅拌速度对于磷的回收影响基本可以忽略，但 NH_4^+-N 的去除则随着转速的增加而增加，这应该是由于搅拌强度增加而加大了气液接触面积从而提高了游离氨的挥发引起的.反应搅拌速度为 30 r/min和 60 r/min时，则因为搅拌强度不够，使得投加的 Mg^{2+} 不能和尿液中的 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 充分混合反应，从而导致出水磷、氮浓度较高.考虑到磷、氮的回收和氨的损失，采用 120 r/min的搅拌速度是合适的.

反应时间超过 15 min 后，尿液中的剩余 PO_4^{3-}-P 的浓度基本没有什么变化，而剩余 NH_4^+-N 则随着反应时间的延长而降低(图 5).结合图 4，采用 MAP 工艺回收尿液中的磷、氮时，只要满足一定的反应时间和搅拌强度，在其它条件不变的情况下，继续增加这 2 个参数的数值，对于其磷的回收率没有明显的增强作用，反而增加了反应器的规模、能耗，并且使氨挥发损失增加，因此选择 15～20 min 作为 MAP 工艺回收磷、氮的最佳反应时间.

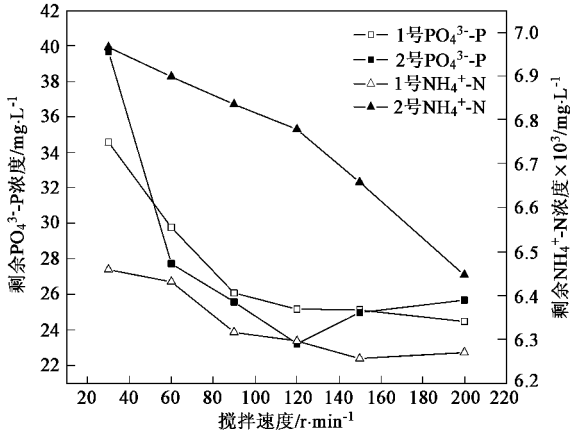

图 4 剩余 PO_4^{3-}-P 和 NH_4^+-N 浓度随搅拌速度的变化

Fig.4 Change of residual PO_4^{3-}-P and NH_4^+-N concentration versus mixing speed

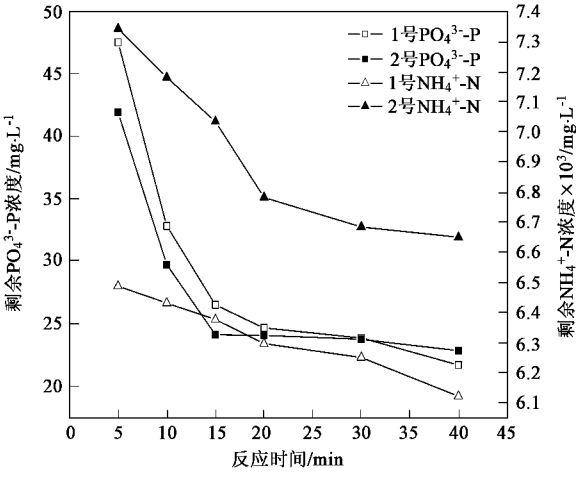

图 5 剩余 PO_4^{3-}-P 和 NH_4^+-N 浓度随反应时间的变化

Fig.5 Change of residual PO_4^{3-}-P and NH_4^+-N concentration versus reaction time

结合图 1～5 发现，尿液中剩余的磷、氮浓度的去除趋势基本相同，即剩余磷的浓度越低，相应的氨氮浓度也越低，这与 MAP 反应式(1)符合.但是通过

计算可以知道，反应过程中所去除的 NH_4^+-N 和 PO_4^{3-}-P 并不与式(1)所示是等摩尔去除的.这主要是因为尿液原样中的 NH_4^+-N 浓度相对于 PO_4^{3-}-P 浓度过高(表 1)，在仅投加 Mg^{2+} 的情况下，NH_4^+-N 远远过剩，而且 pH 达到 9.2 左右，这使得氨氮容易在搅拌、沉淀过程中挥发损失，如前所述，搅拌强度越大，pH 越高，沉淀时间和反应时间越长，氨的挥发现象越严重，从而在试验过程中能明显地闻到氨的味道.

在同样的反应条件下，尽管 1 号和 2 号的 NH_4^+-N和 PO_4^{3-}-P 浓度有所不同，2 号样品的 PO_4^{3-}-P 浓度要高于 1 号样品，但是最终剩余的浓度相差并不大，如当 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比为 1∶1，反应时间 20 min，沉淀时间 2.0 h，搅拌速度 120 r/min，不对 pH 进行控制的条件下，2 种样品的剩余 PO_4^{3-}-P 浓度基本都在 24 mg/L左右，也就是说，原样 PO_4^{3-}-P 浓度较高，采用 MAP 工艺则具有较高的回收率.

同时，在试验过程中也对反应前后的尿液 pH 值进行了检测，结果发现 pH 前后变化不大，基本上反应后降低 0.1 个单位左右，这与分解尿液较强的缓冲能力有关.

2.2　晶体分析试验

根据单因素影响试验的结果，采用搅拌速度 120 r/min，反应时间和沉淀时间分别为 20 min 和 2.0 h，不进行 pH 调节的条件，分别对 3 号样品以 Mg/PO_4^{3-}-P摩尔比为 1∶1、1.3∶1 和 1.5∶1 的比例进行反应，将产物过滤、烘干后，得到灰白色、无异味粉末状物质.将所得的产物进行 SEM 和 XRD 分析其形态，同时检测不同摩尔比条件下 MAP 产品的成分含量，所得结果见图 6、图 7 和表 4.图 8[24]和图 9 则分别为纯净的 MAP 的电子显微照片和 XRD 谱图.

对照图 8 可发现，当 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比为 1∶1

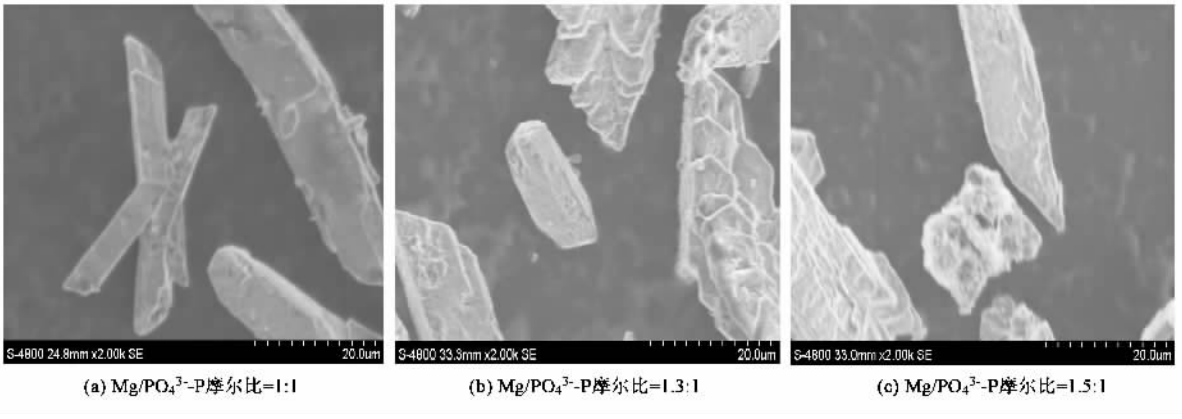

图 6　不同 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比条件下产物电子显微照片

Fig.6　Micrograph of the precipitation obtained under different molar ratio of Mg/PO_4^{3-}-P

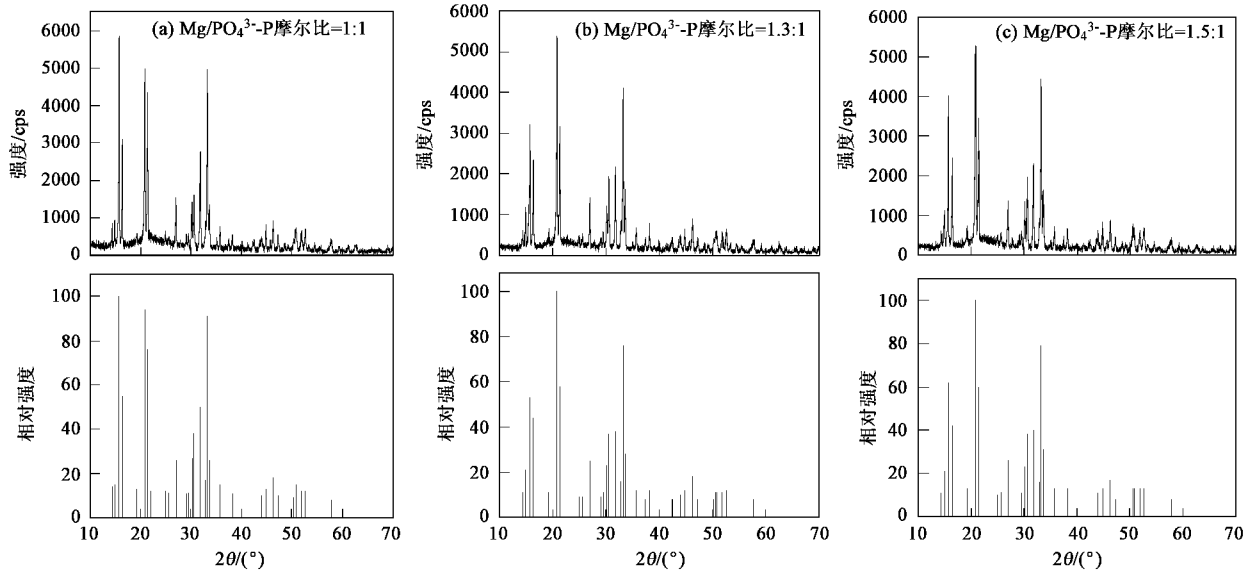

图 7　不同 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比条件下产物的 XRD 谱图

Fig.7　X-ray diffractogram of the precipitation obtained under different molar ratio of Mg/PO_4^{3-}-P

表 4 不同 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比条件下产物和纯 MAP 物质含量/%

Table 4 Chemical composition of the pure MAP and precipitation obtained under different molar ratio of Mg/PO_4^{3-}-P/%

样品	P	N	Mg	Ca	K	Ni	Na	Mn
MAP	12.62	5.71	9.91	—	—	—	—	—
$m_{Mg/P}=1:1$	13.54	5.34	9.01	0.19	0.09	<0.001	0.12	<0.001
$m_{Mg/P}=1.3:1$	13.78	5.23	9.36	0.17	0.08	<0.001	0.12	<0.001
$m_{Mg/P}=1.5:1$	13.34	5.12	9.15	0.16	0.1	<0.001	0.11	<0.001

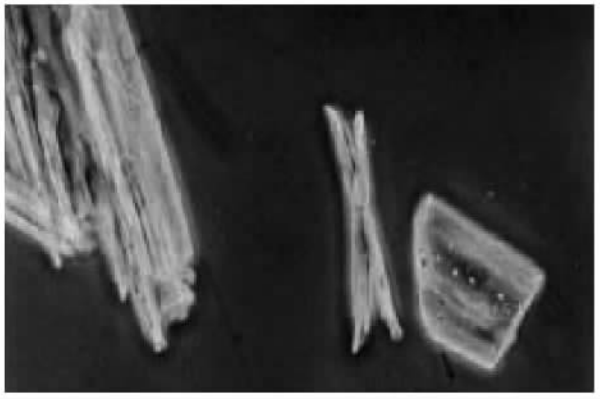

图 8 Mg/P/N 摩尔比 = 1:1:1 和 pH = 9 人工合成 MAP 显微照片

Fig.8 Micrograph of the synthetic MAP obtained under the molar ratio of Mg/P /N = 1:1:1 and pH = 9.0

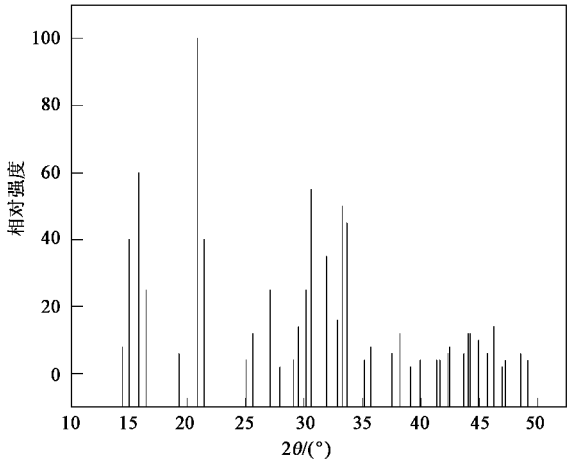

图 9 纯 MAP 的 XRD 谱图

Fig.9 X-ray diffractogram of the pure MAP

时，其产物晶体形态最接近纯净的 MAP，形状为菱形或者字母“X”形，而当 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比为 1.3:1 和 1.5:1 时，晶体形态有所变化，变得并不规则.

尽管形态不同，但是对照 3 种产物和纯净的 MAP 的 XRD 谱图(图 7 和图 9)，却可以发现 3 种产物的谱图基本都可以和纯净的 MAP 对应，也就是说这 3 种不同 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比条件下的产物主要为鸟粪石.

分析 3 种产物的主要元素含量并和 MAP 的元素理论含量对比(表 4)，很明显，这 3 种不同比例条件下，产物的元素含量都基本接近于 MAP 的理论含量，而且重金属 Ni 和 Mn 的含量基本可以忽略，K、Ca 和 Na 的含量也都很低，这与采用 MgO 沉淀新鲜尿液所得沉淀物不同(含有较多的 Ca 和 K)[12].

尽管人类尿液是一种复杂的液体，含有多种离子以及微污染物等，但通过 MAP 结晶工艺回收尿液中的磷、氮，在 3 种不同 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比条件下的产物都接近于纯净的 MAP 而其它杂质较少，这是由如下 4 个方面的原因引起的：① MAP 结晶工艺具有较强的选择性.② 尿液样品中本身所含有的重金属等元素较少.尽管研究表明分离尿液中常以 MAP 和羟磷灰石[HAP，$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]为主要的沉淀化合物[25]，但该试验尿液样品在分解、储存过程中，随着 pH 的上升，尿液中大部分 Ca 已经沉淀下来(储存样品桶底部有白色沉淀)，从而试验液体样品中的 Ca 含量较低.③ 比较理想的 pH.分解后尿液中的 pH 基本在 9.0～9.5 之间，在这个 pH 条件下，通常可以获得较好的 MAP 产品，因为 pH 值在鸟粪石结晶中是 1 个重要的运行参数，并且 pH 值的状况也决定了鸟粪石晶体的质量[26].④ 较高的 NH_4^+-N/PO_4^{3-}-P比.这些都使得采用 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 作为 MAP 结晶剂回收分解尿液中的磷、氮产物具有更好的回收利用价值.

3 结论

(1)Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比在 MAP 结晶法回收尿液磷、氮中是重要的运行参数，当其摩尔比大于1.3:1 时，其磷回收率超过 95%，上清液剩余 PO_4^{3-}-P 浓度小于 10 mg/L.同时投加 NaOH 提高反应 pH 不能明显提高磷的回收率，反而使氮挥发损失，增加费用.

(2)在不进行 pH 调节的反应条件下，当反应时间、沉淀时间和搅拌速度分别超过 15 min，2.0 h 和 90 r/min后，这些参数对于磷的回收率影响不大，增大这些参数，会增加氮的挥发损失.综合考虑，选择反应时间为 20 min，沉淀时间为 2.0 h，搅拌速度为 120 r/min，作为 MAP 结晶法回收尿液中的磷、氮最

佳运行参数.

(3)3 种不同 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比条件下都可以获得较纯净的 MAP 产品，而且当 Mg/PO_4^{3-}-P 摩尔比为 1:1 时，其晶形更接近纯净的 MAP.

参考文献：

[1] Tove A L, Irene P, Alfredo A, *et al*. Re-engineering the toilet for sustainable wastewater management[J]. ES&T, 2001, **35**(9): 192A ~ 197A.

[2] Wilsenach J A, Van Loosdrecht M C M. Impact of separate urine collection on wastewater treatment systems [J]. ES&T, 2003, **48**(1): 103 ~ 110.

[3] Wilsenach J A, Van Loosdrecht M C M. Effects of separate urine collection on advanced nutrient removal processes [J]. ES&T, 2004, **38**(4): 1208 ~ 1215.

[4] Maurer M, Schwegler P, Larsen T A. Nutrients in urine: energetic aspects of removal and recovery[J]. Wat Sci Tech, 2003, **48**(1): 37 ~ 46.

[5] Hanæus J, Hellström D, Johansson E. A study of a urine separation system in an ecological village in northern Sweden [J]. Wat Sci Tech, 1997, **35**(9): 153 ~ 160.

[6] Udert K M, Fux C, Münster M, *et al*. Nitrification and autotrophic denitrification of source-separated urine [J]. Wat Sci Tech, 2003, **48**(1): 119 ~ 130.

[7] Pronk W, Palmquist H, Biebow M, *et al*. Nanofiltration for the separation of pharmaceuticals from nutrients in source-separated urine [J]. Wat Res, 2006, **40**(7): 1405 ~ 1412.

[8] Kirchmann H, Pettersson S. Human urine—Chemical-composition and fertilizer use efficiency [J]. Fertilizer Res, 1995, **40**(2): 149 ~ 154.

[9] Lind B B, Ban Z, Byden S. Volume reduction and concentration of nutrients in human urine [J]. Eco Eng, 2001, **16**: 561 ~ 566.

[10] Hellström D, Johansson E, Grennberg K. Storage of human urine: acidification as method to inhibit decomposition of urea [J]. Eco Eng, 1999, **12**: 253 ~ 269.

[11] Ban Z, Dave G. Laboratory studies on recovery of N and P from human urine through struvite crystallisation and zeolite adsorption [J]. Environ Technol, 2004, **25**(1): 111 ~ 121.

[12] Lind B B, Ban Z, Byden S. Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite [J]. Bioresource Technol, 2000, **73**(2): 169 ~ 174.

[13] Wu Q Z, Bishop P L. Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant [J]. J Environ Eng Sci, 2004, **3**(1): 21 ~ 29.

[14] Li X Z, Zhao Q L. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer [J]. Eco Eng, 2003, **20**: 171 ~ 181.

[15] Tunay C, Zengin G E, Kabdash I, *et al*. Performance of magnesium ammonium phosphate precipitation and its effect on biological treatability of leather tanning industry wastewaters [J]. J Environ Sci Heal Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environ Eng, 2004, **39**(7): 1891 ~ 1902.

[16] Quintana M, Colmenareio M F, Barrera J, *et al*. Use of a byproduct of magnesium oxide production to precipitate phosphorus and nitrogen as struvite from wastewater treatment liquors [J]. J Agr Food Chem, 2004, **52**(2): 294 ~ 299.

[17] Li X Z, Zhao Q L. MAP precipitation from landfill leachate and seawater bittern waste [J]. Environ Technol, 2002, **23**(9): 989 ~ 1000.

[18] Kim B U, Lee W H, Lee H J, *et al*. Ammonium nitrogen removal from slurry-type swine wastewater by pretreatment using struvite crystallization for nitrogen control of anaerobic digestion [J]. Wat Sci Tech, 2004, **49**(5-6): 215 ~ 222.

[19] Lee S I, Weon S Y, Lee C W, *et al*. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern[J]. Chemosphere, 2003, **51**(4): 265 ~ 271.

[20] Udert K M, Larsen T A, Biebow M, *et al*. Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine-collecting system[J]. Wat Res, 2003, **37**(11): 2571 ~ 2582.

[21] Ando J, Akiyama T, Morita M. Magnesium ammonium phosphate, related salts and their behavior in compound fertilizers [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1968, **41**: 1716 ~ 1723.

[22] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M].(第四版). 北京：中国环境科学出版社，2002.

[23] Li X Z, Zhao Q L, Hao X D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation [J]. Waste Manage, 1999, **19**(6): 409 ~ 415.

[24] Quintana M, Colmenarejo M F, Barrera J, *et al*. Use of a byproduct of magnesium oxide production to precipitate phosphorus and nitrogen as sturvite from wastewater treatment liquors [J]. J Agric Food Chem, 2004, **52**(2): 294 ~ 299.

[25] Udert K M, Larsen T A, Gujer W. Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems [J]. Wat Res, 2003, **37**(11): 2667 ~ 2677.

[26] Adnan A, Dastur M, Mavinic D S, *et al*. Preliminary investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench scale [J]. J Environ Eng Sci, 2004, **3**(3): 195 ~ 202.