



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201912130

中图分类号 X703

文献标识码 A

焦贇仪, 郑利兵, 魏源送, 等. 铁氧化物对活性炭处理尿液的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3381-3390.

JIAO Yunyi, ZHENG Libing, WEI Yuansong, et al. Effect of iron oxides on urine treatment by activated carbon[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3381-3390.

铁氧化物对活性炭处理尿液的影响

焦贇仪^{1,2,3}, 郑利兵^{2,3}, 魏源送^{2,3}, 周书葵^{1,*}

1. 南华大学土木工程学院, 衡阳 421001

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085

3. 中国科学院生态环境研究中心, 水污染控制实验室, 北京 100085

第一作者: 焦贇仪(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制与资源化。E-mail: hncsjyy163@163.com

*通信作者: 周书葵(1965—), 男, 硕士, 教授。研究方向: 污染控制与资源化。E-mail: zhoushukui@usc.edu.cn

摘要 采用椰壳、果壳和木质活性炭进行尿液处理, 分别研究了铁氧化物及尿液预处理对椰壳炭处理尿液的影响。结果表明: 椰壳炭的比表面积最高, 具有最佳的尿液处理效果, 对 TOC、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 的去除率可达 35.02%、8.17%、11.98%、39.42% 和 14.79%; 投加的铁氧化物对 P 的去除效果较好, 去除率提高了 14%, 且酸预处理进一步提升了 P 的去除效果, 去除率提高了 9.29%; 但在酸性条件下, 有机物和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附能力略有所下降; 吸附过程对有机物的削减主要是由于活性炭的吸附及尿素的分解所致; N 去除的主要机理是由于鸟粪石的沉淀所致; P 削减的主要原因为铁氧化物表面的羟基位点吸附和鸟粪石沉淀, 酸性条件可促进铁氧化物和 PO_4^{3-} 发生质子化过程, 因此, 其可进一步强化 P 的去除。综合上述结果, 铁氧化物-活性炭吸附可有效去除尿液中有机物和 P, 是一种有效的尿液预处理工艺, 以上结果可为尿液的处理和回收提供参考。

关键词 活性炭; 吸附; 铁氧化物; 尿液; 磷

随着航空航天和深空探测的发展, 保障长期载人航天任务及空间站的运行成为关键, 环境控制生命保障系统 (environmental control and life support system, ECLSS) 因其可实现物质循环和食物的自给而得到广泛的研究, 其中的水处理与循环系统是重要的保障之一。ECLSS 中水处理与循环系统主要包括卫生废水、冷凝水、相变水和尿液等废水的处理及回用, 其中尿液成分复杂, 性质不稳定, 盐类、营养元素 (如 N、P、K) 及有机物的浓度高^[1]。同时尿液中存在多种微量污染物和致病微生物, 传统污水处理方法难以有效去除, 对人类和环境具有显著的潜在风险^[2]。因此, 尿液的处理与回收是载人航天生命保障系统发展的关键^[3]。

目前, ECLSS 中尿液的处理与回收主要应用膜分离技术^[4], 但其存在严重的盐结垢及有机物膜污染, 成为 ECLSS 中水循环利用系统研究的主要攻关难点^[5]。吸附是一种广泛应用的净水技术, 已广泛应用于膜过程的预处理中。SOLANKI 等^[6]研究表明, 吸附可有效去除尿液中药物污染物和有机物, 也可实现尿液中 N、P 的去除与回收^[7-8]。活性炭是目前应用最广泛的经济型吸附剂, 其巨大的比表面积及表面非极性和极性位点可有效吸附营养元素及有机物^[9]。XU 等^[10]研究表

收稿日期: 2019-12-21; 录用日期: 2020-03-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (51908539); 中国-斯里兰卡水技术研究与示范联合中心项目

明, 采用改性碳基吸附材料对尿液中 N 和 P 的吸附能力可达 $48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $116 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于铁元素具有多种形态和价态而表现出不同的性质和性能^[11-13], 近年来铁氧化物作为吸附剂在水处理中受到广泛研究与应用^[14]。相关研究^[15-16]表明, 铁氧化物可有效去除水中 N、P 等污染物。JIA 等^[17]研究发现, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 等铁氧化物具有较高的比表面积及丰富的吸附位点, 且其多孔结构有利于污染物的快速扩散, 是废水中污染物的优良吸附剂。同时, 与其他吸附剂如活性炭相比, 其纳米结构因在低温下通过催化燃烧得到, 因此, 具有更好的再生性能^[18]。但将铁氧化物与活性炭结合应用于 ECLSS 中的尿液处理鲜见报道, 相关的吸附性能及机理也有待进一步探究。同时, ECLSS 中尿液通常需要进行酸预处理以保障其性质稳定, 酸预处理尿液对吸附性能的影响也是评估尿液处理性能的关键。

本研究针对 ECLSS 中尿液特点, 考察了椰壳、果壳、木质 3 种活性炭对尿液的吸附性能, 考察了不同铁氧化物对活性炭吸附尿液的影响, 研究了酸预处理对铁氧化物强化活性炭吸附过程的影响, 并对吸附机理进行分析, 以期对尿液处理提供一种参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验尿液为收集的健康男性未稀释的新鲜尿液, 其中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、TN、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP、TOC 浓度分别为 (520.0 ± 21.0) 、 $(4\ 157.0\pm 43.0)$ 、 (159.0 ± 3.0) 、 (204.5 ± 8.5) 、 $(4\ 967.9\pm 349.5) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 6.8 ± 0.2 , 电导率为 $(18.4\pm 1.8) \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

1.2 实验材料

实验材料为椰壳、果壳和木质活性炭(河南环盛炭业有限公司), 其比表面积及孔容积见表 1。实验试剂包括 Fe_2O_3 (分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司)、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10 nm, 上海阿拉丁试剂有限公司)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (30 nm, 上海阿拉丁试剂有限公司)、 Fe_3O_4 (99%, 上海阿拉丁试剂有限公司)、纳米 Fe_3O_4 (20~30 nm, 上海阿拉丁试剂有限公司)、零价铁(100 目, 上海阿拉丁试剂有限公司)、抗坏血酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、钼酸铵(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、过硫酸钾(分析纯, 上海优耐德引用发剂有限公司)、纳氏试剂(哈希中国)、浓硫酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司)、酒石酸钾钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

表 1 活性炭比表面积和孔容积

Table 1 Specific surface and pore volume of activated carbon

活性炭	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	总孔容积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	微孔容积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	介孔容积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	大孔容积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
椰壳	566.518 7	0.294 4	0.243 8	0.047 8	0.002 8
果壳	516.312 4	0.267 5	0.211 5	0.051 0	0.004 9
木质	310.526 0	0.337 3	0.012 1	0.302 6	0.022 6

1.3 吸附实验

取 25 mL 新鲜尿液于 50 mL 锥形瓶中, 根据计算药剂投加量, 投加不同吸附剂和铁氧化物, 放入振荡培养箱(MQD-S3R, 上海旻泉仪器有限公司)中进行吸附, 吸附温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 转速为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 吸附时间为 24 h, 以实现吸附平衡, 取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 膜并进行检测分析。每组实验进行 3 次平行实验。

在进行活性炭优选实验时, 准备 3 个装有 25 mL 新鲜尿液的锥形瓶, 分别投加 1 g 椰壳活性炭、果壳活性炭、木质活性炭进行吸附。

在进行铁氧化物强化活性炭吸附实验时, 为考察铁氧化物的吸附效果, 准备 6 个装有 25 mL

新鲜尿液的锥形瓶, 分别投加 0.2 g 的 Fe_2O_3 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、纳米 Fe_3O_4 、零价铁进行吸附。为考察铁氧化物强化吸附效果, 准备 6 个装有 25 mL 新鲜尿液的锥形瓶, 向每个锥形瓶中投加 1 g 活性炭, 再分别投加 0.2 g 的 Fe_2O_3 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、纳米 Fe_3O_4 、还原铁粉零价铁进行吸附。为比较铁氧化物投加对污染物去除的影响, 计算铁氧化物投加对污染物去除的贡献率(式 (1))。

$$\eta = 1 - \frac{a}{b} \quad (1)$$

式中: η 为贡献率; a 为椰壳炭对污染物的去除率; b 为铁系材料与椰壳炭对污染物的总去除率。

在预处理强化铁氧化物-活性炭吸附实验时, 向新鲜尿液中滴加浓硫酸至 pH 为 2 进行酸化预处理, 量取 25 mL 预处理尿液和 1 g 活性炭分别投入 2 个锥形瓶中, 再分别投加 0.2 g 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、纳米 Fe_3O_4 进行吸附。

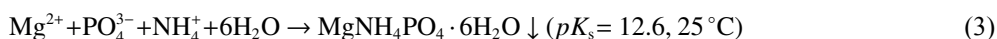
1.4 检测方法

电导率和 pH 采用便携式多参数水质分析仪 (Multi3420, 德国 WTW) 测定; TOC 浓度采用 TOC 分析仪 (TOC-L CPH, 日本岛津) 测定; $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP 浓度采用双光束紫外分光光度计 (TU-1901, 北京普析通用仪器有限公司) 测定, 其中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂比色法 (HJ 535-2009), TN 浓度采用碱性过硫酸钾紫外分光光度法 (GB 11894-1989), $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 TP 采用钼酸铵分光光度法 (GB 11893-1989)。采用比表面积及孔径分析仪 (BET, Micromeritics ASAP2460) 检测活性炭比表面积及孔容。

2 结果与讨论

2.1 活性炭优选

尿液中污染物浓度较高, TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TOC、TP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 分别高达 4 157、520、6 000、204.5、159 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 电导率为 18.4 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 盐浓度较高。因此, 采用微生物法进行尿液处理效果不稳定, 而采用膜技术处理存在膜污染问题。由图 1 可知, 活性炭对 TOC、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 有较高的去除率, TN 的去除率较低, 其中椰壳、果壳、木质活性炭对 TOC 去除率分别为 35.02%、25.36% 和 27.00%, 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别为 39.42%、23.65% 和 34.03%, 但对 TN 的去除率分别为 14.79%、8.44% 和 5.27%。椰壳活性炭对 TOC、TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果明显优于木质活性炭和果壳活性炭。由表 1 可知, 椰壳活性炭有最高的比表面积, 其总孔容积为 0.294 4 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 但微孔容积占比为 82.81%, 明显高于果壳和木质活性炭, 这是椰壳炭吸附性能较高的关键原因。本研究的结果与之前的研究结果^[19]一致。果壳和木质活性炭的比表面积分别为 516.312 4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 310.526 0 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 总孔容积分别为 0.267 5 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.337 3 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。虽然木质活性炭的总孔容积最高, 但其微孔容积显著低于其他 2 种活性炭, 且其比表面积较低, 因此, 其对 TOC 的吸附效果与果壳活性炭相似。有机物去除主要是由于活性炭孔道表面对有机物的吸附作用所致; 同时, 尿素在酶和微生物的作用下会发生分解^[20](式 (2)), 也是有机物削减的另一个重要原因。尿素分解后形成的 OH^- 可引起尿液 pH 升高, 同时游离铵浓度增加可导致 NH_4^+ 、磷酸盐与镁离子结合形成磷酸铵镁沉淀(鸟粪石), 这是尿液中 N、P 浓度下降的主要原因^[21-22](式 (3))。此外, 当 pH 较高时, 水中存在的 NH_4^+ 易以 NH_3 的形式逸出^[23], 故 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度降低(式 (4))。整体而言, 活性炭对 P 的去除作用较弱, 椰壳、果壳、木质活性炭对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率分别为 8.18%、4.4% 和 6.92%, 其对 TP 的去除率分别为 11.98%、8.07% 和 7.09%。



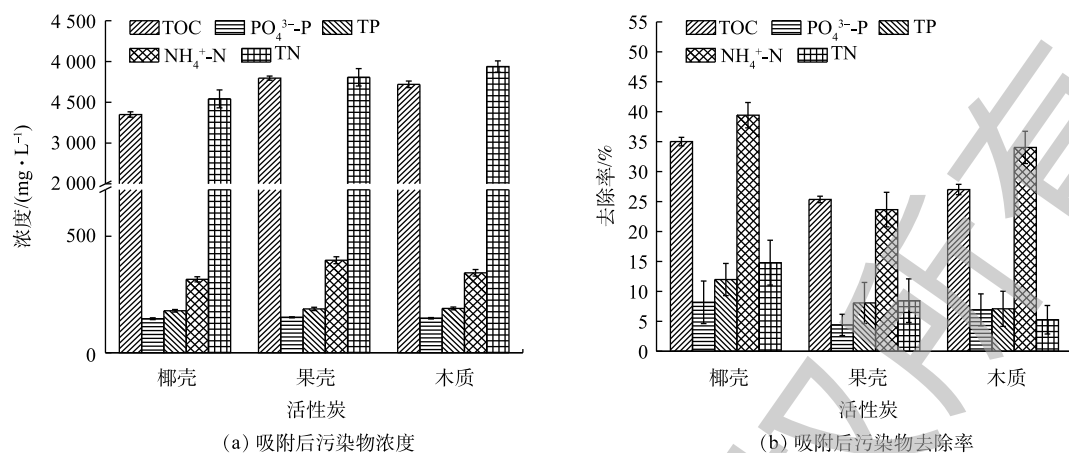


图1 不同活性炭对尿液的吸附效果

Fig. 1 Adsorption performance of different activated carbons toward urine



综合比较, 椰壳活性炭具有最佳的尿液处理效果, 处理后的 TOC、PO₄³⁻-P、TP、NH₄⁺-N、TN 浓度分别降为 3 350、146、180、315、3 542 mg·L⁻¹。P 是膜污染过程中的关键无机结垢物质, 提升 P 的去除效果对膜深度处理尿液具有重要意义。因此, 本研究进一步采用铁氧化物和椰壳活性炭结合进行尿液的吸附处理。

2.2 铁氧化物对活性炭处理尿液的影响

如图 2 所示, 投加 8 g·L⁻¹ 不同铁氧化物和零价铁于尿液中, 吸附 24 h 后 TOC 的浓度从 5 350 mg·L⁻¹ 降至 4 000~4 500 mg·L⁻¹, 纳米 Fe₃O₄ 和零价铁对 TOC 的去除效果最好, 去除率分别为 19.82% 和 18.56%。其原因是纳米 Fe₃O₄ 具有较大的比表面积, 同时可有效降解有机污染物^[24]; 而零价铁因其在水体中易被氧化为 Fe²⁺ 和 Fe³⁺, 生成的多羟基聚合物通过电中和、絮凝作用、吸附架桥的作用能够去除部分有机物^[25], 同时因为零价铁具有较强的还原性和电化学特性, 故可实现有机物的氧化去除^[26]。但对比单独椰壳炭的吸附效果可发现, 铁氧化物和零价铁的投加对尿液中有机物的去除影响较小。在投加铁氧化物后, TOC 的去除率为 32.23%~35.81%, 而单独活性炭对 TOC 去除率为 35.02%, 因此, 尿液中 TOC 的去除主要依靠于椰壳活性炭的吸附作用, 铁氧化物对 TOC 的去除并无显著的促进作用。

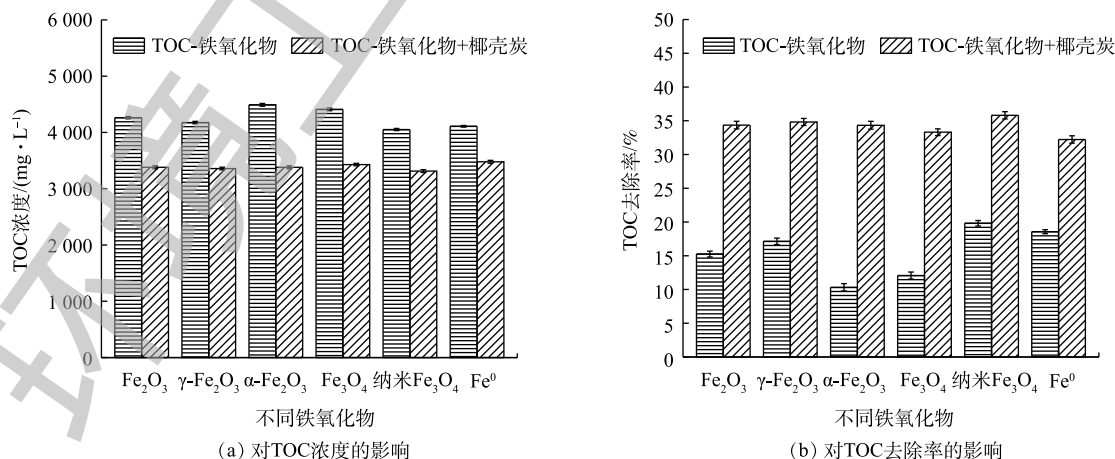


图2 不同铁氧化物对 TOC 吸附的影响

Fig. 2 Effect of different iron oxides on TOC removal efficiency

如图 3 所示，铁氧化物的投加显著增强了尿液中 P 的去除效果，且总磷和磷酸盐的增强效果基本一致，主要原因是尿液中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 对 TP 的占例可达 80% 以上，是尿液中 P 的主要形态。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有最佳的强化除 P 效果，投加后， $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率分别达 30.19% 和 27.67%，去除率提升了 22.01% 和 19.49%；TP 的去除率分别达到 28.61% 和 26.65%，分别提升了 16.63% 和 14.67%。进一步分析发现， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除的贡献率分别为 72.90% 和 70.43%，对 TP 去除的贡献率分别为 58.12% 和 55.05%。因此，铁氧化物对 P 的去除具有显著的强化作用，主要原因是铁氧化物具有丰富的羟基，可以与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 结合^[27]。零价铁对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 TP 的去除率分别为 6.92% 和 9.54%，其与椰壳炭联合对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 TP 的去除率分别为 16.35% 和 14.91%，相应的去除率分别提升了 8.17% 和 2.93%。其去除机理可能为材料表面基团对 PO_4^{3-} 的吸附作用、产生的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对 PO_4^{3-} 的化学沉淀作用和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 水解形成氢氧化物对 PO_4^{3-} 的吸附作用^[28-30]。另外，吸附过程中的尿素水解导致 pH 升高，磷酸盐与尿液中的 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子共沉淀形成磷酸铵镁结晶^[31] 及磷酸钙等沉淀^[21] (式 (5)) 也是尿液中的 P 去除主要原因。



综上所述，铁氧化物特别是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，可显著增强椰壳活性炭对 P 的吸附效果，且铁氧化物是 P 削减的关键，其主要机制为铁氧化物的吸附作用及其共沉淀作用。

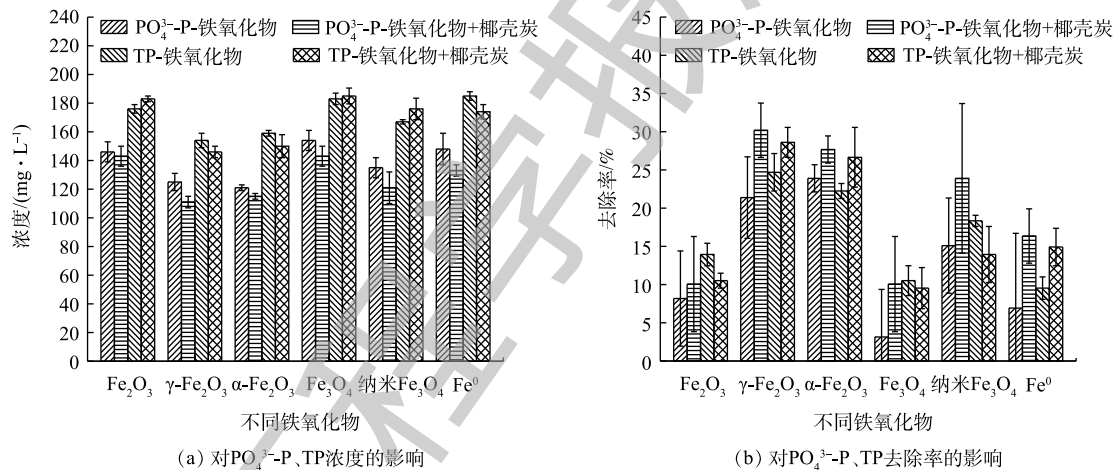


图 3 不同铁氧化物对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP 吸附的影响

Fig. 3 Effect of iron oxides on the removal efficiencies of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and TP

由图 4 可看出，铁氧化物对 N 的去除率并不高， Fe_2O_3 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、纳米 Fe_3O_4 、零价铁对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别为 23.65%、7.88%、10.96%、13.07%、6.73%、7.88%，对 TN 的去除率均低于 4%。与活性炭共同投加后，对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TN 的去除有一定的强化作用， Fe_2O_3 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 对尿液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率可提高 6%~11%，去除率分别达 45.58%、50.77%、46.54%、47.69%。但是吸附后的尿液中 TN 浓度依然较高，从原尿液的 $4\ 157\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $3\ 600\sim 4\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

综上所述，铁氧化物与活性炭联合吸附可以显著强化尿液中 P 的吸附去除，对 N 的去除影响较小，对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率略提高，对有机物去除基本无影响。考虑到尿液的膜处理过程关键在于预处理过程对有机物和结垢物质的去除，铁氧化物强化活性炭吸附过程将成为一种有效的膜预处理工艺。

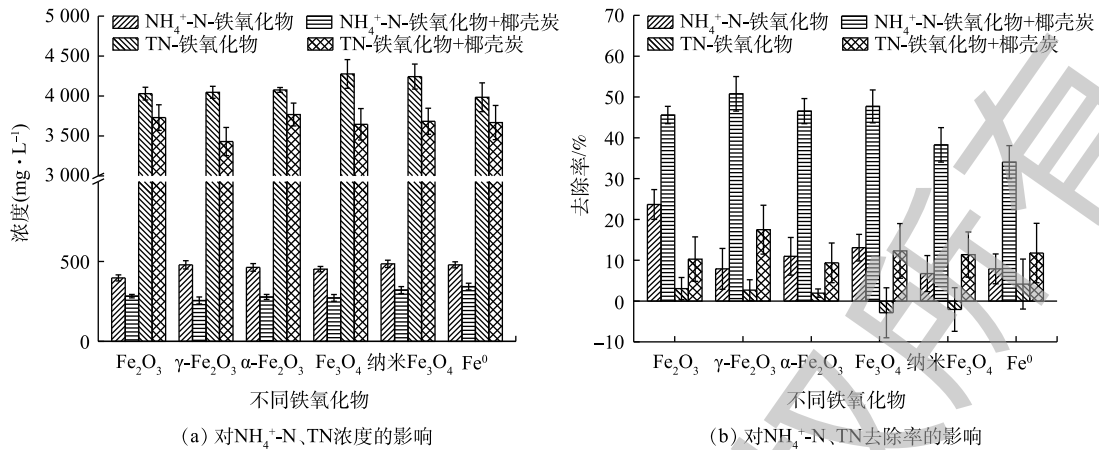


图4 不同铁氧化物对尿液 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN的影响
Fig. 4 Effect of iron oxides on the removal efficiencies of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TN

2.3 尿液预处理对铁氧化物-活性炭处理尿液的影响

在ECLSS中通常在尿液中加酸进行预处理，以抑制细菌的滋生和尿液的水解^[32]，而pH将影响污染物和吸附材料的化学性质，对吸附剂的表面电荷、污染物的电离度以及污染物的分子结构具有较大的影响^[18]，因此，考察预处理条件下的吸附性能对尿液处理具有重要意义。铁氧化物和零价铁的吸附实验结果表明， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和纳米 Fe_3O_4 具有较好的强化吸附效果，而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和纳米 Fe_3O_4 具有更稳定的吸附性能，因此，选取 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、纳米 Fe_3O_4 考察酸预处理对尿液中污染物的影响。

由图5可知，尿液预处理后，TOC的去除效果降低，投加 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和纳米 Fe_3O_4 组中TOC浓度均高于未经预处理组的浓度，TOC去除率分别为27.88%和25.87%，相比未经预处理的尿液分别下降了6.5%和9.94%。其原因可能为：一是酸性条件下活性炭表面产生基团质子化，与有机物中氨基正离子产生静电排斥作用^[33]，对有机物的吸附性能下降；二是酸性条件抑制了尿液中尿素的水解，因此，预处理后尿液中的TOC比未预处理尿液中的去除率更低。

针对经过酸预处理的尿液，由图6可知， $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和TP浓度均低于未经预处理组的浓度，这表

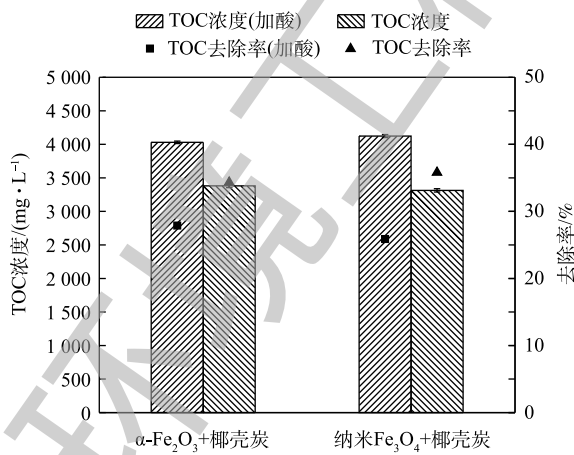


图5 尿液预处理对TOC的影响
Fig. 5 Effect of urine pretreatment on TOC removal efficiency

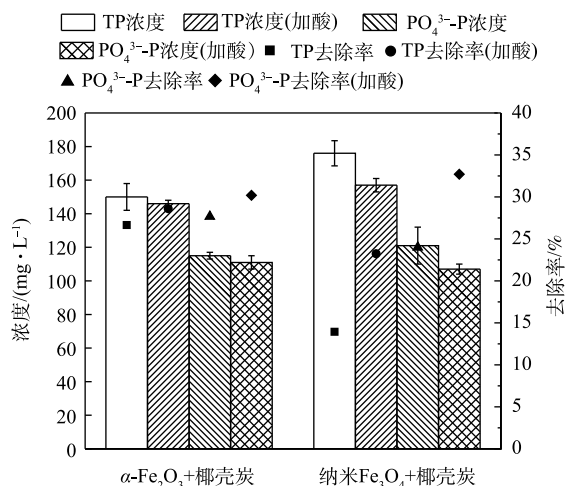
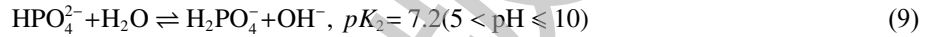
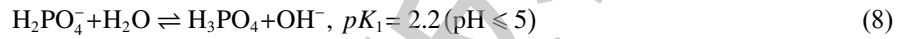


图6 尿液预处理对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP的影响
Fig. 6 Effect of urine pretreatment on the removal efficiencies of $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ and TP

明尿液预处理进一步提升了铁氧化物-椰壳炭对 P 的吸附。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和纳米 Fe_3O_4 投加组对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除率分别为 30.19% 和 32.7%，对 TP 的去除率分别为 28.60% 和 23.23%；对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率分别提高了 2.51% 和 8.8%，对 TP 的去除率分别提高了 1.96% 和 9.29%。铁氧化物对磷酸盐的吸附机理主要为磷酸盐与氧化铁表面羟基结合，但其受 pH 的影响：对吸附剂铁氧化物而言，当 pH 较低时，铁氧化物表面羟基发生质子化，即表面正电位增加(式(6))，与带负电的阴离子之间的结合力增强，对 PO_4^{3-} 的吸附能力增加^[34]；而碱性条件下，金属氧化物表面发生去质子化过程，负电荷增加(式(7))，使得 PO_4^{3-} 与氧化物之间产生排斥作用^[35]，不利于金属氧化物与 PO_4^{3-} 相互作用；对磷酸盐而言，不同 pH 条件下磷酸盐发生扩散平衡^[36] (式(8)~式(10))，随 pH 的增加， PO_4^{3-} 负电性越强，因此，在低 pH 中 PO_4^{3-} 更易与金属化合物结合。综上所述，在酸性条件下，铁氧化物与 PO_4^{3-} 的质子化过程强化了两者之间的结合(式(11))，磷酸盐主要以质子化合物的形式被吸附^[27] (式(11)~式(13))。



在铁氧化物-椰壳炭吸附尿液过程中， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除主要依靠活性炭的吸附及鸟粪石沉淀作用，溶液中 pH 的变化对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除有重要影响。由图 7 可知，在投加纳米 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后，其对预处理尿液的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别为 36.15% 和 33.08%，比对未经预处理的尿液下降了 13.46% 和 2.13%。主要原因归为 2 点：一方面，酸性条件下 H^+ 与游离氨反应，使得 N 元素以 NH_4^+ 的形式被固定，减少了氨气的挥发^[32]；另一方面，当 pH 较低时，有较多的 H_3O^+ 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 竞争活性炭上的离子交换位点，从而抑制 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除，且 pH 越低， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除效果越差^[23]。此外，酸性条件不利于磷酸铵镁结晶，也是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率下降的一个重要原因。但酸预处理对 TN 去除基本无影响，投加纳米 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的实验组中 TN 的去除率分别为 10.99% 和 13.00%，比未经预处理组分别提高了 1.63% 和 1.62%。

综上所述，尿液预处理后可显著抑制鸟粪石结晶的形成和尿素分解，故导致有机物和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附效果略有下降。但酸性条件下铁氧化物表面羟基和 PO_4^{3-} 的均发生了质子化作用，强化了两者的结合，因此，增强了 P 的去除效果。

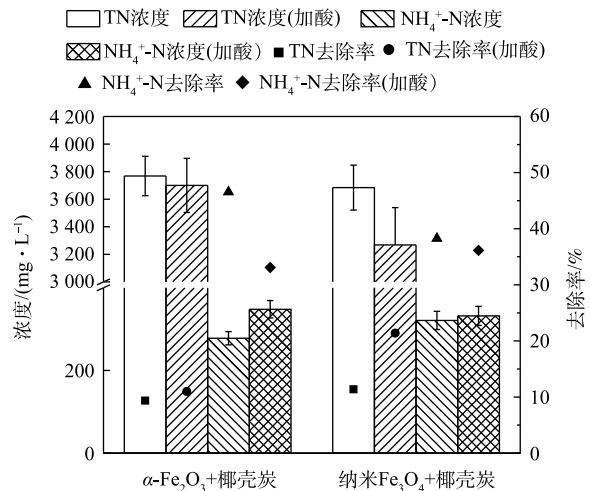


图 7 尿液预处理对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 的影响
Fig. 7 Effect of urine pretreatment on the removal efficiencies of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and TN

3 结论

1) 活性炭可有效去除尿液中 TOC 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 对 TN、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP 的去除作用较弱。活性炭处理尿液的吸附性能椰壳活性炭>木质活性炭>果壳活性炭, 椰壳活性炭对 TOC、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 的去除率分别为 35.02%、8.17%、11.98%、39.42%、14.79%。

2) 铁氧化物和零价铁对活性炭吸附 TOC 的影响较小, 有机物去除主要机理是活性炭吸附和尿素分解; 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除略有提高, Fe_3O_4 增强 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率的效果最佳, 最高增强了 11%, 主要去除机制为吸附和鸟粪石沉淀; 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP 的去除有明显强化作用, 其中, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP 的去除强化作用最为显著, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 TP 的去除率分别提高了 22.01% 和 16.63%, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、TP 的去除率分别提高了 19.49% 和 14.67%; P 去除的主要机制为铁氧化物表面的羟基对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附及鸟粪石沉淀。

3) 尿液酸预处理将降低铁氧化物-椰壳炭对 TOC 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的吸附作用, 同时提升对 P 的吸附, 且纳米 Fe_3O_4 投加对 P 的吸附效果高于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 其对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 TP 的去除率分别提高了 8.8%、9.29%, 主要吸附机理为酸性条件促进了铁氧化物表面羟基及 PO_4^{3-} 的质子化作用, 强化了两者的结合。

4) 铁氧化物-活性炭处理尿液可有效实现有机物和 P 的去除, 且尿液酸化处理可进一步提升 P 去除效果并防止结垢, 是一种有效的预处理技术, 为尿液的处理和回用提供了一种新的思路。

参考文献

- [1] 董良飞, 蒋健钊, UDERT K M, 等. 尿液源头分离系统中的沉淀研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(7): 964-968.
- [2] 蒋善庆, 王晓昌, 李超, 等. 源分离尿液资源化利用与风险控制技术研究进展[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(5): 174-182.
- [3] 朱国荣, 谢倍珍, 刘红. 载人深空探测活动中的尿液处理回收技术分析[J]. 深空探测学报, 2018, 5(6): 582-590.
- [4] 杨祺, 张文瑞, 于锺锺. 空间站尿液处理技术研究及进展[J]. 真空与低温, 2014, 20(6): 315-318.
- [5] 王健行. 密闭生保系统中基于盐回收的纳滤膜技术及膜污染防治[R]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心博士后出站报告, 2016.
- [6] SOLANKI A, BOYER T H. Physical-chemical interactions between pharmaceuticals and biochar in synthetic and real urine[J]. *Chemosphere*, 2019, 213: 818-826.
- [7] PRADHAN S K, MIKOLAA, CAHALA R. Nitrogen and phosphorus harvesting from human urine using a stripping, absorption, and precipitation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(9): 5165-5171.
- [8] 温国期, 胡正义, 刘小宁, 等. 改性沸石吸附柱去除和回收脱磷尿液废水中氨氮试验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(12): 2488-2494.
- [9] LAIRD D, FLEMING P, WANG B, et al. Biochar impact on nutrient leaching from a midwestern agricultural soil[J]. *Geoderma*, 2010, 158(3/4): 436-442.
- [10] XU K, LIN F, DOU X, et al. Recovery of ammonium and phosphate from urine as value-added fertilizer using wood waste biochar loaded with magnesium oxides[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187: 205-214.

- [11] KUSIOR A, MICHALEC K, JELEN P, et al. Shaped Fe_2O_3 nanoparticles-synthesis and enhanced photocatalytic degradation towards RhB[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 342-352.
- [12] 吴承慧, 陈长安, 高旭波, 等. 改性纳米级 Fe_3O_4 对地下水中氟的吸附性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(6): 82-88.
- [13] 张斌, 韩宇霞, 赵斯琴, 等. 纳米 γ -氧化铁的制备及其吸附性能研究[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(6): 76-79.
- [14] 黎想, 任彦瑛, 丁琳洁. 预磁化零价铁活化过硫酸盐体系降解双氯芬酸钠[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(12): 2808-2815.
- [15] 甘莉, 曹丹, 金晓英, 等. 离子型表面活性剂改性绿色合成单分散纳米氧化铁的制备及其吸附磷的性能[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(8): 2442-2449.
- [16] 李婷, 朱易春, 康旭, 等. 海绵铁还原微污染源水中硝酸盐氮的影响因素研究[J]. *工业水处理*, 2016, 36(11): 85-89.
- [17] JIA Z, LIU J, WANG Q, et al. Synthesis of 3D hierarchical porous iron oxides for adsorption of congo red from dye wastewater[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 622: 587-595.
- [18] WANG J, XU L, ZHANG Z, et al. Shape-controlled synthesis of α - Fe_2O_3 nanocrystals for efficient adsorptive removal of Congo red[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(61): 49696-49702.
- [19] 刘锦华. 四种吸附材料对蓝/红物质的吸附作用及黑臭水体光学特性研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
- [20] UDERT K M, LARSEN T A, BIEBOW M, et al. Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine-collecting system[J]. *Water Research*, 2003, 37(11): 2571-2582.
- [21] LIU Z, ZHAO Q, WANG K, et al. Urea hydrolysis and recovery of nitrogen and phosphorous as MAP from stale human urine[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(8): 1018-1024.
- [22] 曾俊钦, 邱春生, 孙力平, 等. 储存控制条件对尿液氮磷的影响[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(10): 5605-5610.
- [23] ZHU K, FU H, ZHANG J, et al. Studies on removal of NH_4^+ -N from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2012, 43: 18-25.
- [24] ZHANG S, ZHAO X, NIU H, et al. Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1): 560-566.
- [25] 宋冬. 零价铁强化低碳源城市污水处理厂脱氮除磷效果研究[D]. 西安: 长安大学, 2016.
- [26] 付丰连. 零价铁处理污水的最新研究进展[J]. *工业水处理*, 2010, 30(6): 1-4.
- [27] HUANG X. Intersection of isotherms for phosphate adsorption on hematite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 271(2): 296-307.
- [28] ZHU Z, HUANG C P, ZHU Y, et al. A hierarchical porous adsorbent of nano- α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ on bamboo biochar (HPA-Fe/C-B) for the removal of phosphate from water[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 25: 96-104.
- [29] 席宏波, 廖娣劫, 尚海涛, 等. 纳米铁除磷的影响因素及吸附模式研究[J]. *给水排水*, 2008, 44(S1): 191-195.

- [30] 张颖纯, 王伟. 纳米零价铁颗粒除磷反应机理[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(5): 2041-2047.
- [31] 冯皓迪, 丁一珊, 崔梦萦, 等. MAP法沉淀回收尿液中氮磷的研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(S1): 162-166.
- [32] 李春霞, 赵成坚, 祝迎春. 基于 $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ 体系的尿预处理剂对尿液的影响[J]. *航天医学与医学工程*, 2016, 29(2): 133-136.
- [33] 刘斌, 顾洁, 邱盼, 等. 稻壳与脱硅稻壳活性炭特性及对有机物吸附[J]. *林产化学与工业*, 2014, 34(5): 27-34.
- [34] LIANG H, LIU K, NI Y. Synthesis of mesoporous $\alpha-Fe_2O_3$ using cellulose nanocrystals as template and its use for the removal of phosphate from wastewater[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 71: 474-479.
- [35] LI G, GAO S, ZHANG G, et al. Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)-copper(II) binary oxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 235: 124-131.
- [36] 蒋善庆, 王晓昌. 黄土颗粒吸附水解尿液中磷酸盐特性及机制[J]. *化工进展*, 2017, 36(7): 2667-2675.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Effect of iron oxides on urine treatment by activated carbon

JIAO Yunyi^{1,2,3}, ZHENG Libing^{2,3}, WEI Yuansong^{2,3}, ZHOU Shukui^{1,*}

1. School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. Department of Water Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author, E-mail: zhoushukui@usc.edu.cn

Abstract Three kinds of activated carbon (coconut shell, nutshell and wooden activated carbons) were applied for urine treatment, and the effect of iron oxides and urine acidification treatment on urine treatment by coconut shell activated carbons was carefully investigated in terms of N, P and organic matters. The result showed that coconut shell activated carbon had the best urine treatment performance due to its high specific surface area, and the removal rates of TOC, PO_4^{3-} -P, TP, NH_4^+ -N and TN could reach 35.02%, 8.17%, 11.98%, 39.42% and 14.79%, respectively. The addition of iron oxides could lead to the increase of phosphorus removal rate by 14%, and the acidification pretreatment could further elevate TP removal rate by 9.29%. While under the acidic conditions, the adsorption ability of organics and NH_4^+ -N slightly decreased. The adsorption on activated carbon and urea decomposition were key reasons for TOC removal, and the struvite precipitation was the main reason for N removal, adsorption by the hydroxyl groups on the surface of iron oxide and struvite precipitation were the key reasons for P removal. Acidification pretreatment could promote the protonation between hydroxyl groups on iron oxide and phosphate and further enhance P removal. In conclusion, adsorption by iron oxides-activated carbon had excellent removal performances towards organic matters and P, which showed a great potential for urine pretreatment, it will provide reference for the treatment and recovery of urine.

Keywords activated carbon; adsorption; iron oxides; urine; phosphorus