

多级填料床对尿液养分吸附协同水质净化效果及机理

杨瑶瑶, 王惠惠, 沈玉君, 丁京涛, 贾懿曼, 周亚文, 李丹阳

引用本文:

杨瑶瑶, 王惠惠, 沈玉君, 丁京涛, 贾懿曼, 周亚文, 李丹阳. 多级填料床对尿液养分吸附协同水质净化效果及机理[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(8): 1816–1830.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0245>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物质改性吸附材料的制备工艺优化及对氨氮的吸附特性

平巍, 李波, 董建丰, 杨槟榕, 闫晨宇, 吴彦

农业环境科学学报. 2017, 36(12): 2521–2526 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0731>

农村生活污水陶瓷膜-生物反应器处理工艺强化脱氮除磷研究

唐舒雯, 纪婧, 王梦娴, 陈佳仪, 李旭东, 邱江平

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1121–1129 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1166>

玉米生物炭和改性炭对土壤无机氮磷淋失影响的研究

王静, 付伟章, 葛晓红, 郑书联, 薄录吉

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2810–2820 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0030>

养殖肥液灌溉土壤磷淋失阻控: 铜改性生物炭

赵迪, 张理胜, 罗元, 张克强, 王凤

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2574–2581 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1027>

定量分析秸秆和猪粪生物炭对镉的吸附作用

陈乔, 任心豪, 贺飞, 杨淑媛, 郭军康

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 668–676 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0974>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杨瑶瑶, 王惠惠, 沈玉君, 等. 多级填料床对尿液养分吸附协同水质净化效果及机理[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(8): 1816-1830.

YANG Y Y, WANG H H, SHEN Y J, et al. Effects and mechanism of multi-stage packed beds on synergistic water purification of urine nutrient adsorption [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(8): 1816-1830.

多级填料床对尿液养分吸附协同水质净化效果及机理

杨瑶瑶^{1,2}, 王惠惠^{1,3}, 沈玉君^{1,3}, 丁京涛^{1,3}, 贾懿曼^{1,3*}, 周亚文^{1,3}, 李丹阳^{1,3}

(1. 农业农村部规划设计研究院农村能源与环保研究所, 北京 100125; 2. 河北农业大学资源与环境学院, 河北 保定 071001; 3. 农业农村部农村厕所革命与污水治理技术重点实验室, 北京 100125)

摘要: 厕所粪污的资源化利用是我国农村“厕所革命”推进的重要任务, 其中尿液的产生量大, 氮、磷等养分含量分别占厕所粪污的87%和50%, 相对混合粪污更加卫生和易于处理, 将其单独处理和利用有利于提高厕所粪污的资源化利用水平。本文采用吸附法开展尿液氮磷回收和水质净化效果研究, 通过分析生物炭、活性炭、沸石、瓷砂陶粒、凹凸棒土和混凝土6种不同填料的吸附特性和吸附机理, 筛选最佳填料, 采用多级填料床工艺, 设计7种不同填料组合, 分析其对尿液氮磷吸附及水质净化效果。结果表明, 填料对氮和磷的吸附均是物理吸附与化学吸附共同作用的结果, 其中氮的吸附以官能团作用和离子交换为主, 磷的吸附以官能团键合和络合沉淀为主。6种填料中生物炭、活性炭对氮的吸附效果较好, 沸石对磷的吸附效果较好。填料依照生物炭、活性炭、沸石顺序排列时, 氮磷吸附和水质净化综合效果较好, 在此条件下, 尿液中氮、磷回收率分别达到76%和90.09%, 出水COD和浊度去除率分别为84.36%和78.92%, 色度<30, 臭味降至2级水平。

关键词: 尿液; 填料; 吸附机理; 氮磷回收

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)08-1816-15 doi:10.11654/jaes.2023-0245

Effects and mechanism of multi-stage packed beds on synergistic water purification of urine nutrient adsorption

YANG Yaoyao^{1,2}, WANG Huihui^{1,3}, SHEN Yujun^{1,3}, DING Jingtao^{1,3}, JIA Yiman^{1,3*}, ZHOU Yawen^{1,3}, LI Danyang^{1,3}

(1. Institute of Rural Energy and Environmental Protection, Academy of Agricultural Planning and Engineering, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China; 2. College of Resources and Environment, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China; 3. Key Laboratory of Rural Toilet Revolution and Wastewater Management Technology, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

Abstract: The resource utilization of toilet waste is an important task in the promotion of the "toilet revolution" in rural areas of China. Urine is produced in large quantities and contains 87% nitrogen and 50% phosphorus of the nutrients of toilet waste. It is more hygienic and easier to handle than mixed waste, and its separate treatment and utilization are conducive to improving the resource utilization of toilet waste. In this study, the adsorption method was used to study the effect of urine nitrogen and phosphorus recovery and water purification. By analyzing the adsorption characteristics and adsorption mechanisms of six different fillers: biochar, activated carbon, zeolite, porcelain sand vitriol, concave bumpy clay, and concrete, the best filler was selected, and seven different filler combinations were designed using a multi-stage packed bed process to analyze their effects on urine nutrient recovery and water purification. The results showed that the adsorption of nitrogen and phosphorus by the fillers was the result of both physical and chemical adsorption. The adsorption of nitrogen was based on functional group interaction and ion exchange, and the adsorption of phosphorus was based on functional group bonding and

收稿日期: 2023-03-31 录用日期: 2023-05-19

作者简介: 杨瑶瑶(1998—), 女, 河北保定人, 硕士研究生, 从事农村废弃物处理和利用研究。E-mail: yanggy202303@163.com

*通信作者: 贾懿曼 E-mail: jiayimansw@163.com

基金项目: 农业农村部规划设计研究院自主研发项目(QX202113)

Project supported: Project for Independent Research of Academy of Agricultural Planning and Engineering, MARA(QX202113)

complexation precipitation. Among the fillers, biochar and activated carbon had the best adsorption effect on nitrogen, and zeolite had the best adsorption effect on phosphorus. Under this condition, the recovery of nitrogen and phosphorus in urine reached 76% and 90.09%, respectively; the removal of COD and turbidity of effluent were 84.36% and 78.92%, respectively; the color was < 30; and odor was reduced to level 2.

Keywords: urine; filler; adsorption mechanism; nitrogen and phosphorus recovery

农村厕所粪污治理是推进农村厕所革命的关键,2020年农业农村部办公厅、国家卫生健康委办公厅和生态环境部办公厅联合印发《农村厕所粪污无害化处理与资源化利用指南》,指出我国要在无害化粪污治理上积极推进资源化,切实改善农村人居环境。厕所尿液的养分含量高,资源化利用价值高,有研究指出生活污水中80%的N、56%的P和63%的K来自于尿液^[1]。在我国经济欠发达的寒旱地区,通过回收尿液中的养分不仅能减轻粪尿随意排放带来的水体污染风险^[2],还可以减少养分流失,促进物质能量循环利用。现有的尿液养分回收方法包含吸附法、沉淀结晶法、电化学法、膜分离浓缩法和吹脱气提法等^[3]。其中,吸附法应用较为成熟,将吸附养分后的填料回用于农田可打破将尿液作为液肥直接施用的限制,具有操作易行、便于储存运输和效果稳定的特点,在我国农村地区更为适用。

在采用吸附法进行尿液养分回收过程中,吸附材料的选择至关重要。最常用的材料包括碳基材料(生物炭和活性炭)、矿物材料(沸石、陶粒、海泡石和凹凸棒土)、金属氧化物(氧化锆和氧化铁)和有机材料(壳聚糖和树脂)等。不同材料由于其表面孔隙结构、表面电荷、比表面积和官能团等物理和化学结构的差异,对尿液中不同养分的回收效果和机理不同。常利用吸附动力学、等温线、BET、XRD和SEM-EDS等手段对材料吸附性能进行表征和分析。Xu等^[4]利用氧化镁负载的生物炭处理氨气提后的尿液,在铵浓度(以N计)降至 $212\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,氮和磷回收率分别为35.53%和57.65%,通过XPS、XRD等方法发现氧化镁负载生物炭对尿液中的磷酸盐和氨的主要去除机制为形成鸟粪石沉淀,同时部分磷酸盐也通过表面吸附进行回收。Jiang等^[5]发现在初始pH为9和10时,利用黄土对水解尿液进行处理,氮和磷回收率分别为92.02%和78.97%,其中铵的吸附是通过离子交换和分子吸附的方式进行的,而磷酸盐的吸附是基于磷酸钙沉淀反应和内球配合物形成 $\text{M}-\text{OH}$ 基团。Dimitris等^[6]用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 改性后的沸石吸附不同稀释水平下鲜尿中的磷,发现稀释度较低时,磷的主要吸附机制为配体交换,而稀释度较高时为外层络合作用,回

收率在55.1%~84.9%之间。虽然目前针对不同材料对尿液养分吸附效果及机理的研究较多,但材料间的对比研究较少,且多种材料联合吸附尿液的效果不清,仍缺乏系统性的研究。此外,要同时达到尿液中氮、磷养分的高效回收,多种材料的联合应用十分必要。

另外,吸附法除了可回收氮磷等养分外,还具备良好的污染物去除效果^[7]。对于水资源占比95%以上的尿液来说,同步开展养分回收和水质净化,可使尿液中污染物含量得到降低,有利于尿液的后续处理。焦赞仪等^[8]利用椰壳活性炭对尿液中的TOC和总磷开展协同处理,结果表明TOC和总磷的去除效率分别为35.02%和11.98%。康赛等^[9]研究发现,活性炭在吸附氮元素的同时,可以吸附有机物,且相比于陶瓷膜和浓硫酸处理对芳香性有机物的去除比例最高。

因此,本文选用6种不同的吸附材料,研究其对氮、磷的吸附效果并探明机理,进行对比分析筛选出较优的填料;利用多级填料床,开展不同填料组合试验,探究联合填料对尿液中养分的回收效果和污染物去除效果,为尿液的资源化利用提供理论依据和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试验原料

基于吸附材料对氮、磷等养分吸附效果和污水净化性能,结合填料在我国农村地区的使用成本和材料易得性,本研究选择稻壳生物炭、活性炭、沸石、凹凸棒土、瓷砂陶粒和混凝土作为填料。试验原料的基本理化性质如表1所示。尿液取自农业农村部规划设计研究院办公楼男厕,采用自制源分离容器每隔5~8 h对尿液样品进行收集,放置-4℃冰箱冷藏密闭存储待用,尿液原料的pH、EC、TN、TP、 NH_4^+-N 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 、COD、色度和臭味分别为 8.5 ± 0.1 、 $(44\pm 2.3)\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $(20\ 541\pm 232.2)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(654\pm 25.8)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(2\ 452\pm 81.4)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(433\pm 17.5)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(13\ 520\pm 63.1)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 (480 ± 7.98) 度和4级。

1.2 吸附试验

1.2.1 吸附动力学试验

各称取0.25 g填料于50 mL离心管,分别加入

表1 六种填料的基本性质
Table 1 Basic properties of six fillers

填料 Filler	粒径 Particle size/mm	容重 Capacity weight/ (g·cm ⁻³)	比表面积 Specific surface area/ (m ² ·g ⁻¹)
活性炭	1~2	0.54	426.61
沸石	2~4	0.97	19.80
生物炭	2~4	0.14	108.51
混凝土	1~3	1.40	1.42
瓷砂陶粒	1~2	1.22	0.93
凹凸棒土	0.5~1	0.89	113.09

30 mg·L⁻¹的磷酸二氢钾和20 mg·L⁻¹的氯化铵标准溶液40 mL,然后置于恒温箱,在25℃,180 r·min⁻¹的条件下,PO₄³⁻-P、NH₄⁺-N吸附试验分别振荡10、20、30、60、90、120、180、300 min和480 min后,静置,离心,用0.45 μm的滤膜过滤,测定滤液中氨氮、磷酸盐浓度,各处理重复3次。通过准一级动力学方程(式1)和准二级动力学方程(式2)研究不同填料对NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P的吸附特性,并对吸附前后的填料特性进行分析,包括比表面积、表面官能团、晶体结构、表面形貌和局部元素含量。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \tag{1}$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \tag{2}$$

式中:q_t为接触时间为t时的吸附量,mg·g⁻¹;q_e为吸附平衡时的吸附量,mg·g⁻¹;k₁为准一级速率常数;k₂为准二级动力学常数;t为NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P接触填料的时间,min。

1.2.2 吸附等温试验

各称取0.25 g填料于50 mL离心管,分别加入不同浓度的磷酸二氢钾和氯化铵标准溶液40 mL,其中PO₄³⁻-P浓度分别为30、50、100、200、400、600、800 mg·L⁻¹,NH₄⁺-N浓度分别为50、100、200、300、500、700、900 mg·L⁻¹,在25℃,180 r·min⁻¹的条件下,置于恒温箱中振荡动力学所得平衡时间后,静置,离心,用0.45 μm的滤膜过滤,测定滤液中氨氮、磷酸盐浓度,各处理重复3次。通过Langmuir模型(式3)和Freundlich模型(式4)开展等温分析。

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \tag{3}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

式中:q_e为填料对NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P的吸附量,mg·g⁻¹;q_m为填料对NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P的饱和吸附量,mg·g⁻¹;C_e为吸附平衡后滤液中NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P浓度,mg·L⁻¹;K_L为Langmuir吸附特征常数,mg·L⁻¹。K_F是吸附

容量,mg·g⁻¹;n是Freundlich常数,表示吸附强度。

1.3 多级填料床尿液氮磷吸附协同水质净化技术研究

采用多级折流板填料床开展尿液氮磷吸附协同水质净化试验。填料床如图1所示,尺寸为60 cm×10 cm×30 cm,2个折流板将腔体平均分成3个折流腔。以上一步试验得出的吸附性能较好的3种填料生物炭(B)、活性炭(A)、沸石(Z)作为原料,共设置7种不同填料组合,每个处理3个重复,CK组不设置填料仅采用相同的停留时间,详见表2。在前期试验中发现,尿液经过生物炭吸附后,出水的液体有变黑的趋势,为了避免出水变黑可能会影响色度及后续利用,在不同填料的组合中将生物炭均放在了第一级。填料按统一高度排列在折流板反应器中,填料和尿液的体积比为1:1.5,设置水力停留时间1.5、3.0 d和4.5 d,在设定的水力停留时间下停留并反应。试验结束后从出水口取水,监测不同填料组合处理下的出水理化指标,综合试验结果获得尿液资源化利用的最佳填料组合。

1.4 测定指标及方法

1.4.1 填料吸附前后机理表征

采用N₂吸附/脱附(BET, ASAP 2020, MICROME-

表2 试验设置

Table 2 Design of experiment

处理 Treatment	组合方式 Combination method		
	第一级 First level	第二级 Second level	第三级 Third level
CK	—	—	—
BBB	生物炭	生物炭	生物炭
AAA	活性炭	活性炭	活性炭
ZZZ	沸石	沸石	沸石
BAA	生物炭	活性炭	活性炭
BZZ	生物炭	沸石	沸石
BAZ	生物炭	活性炭	沸石
BZA	生物炭	沸石	活性炭

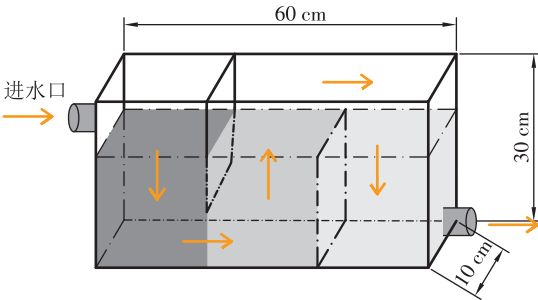


图1 多级折流板填料床

Figure 1 Multistage baffle packed bed

TER,美国)测试填料比表面积,测试条件为低于300℃,并将吸附等温线用BET模型法进行分析,从而精确计算出样品的比表面积;采用傅里叶变换红外光谱(FTIR,Spotlight200,美国)表征填料的表面官能团性质,吸收波长范围4 000~500 cm^{-1} ;使用X射线衍射(XRD,X-Pert3 Powder,PANalytical,荷兰)分析填料的晶体结构,衍射角(2θ)范围 $10^\circ\sim 90^\circ$;使用场发射扫描电子显微镜和能谱仪(SEM,SU8010,HITACHI,日本;EDS,EDAX Octane Plus,AMETEK,美国)表征填料吸附前后的表面形貌和局部元素含量。

1.4.2 出水水质的测定

由pH计(FE28,上海梅特勒-托利多)和电导率仪(DDS-307A,上海精科雷磁)分别测定pH和EC。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂-紫外分光光度法测定,TN采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定。TP采用过硫酸钾氧化-钼蓝比色法测定, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 采用钼锑抗分光光度法测定。COD采用重铬酸钾法,通过便携式水质分析仪(HACH,型号DR2800)测定,浊度采用浊度仪(上海雷磁WZB-175型)测定。色度采用铂钴比色法,分光光度计(HACH,型号DR6000)测定,臭味按照《农村户厕

卫生规范》(GB 19379—2012)四级臭味强度法测定。

2 结果与讨论

2.1 填料对氮、磷的吸附动力学特性

不同填料对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附量随时间变化情况如图2所示,不同填料对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附动力学参数见表3。可以发现,6种填料的吸附趋势基本一致,填料在初始10 min内对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的吸附均很快,吸附量随时间增加而迅速增加;随着吸附时间的延长,吸附位点减少,氨氮和磷对吸附位点竞争加剧,随后(10~60 min)慢慢趋于平缓,基本达到平衡;之后,随着时间递增,吸附量无明显变化,该趋势与张修稳等^[10]的结果相似。

氮吸附速率较大的3种填料依次为活性炭、生物炭和沸石,其中,生物炭和活性炭对氮的吸附量最大,且明显优于其他填料。磷元素的吸附效果中以沸石的吸附量最大,可以稳定达到 $2.309\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,其次是瓷砂陶粒、混凝土渣、凹凸棒土和活性炭,吸附量 $1.806\sim 1.985\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。6种填料的氮、磷反应一级动力学和二级动力学的吸附相关系数均达到极显著水平($R^2>$

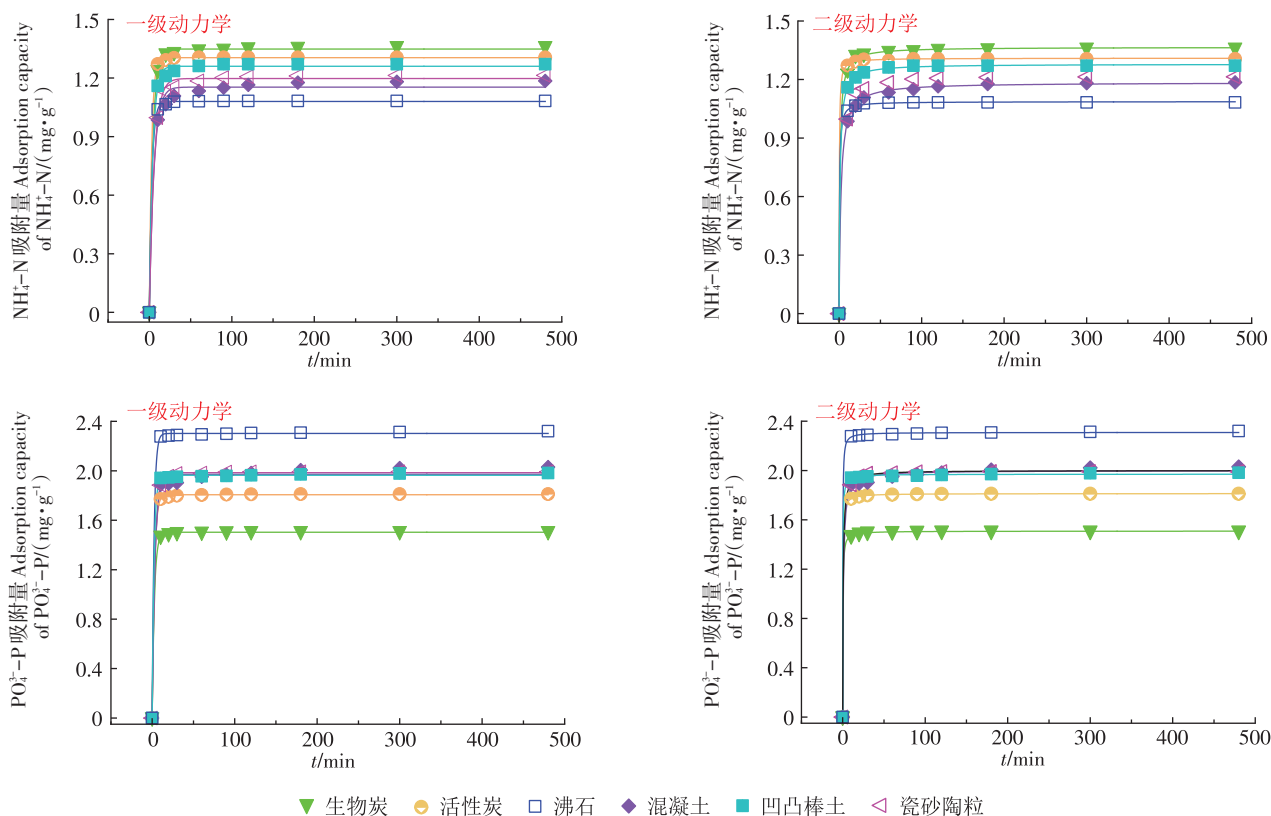


图2 填料对氨氮及磷酸盐的吸附动力学拟合曲线

Figure 2 Adsorption kinetics fitting curves of ammonia nitrogen and phosphate by fillers

表3 不同填料对氨氮及磷酸盐的吸附动力学参数

Table 3 Adsorption kinetic parameters of ammonia nitrogen and phosphate on different fillers

水质指标 Water quality indicator	填料 Filler	一级动力学模型 First-level dynamics model			二级动力学模型 Secondary kinetic model		
		$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	K_1	R^2_1	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	K_2	R^2_2
NH ₄ ⁺ -N	混凝土渣	1.163	0.171	0.991	1.185	0.397	0.999
	沸石	1.081	0.318	0.998	1.085	2.283	0.999
	生物炭	1.349	0.242	0.998	1.365	0.772	0.999
	活性炭	1.304	0.359	0.998	1.308	2.902	0.999
	凹凸棒土	1.260	0.240	0.997	1.279	0.741	0.999
	瓷砂陶粒	1.197	0.169	0.997	1.168	1.112	0.964
PO ₄ ³⁻ -P	混凝土渣	1.971	0.299	0.994	2.000	0.616	0.998
	沸石	2.302	0.444	0.997	2.309	2.539	0.999
	生物炭	1.502	0.371	0.998	1.509	2.521	0.999
	活性炭	1.806	0.384	0.998	1.813	2.250	0.999
	凹凸棒土	1.963	0.440	0.998	1.970	2.729	0.999
	瓷砂陶粒	1.985	0.289	0.998	2.001	0.879	0.999

0.99),说明利用两种模型拟合各填料对氮、磷吸附特征均较为可靠,从 R^2_1 和 R^2_2 可以发现,填料对氮磷的吸附不是一个简单的反应,吸附过程是化学吸附与物理吸附的协同作用^[11]。

2.2 填料对氮、磷的吸附等温线分析

不同填料对氨氮及磷酸盐的吸附等温线见图3,拟合参数见表4。从图3可以看出,不同填料对NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P的等温吸附曲线拟合趋势相同,随着溶液初始浓度的增加,各填料的吸附量逐渐增大,浓度较低时,对NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P的吸附量增加较快,高浓度时吸附量增加较慢。由表4拟合参数可以看出, Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型拟合结果相关系数除凹凸棒土吸附PO₄³⁻-P外,均达到极显著水平($R^2>0.995$),说明填料的NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P的吸附过程是一个复杂的物理和化学吸附过程,这与吸附动力学结果一致。 Freundlich 等温吸附模型中, K_F 反映了吸附能力的强弱,其值越大吸附能力越强^[12],其中生物炭对氮的 K_F 最大,对磷的 K_F 最小,说明生物炭对氮的吸附效果优于对磷的吸附效果。 Langmuir 等温吸附模型中,6种填料对氮吸附的 q_m 大小依次为生物炭>活性炭>凹凸棒土>瓷砂陶粒>混凝土>沸石;对磷吸附的 q_m 由大到小为沸石>混凝土>凹凸棒土>瓷砂陶粒>活性炭>生物炭,与动力学试验结果差别较小。 n 可以粗略地表示填料对NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P吸附的难易程度^[13],在不同填料之间, n 值介于0.858~1.070之间,均大于0.5,表明6种填料对NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P的吸附均易进行。

上述试验结果说明,6种填料均能实现对氮、磷

的有效吸附,其中生物炭、活性炭对氮的吸附效果最佳,沸石对磷的吸附效果最佳。综合考虑吸附效果,筛选生物炭、活性炭及沸石作为后续试验填料。

2.3 填料吸附反应机理分析

2.3.1 填料吸附前后的形貌与物相分析

6种填料吸附氮磷前后的SEM-EDS分析如图4所示。从扫描电镜看,6种材料吸附前后均具有较明显的形态结构变化,多数填料吸附后的孔隙被堵塞,出现明显的白色颗粒物质,蒋艳红等^[14]对载镁生物炭的扫描电镜也有相似的结果。其中生物炭吸附前孔

表4 不同填料对氨氮及磷酸盐的吸附等温拟合参数

Table 4 Adsorption isotherm fitting parameters of different fillers for ammonia nitrogen and phosphate

水质指标 Water quality indicators	填料 Filler	Langmuir模型 Langmuir model			Freundlich模型 Freundlich model		
		q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
NH ₄ ⁺ -N	混凝土	414.291	3.536	0.991	1.016	0.132	0.999
	沸石	323.774	2.768	0.986	1.021	0.133	0.999
	生物炭	1 135.512	8.911	0.998	1.070	0.185	0.999
	活性炭	602.213	5.754	0.995	1.012	0.128	0.999
	凹凸棒土	571.886	2.298	0.996	1.014	0.125	0.999
	瓷砂陶粒	509.947	3.257	0.998	1.024	0.136	0.997
PO ₄ ³⁻ -P	混凝土	628.767	2.306	0.988	0.984	0.116	0.999
	沸石	635.439	3.665	0.993	0.971	0.109	0.999
	生物炭	456.806	2.442	0.993	0.858	0.038	0.999
	活性炭	537.088	2.877	0.999	0.986	0.109	0.996
	凹凸棒土	552.453	2.684	0.913	0.979	0.104	0.994
	瓷砂陶粒	549.928	3.176	0.999	0.992	0.120	0.998

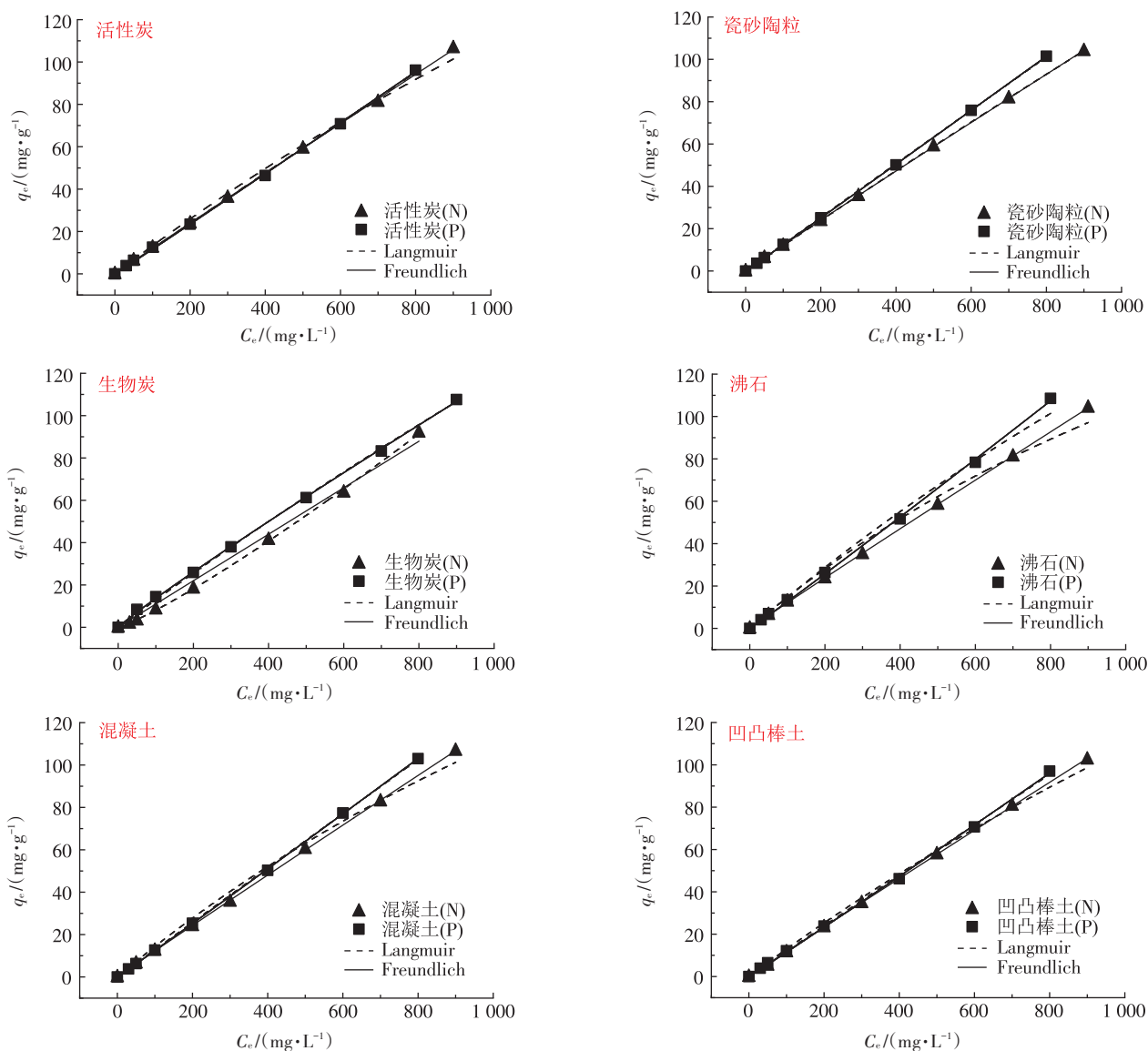


图3 填料对氨氮及磷酸盐的吸附等温线拟合曲线

Figure 3 Fitting curves of adsorption isotherms of fillers for ammonia nitrogen and phosphate

穴呈现出不规则的形状,孔隙结构丰富,宏观孔隙的形成在外部吸附位点附近提供额外的内部表面,吸附后生物炭孔隙减少,氮的含量显著升高,氧和钾含量降低,可能出现了离子交换反应^[15],活性炭吸附前表面较平滑,可见较大孔隙,小孔隙不明显,吸附后部分小孔隙露出,这可能是孔隙内原有的灰分经吸附振荡后被冲出,使阻塞的孔隙露出。吸附后活性炭氮含量出现降低趋势,一方面可能与吸附过程中氮与活性炭结合不稳固,出现氮素损失有关;另一方面可能与微孔结构较多,部分吸附质与磷反应生成沉淀物质被阻挡在填料表面有关^[16]。结合EDS图谱,沸石、凹凸棒土、瓷砂陶粒吸附前后的氮含量不变,表明三者对氮

吸附作用很弱,与吸附试验结果一致。吸附后的沸石表面出现片状的堆积物,瓷砂陶粒和混凝土表面均生长出了新的粒状堆积物。从EDS图谱可以发现,沸石和瓷砂陶粒的磷、钾、氧含量均升高,可能是溶液中的磷、钾与沸石表面发生了络合反应或者生成沉淀。混凝土的磷、钾升高,但氧含量下降,可能是由于混凝土中含有部分可溶性含氧盐,这部分盐的溶解导致总氧含量下降。综上,SEM-EDS说明填料吸附 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的主要机制可能为离子交换; $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 主要通过金属离子形成共沉淀以及络合反应去除。

2.3.2 填料吸附前后的比表面积分析

6种填料的比表面积变化如表5所示,整体来看,

6种填料表面初始的比表面积范围较大,从 $0.93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 到 $426.61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 不等,其中生物炭和活性炭的比表面积最大,分别为 $108.51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $426.61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,巨大的比表面积可为氮磷吸附提供更多的吸附位点^[17]。生物炭和凹凸棒土比表面积由吸附前的 $108.51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $113.09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 减小到 $101.65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $100.50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,说明两种填料对氮磷进行了有效吸附,氮磷进入表面孔隙中,使孔隙度减小,比表面积降低,这在SEM图中也可以发现。沸石和活性炭吸附前后比表面积则出现相反趋势,原因可能是在反应过程中沸石与磷发生了化学反应,有部分表面结晶,增加了原填料的比表面积。本试验选用活性炭为椰壳活性炭,含有大量微孔结构^[18],吸附振荡使部分被堵塞的微孔露出(图4),同时吸附的磷可能与表面发生络合反应,增加了比表面积。而瓷砂陶粒和混凝土吸附前后比表面积变化不明显,吸附效果一般,可能进行了简单的吸附过滤反应。

2.3.3 填料吸附前后的表面官能团分析

丰富的官能团结构可为填料吸附 NH_4^+-N 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 提供基础。6种填料吸附氮磷前后FTIR谱图如图5所示。可以看出,吸附 NH_4^+-N 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 后,6种材料的特征峰均发生变化。其中活性炭吸附反应后在 1630 cm^{-1} 处的峰表示羧基和内酯基的特征,向 1429 cm^{-1} 处移动,该峰归属于 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰^[19],说明活性炭表面羧基和内酯基对吸附氮氮起了重要作用。同时在 1046 cm^{-1} 附近出现明显的新峰,为 $\text{P}-\text{O}$ 振动的特征吸收峰,表明磷酸盐和金属氧化物之间形成内球表面络合物,这也证实了关于活性炭比表面积增加原因的猜想。生物炭位于 1629 cm^{-1} 的 $-(\text{OH})_2$ 取代的蒽醌或芳香环均向右移动,且特征波峰变宽减弱^[20],可能是吸附 N 、 P 时提供氢键作用^[21],与 N 、 P 的吸附进入填料表面有关,从而导致晶格原子间结合力下降,进而键的振动频率发生变化。沸石在 1043 cm^{-1} 的峰强度说明沸石本身含有一定量的磷酸盐,该峰强度降低且波数方向偏移至 1053 cm^{-1} ,吸附后的波峰较为精锐,说明沸石从溶液中吸附更多的磷酸盐,进入晶格内部^[22],这与吸附试验结果一致。凹凸棒土 3423 cm^{-1} 处的峰归属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动^[23],且吸附后的波峰偏移,且在 3553 cm^{-1} 处添加新的吸收峰,说明 $-\text{OH}$ 参与了吸附氮氮、磷的过程。混凝土在 997 cm^{-1} 处的峰归因于磷酸基团^[24],表明混凝土对磷进行了有效吸附,与SEM-EDS结果一致。

2.3.4 填料吸附前后的表面晶体结构分析

采用X射线衍射(XRD)分析了吸附氮磷前后的各物质组成,如图6所示。由图6可以看出,6种填料吸附前的物质组成各不相同,但吸附后的填料均表现为峰强度降低趋势,说明各填料内部组分与氮磷溶液发生了物理或化学反应。尽管通过吸附试验和SEM-EDS分析确认了氮磷吸附,但吸附后的活性炭没有检测出含磷的物质,这表明所形成的晶体模式含量可能低于XRD的阈值或吸附形成的物质是无定形态的;在吸附后的生物炭中,发现了含磷矿物相贝里岩(AlPO_4),Dimitris等^[6]在沸石吸附尿液过程中也有同样的发现,并且通过半定量分析发现,生物炭衍射峰索引与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的模型卡片[Pair Distribution Function(PDF):37-1479]吻合。沸石晶形发生变化, 2θ 在 30.29° 、 32.09° 、 42.39° 分别出现了高强度衍射峰,说明有鸟粪石(PDF:15-0762)存在^[25]。其他3种特征峰基本消失,图谱中的衍射峰宽而平稳,杂峰较多,说明生成的产物结晶度较低,并且没有观察到铵盐和磷酸盐的衍射峰,说明吸附 NH_4^+-N 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 后不是以单纯的磷酸盐或铵盐晶体形式存在。

2.4 多级填料床尿液氮磷吸附分析

2.4.1 尿液静置过程中化学性质变化

尿液受储存时间、环境条件等因素影响较大,因此探究尿液在静置过程中的性质变化对评价填料氮磷吸附效果具有重要意义。表6分别显示了3个不同水力停留时间(1.5、3 d和4.5 d)下尿液静置过程中各项指标的变化规律。由表6可知, NH_4^+-N 和TN浓度相差较大,这意味着尿液原料在源分离系统的收集过程中处于未完全水解状态^[26]。在不同水力停留时间下,尿液出水pH值、 NH_4^+-N 含量相比于进水均呈现增加趋势。这是因为尿液在静置过程中不断水解,尿素氮转化成 NH_4^+-N , NH_4^+-N 浓度上升,使溶液pH均达到9以上^[27],其变化规律与Saetta等^[28]的研究结果一致。尤其在试验初期,pH>8,尿液水解过程迅速^[29],在1.5 d内发生了大量氮素挥发,造成氮损失,使TN浓度相比于进水发生显著降低。 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度的变化与氮的形态转换原因相似,通过尿液的水解程度影响,pH的升高会引起尿液中 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的沉淀,使尿液中溶解态 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 的含量整体表现为随时间呈递减趋势,Liu等^[30]的研究也有相同的研究结果。

随着水力停留时间增加,尿液的色度和浊度均有所增加,而COD含量呈现降低的趋势。原因是由于多级填料床系统处于非密闭状态,运行过程中有

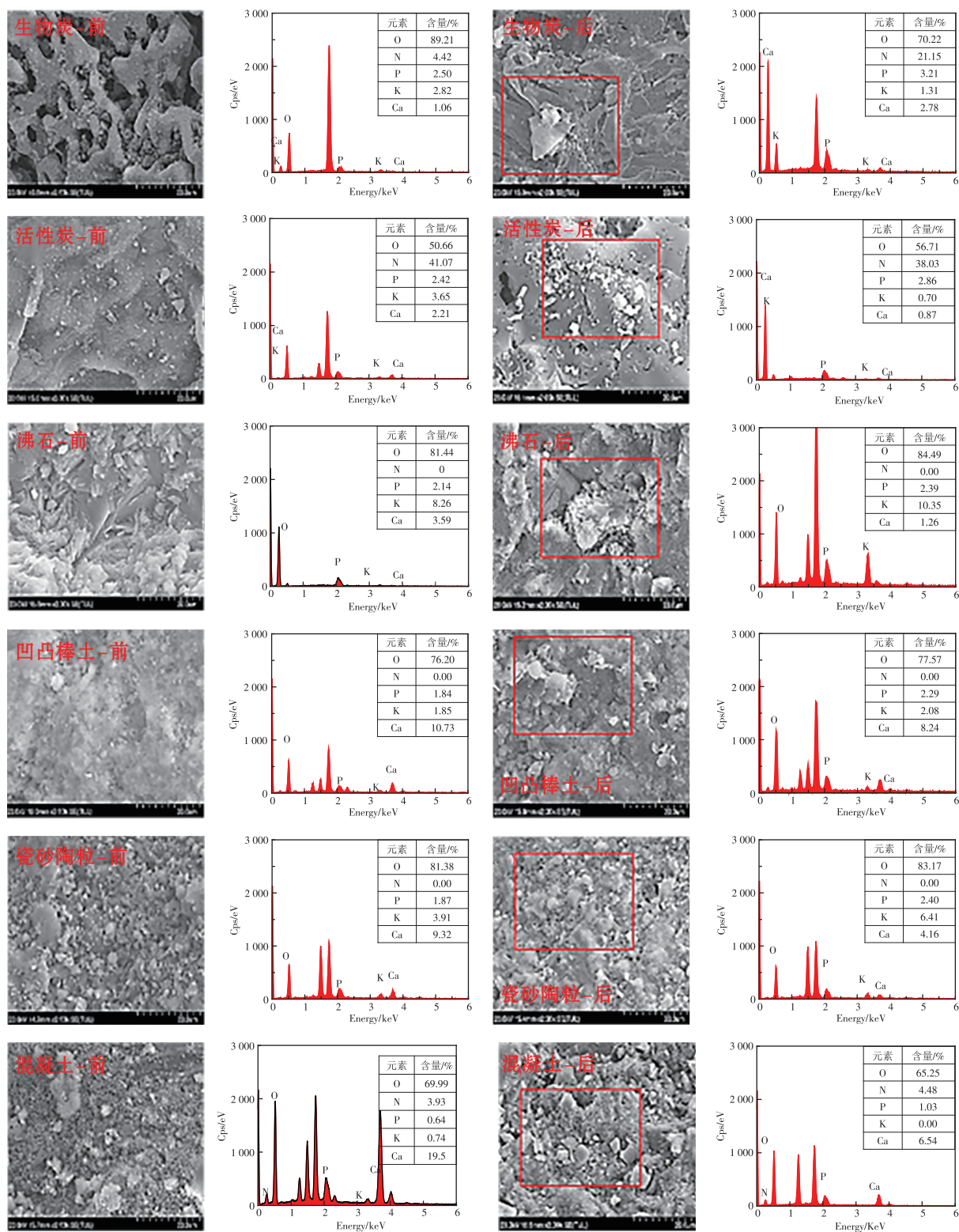


图4 填料反应前后SEM-EDS图

Figure 4 SEM-EDS chart of filler before and after reaction

氧气进入尿液,可分解其中的有机物^[31],导致耗氧量下降,从而呈现随水力停留时间延长而显著降低的现象。

2.4.2 基础理化指标变化

不同净化条件下出水pH和EC变化情况见图7。可以发现,处理沸石-沸石-沸石、生物炭-沸石-沸

表5 吸附前后填料的比表面积变化($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)Table 5 Change of specific surface area of filler before and after adsorption($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

项目 Item	生物炭 Biochar	活性炭 Activated carbon	沸石 Zeolite	凹凸棒土 Bentonite	瓷砂陶粒 Ceramic sand ceramic granule	混凝土 Concrete
吸附前	108.51	426.61	19.80	113.09	0.93	1.42
吸附后	101.65	570.32	34.86	100.50	0.95	1.17

石、生物炭-沸石-活性炭、生物炭-活性炭-沸石的pH相比于CK呈降低趋势,其中,沸石-沸石-沸石处理降低幅度最大,在水力停留时间为4.5 d时,pH降低至7.49,呈弱碱性。这可能是因为尿液中添加的沸

石与 NH_4^+-N 发生反应,降低了溶液酸性,同时可能与填料本身的酸碱性有关。同时沸石-沸石-沸石、生物炭-沸石-沸石、生物炭-活性炭-沸石、生物炭-活性炭-沸石处理的EC值均比CK有明显降低趋势,原因可能是由于沸石特殊的结构,对盐离子吸附能力较强^[32],将部分盐离子吸附^[33]。

2.4.3 氮磷吸附研究

不同填料组合对尿液中的TN的吸附效果见图8a。图中可以看到,不同填料组合之间对TN的吸附程度不同,沸石-沸石-沸石、生物炭-沸石-沸石、生物炭-活性炭-活性炭、生物炭-活性炭-沸石四种组合随着水力停留时间的延长,TN回收率呈逐渐增加

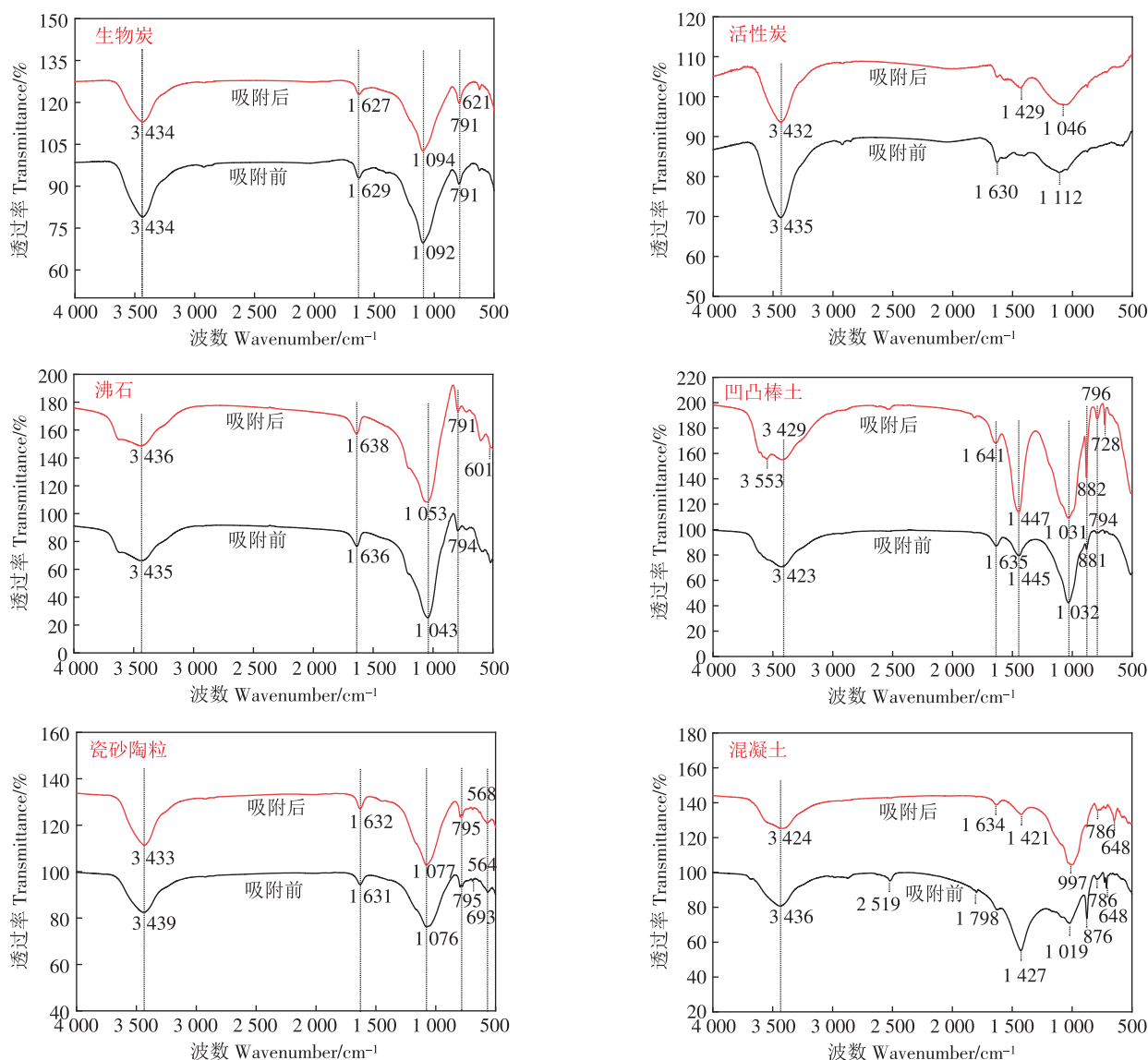


图5 填料反应前后FTIR图

Figure 5 FTIR diagram before and after filler reaction

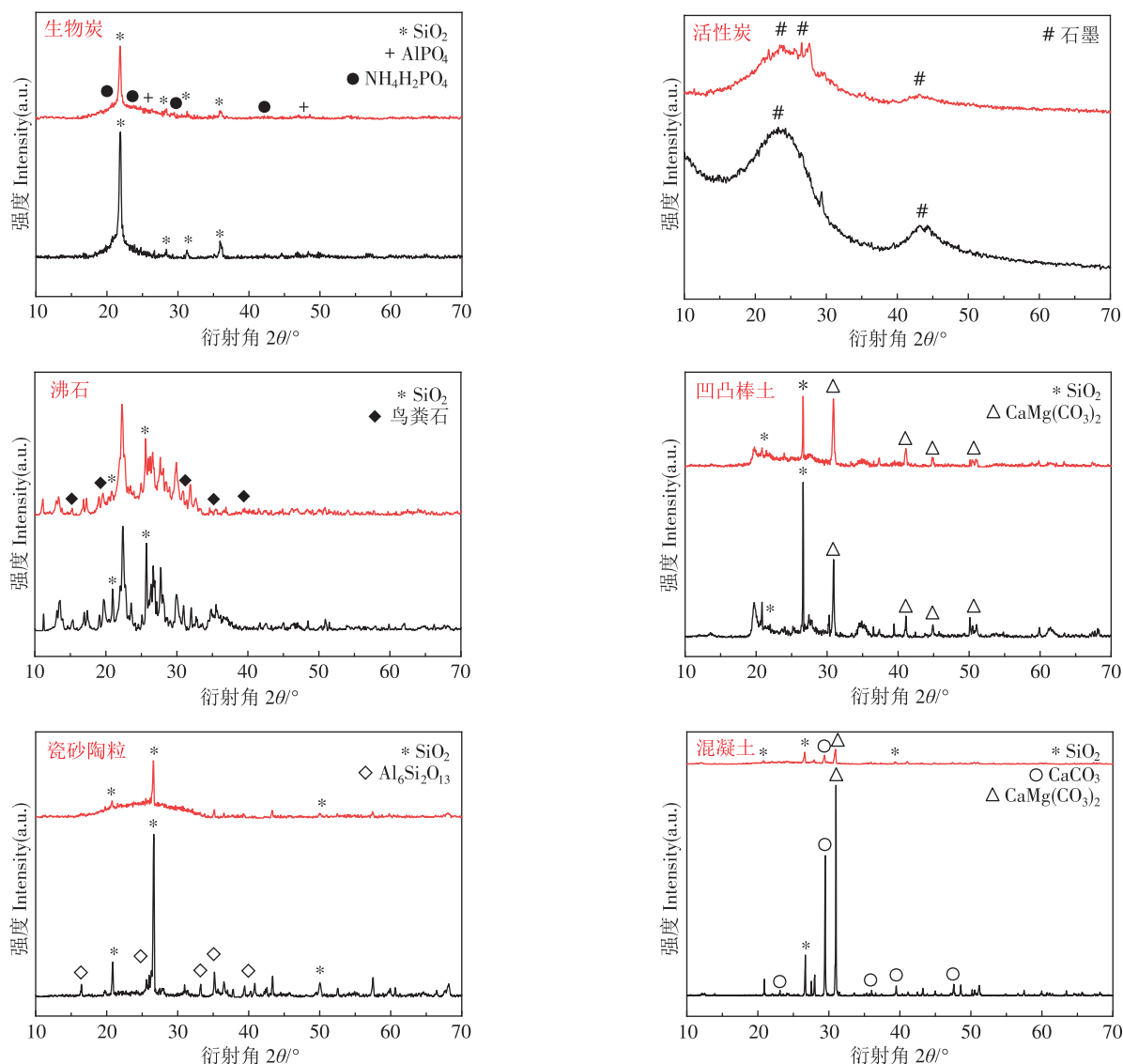


图6 填料反应前后XRD图

Figure 6 XRD before and after filler reaction

的趋势,且在第3~4.5天时增加明显。而生物炭-生物炭-生物炭和活性炭-活性炭-活性炭在水力停留时间3 d后TN回收率下降,这可能是因为这两组填料达到了吸附饱和,之后无法进一步吸附,甚至会已将已吸附的氮释放到溶液中^[34]。这说明在该填料床系统内水力停留时间并不是越长越好,随着水力停留时间延长氮素吸附效果可能下降。张毓媛等^[35]利用火山、牡蛎壳和炉渣回收污水中的氮元素,也发现了相同的规律。7种组合的总氮吸附效果中,生物炭-沸石-沸石、沸石-沸石-沸石、生物炭-活性炭-沸石、生物炭-活性炭-活性炭处理效果较优,回收率均达到70%以上。

图8b显示的是不同填料组合处理下尿液 NH_4^+-N 的变化。可以发现,氨氮变化趋势与TN基本一致,沸

石-沸石-沸石、生物炭-沸石-沸石、生物炭-活性炭-活性炭、生物炭-活性炭-沸石、活性炭-活性炭-活性炭的回收效率均随水力停留时间的延长而增加,而生物炭-沸石-活性炭、生物炭-生物炭-生物炭的回收效率在3 d之后下降,其中沸石-沸石-沸石、生物炭-沸石-沸石、生物炭-活性炭-沸石的氨氮吸附效果较优。另外,本研究发现沸石位置靠后吸附效果较好,生物炭-活性炭-沸石处理下氮的吸附效果优于生物炭-沸石-活性炭。彭雪妍等^[36]利用活性炭、沸石吸附渗滤液中的氨氮时,也发现沸石位置靠后,氨氮吸附效果较靠前的效果好。填料对氨氮的吸附机理包括物理吸附、离子交换、表面官能团吸附、表面沉淀等,吸附效果受填料自身性质、尿液性质、氮存在形态等

表6 尿液静置中的化学性质变化
Table 6 Changes in the chemical properties of urine during storage

指标 Metric	水力停留时间Hydrodynamic residence time		
	1.5 d	3 d	4.5 d
pH	9.03	9.63	9.31
EC/(mS·cm ⁻¹)	20.23	39.63	28.75
TN/(mg·L ⁻¹)	6 714.22	7 279.28	7 312.52
TP/(mg·L ⁻¹)	309.41	171.06	269.96
NH ₄ -N/(mg·L ⁻¹)	2 196.25	4 217.58	4 855.67
PO ₄ ³⁻ -P/(mg·L ⁻¹)	299.62	159.76	248.75
COD/(mg·L ⁻¹)	12 200	6 540	3 760
浊度(NTU)	144.48	300.80	331.40
色度/°	555	720	1 317
臭味/级	4	4	4

影响^[5-6,14]。填料添加种类和排列顺序不同使得填料床不同腔室内尿液pH、氮的形态分布、粒径分布等均不相同,从而影响填料对氨氮的吸附效果。本研究中生物炭-活性炭-沸石处理下氮的回收效果优于生物炭-沸石-活性炭,原因可能是活性炭的比表面积较沸石更大,孔隙结构更发达,第二级活性炭处理的尿液表面沉淀和物理吸附更为充分,促进了第三级沸石的离子交换和表面络合吸附性能。

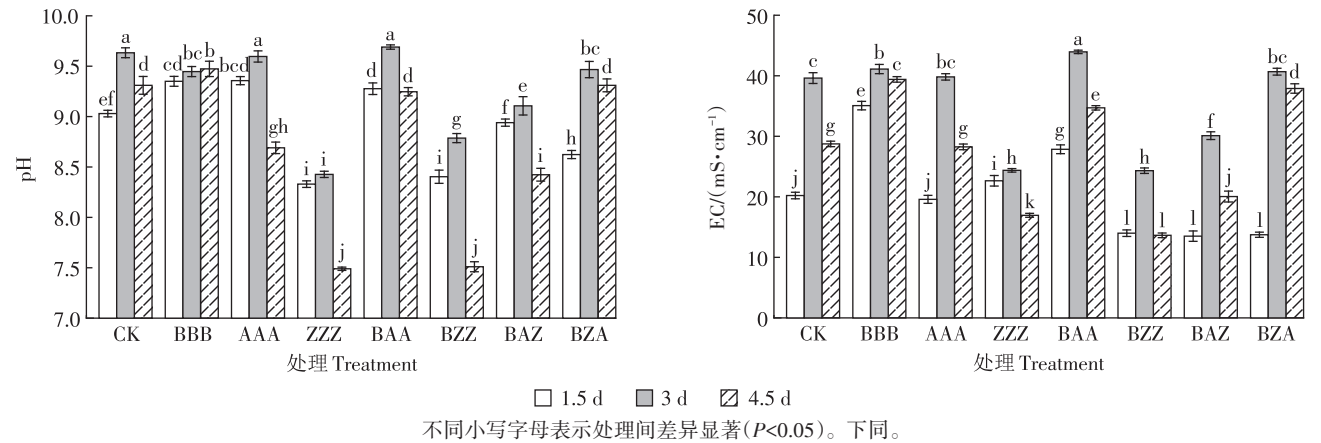
不同填料组合处理条件下尿液出水中的TP的去除率见图8c。由图可以看出,除生物炭-生物炭-生物炭外,其他各填料组合随着水力停留时间的增加,TP回收率逐渐增加,且前3 d增速明显。除生物炭-生物炭-生物炭外,其他各处理对TP回收率均达90%以上,处理沸石-沸石-沸石、生物炭-沸石-沸石、生

物炭-活性炭-沸石、活性炭-活性炭-活性炭对磷的回收效果较优,说明生物炭对磷的回收效果较差,这与前面试验的结果一致。

不同填料组合处理下PO₄³⁻-P的变化如图8d所示。各处理对PO₄³⁻-P的吸附趋势与TP基本一致,主要原因是尿液中的PO₄³⁻-P对TP的占例可达80%以上,是尿液中P的主要形态^[37]。组合沸石-沸石-沸石、生物炭-沸石-沸石、生物炭-活性炭-沸石、活性炭-活性炭-活性炭对磷酸盐的吸附效果较好。组合生物炭-生物炭-生物炭、生物炭-活性炭-活性炭、生物炭-沸石-活性炭在前期对磷的吸附效果较好,但3 d之后磷的回收率降低,出水磷浓度增加,说明这种吸附作用不是永久性的,之后磷有可能脱出并再次溶解于水中,因此建议实际应用中更换填料来提高养分的吸附效果。将各填料应用于实际尿液时,由于尿液本身成分复杂,其中含有SO₄²⁻,会对磷酸根的去除产生竞争效应。刘佳慧^[38]通过竞争离子试验发现SO₄²⁻存在时,磷酸根的去除率下降,并且随着SO₄²⁻浓度的升高,其对磷去除率的影响增大。另外,溶液pH会影响溶液的主要离子类型和吸附填料的表面电负性,它也会影响填料吸附能力^[6]。因此,多级填料床不同填料的种类和添加顺序的处理对磷的回收效果不同。

2.4.4 水质净化研究

COD是描述水质情况的重要指标。图9a显示,在试验条件下各填料组合处理均能显著提升尿液COD的净化效果,其中活性炭-活性炭-活性炭、生物炭-活性炭-活性炭、生物炭-活性炭-沸石处理效果较优。多级填料床不同填料堆积顺序形成的孔隙过

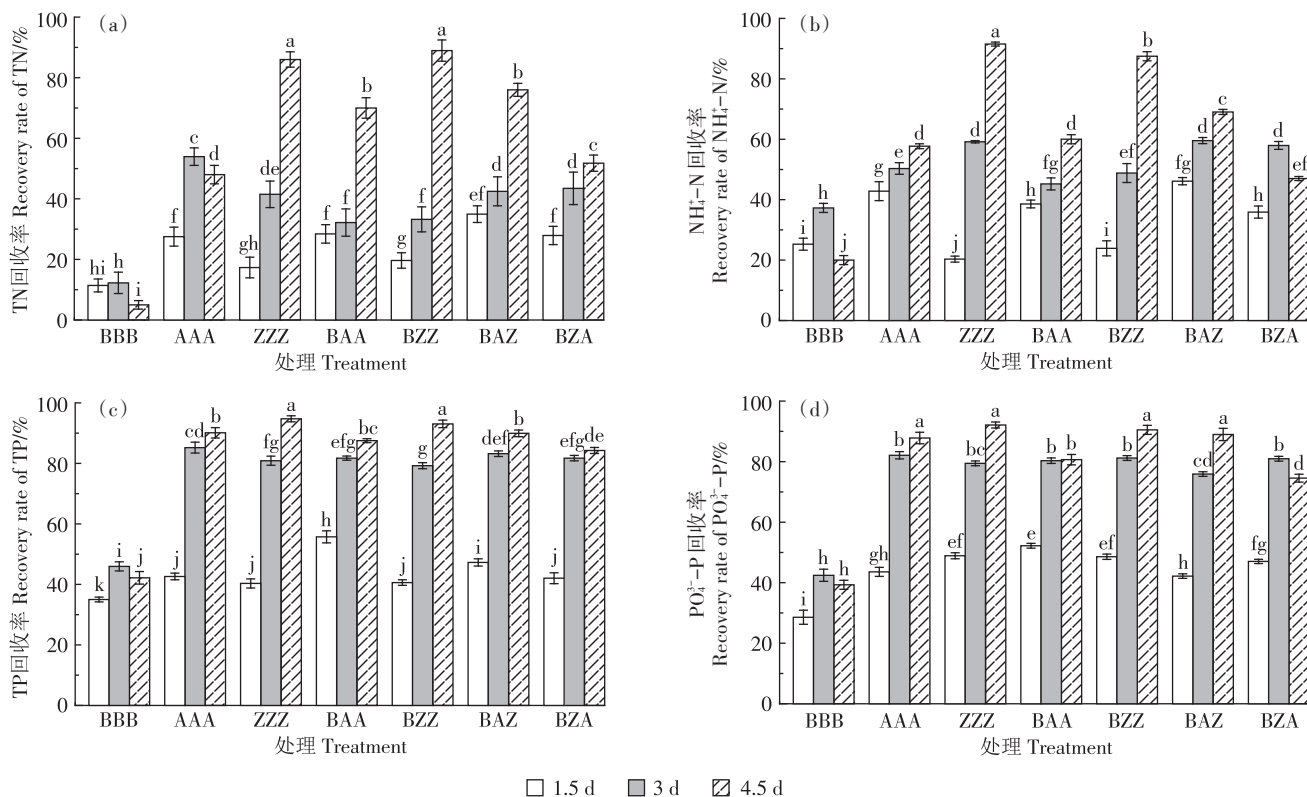


不同小写字母表示处理间差异显著(P<0.05)。下同。

Different small letters above the column indicate significant difference between treatments (P<0.05). The same below.

图7 不同填料组合下尿液出水的pH及EC变化

Figure 7 pH and EC changes of urine effluent under different packing combinations

图8 不同填料组合下尿液出水的TN、NH₄⁺-N、TP和PO₄³⁻-P变化Figure 8 Changes of TN, NH₄⁺-N, TP and PO₄³⁻-P in urine effluent under different packing combinations

滤、沉淀作用对COD的去除作用较大,从填料基本性质可以发现,活性炭和生物炭的比表面积大,孔隙发达,因此添加活性炭和生物炭的处理COD去除效果更好。林红军等^[39]在尿液废水中的研究中也发现添加活性炭可以提高COD去除效果。另外,COD的去除率与水力停留时间成正比,水力停留时间越长则COD的去除率越高。在水力停留时间为4.5 d的条件下,COD的去除率均可达80%以上。

图9b显示浊度变化趋势与COD变化一致。不同组合条件下活性炭-活性炭-活性炭、生物炭-生物炭-生物炭的处理效果最佳,浊度去除率达到90%以上。Jamaliah等^[40]在雨水和自来水净化中也发现添加活性炭可以促进COD含量和浊度的降低,刘冬等^[41]研究发现投加活性炭的水体浊度下降趋势优于投加生物炭的水体,与本研究结果一致。

各组合对尿液色度及臭味的处理效果如图9c和图9d所示。尿液中的有色物质主要来源于其富含的大量难降解的有机物。随停留时间的延长,各处理出水的色度、臭味的去除效果逐渐提升。在停留4.5 d时,处理活性炭-活性炭-活性炭、生物炭-活性炭-活性炭和生物炭-活性炭-沸石对臭味和色度的去除效

果较优,处理后的尿液其臭味均可降低到2级水平,色度去除率达95%以上,其中活性炭-活性炭-活性炭处理去除率最高为99.16%,色度低至11度。

综合多级填料床氮磷吸附和水质净化结果可知,4.5 d停留时间下,氮磷吸附和水质净化效果较好。在4.5 d停留时间条件下,7种组合对总氮的吸附效果中,生物炭-沸石-沸石、沸石-沸石-沸石、生物炭-活性炭-沸石、生物炭-活性炭-活性炭较优,回收率均达到70%以上;对总磷的回收效果中,沸石-沸石-沸石、生物炭-沸石-沸石、生物炭-活性炭-沸石、活性炭-活性炭-活性炭效果较优,回收率均达到90%以上;对COD的去除效果上,活性炭-活性炭-活性炭、生物炭-活性炭-活性炭、生物炭-活性炭-沸石效果较优,生物炭-活性炭-沸石处理在氮、磷吸附和COD去除效果上均较好。因此,综合考虑尿液中的氮磷吸附及水质净化效果,填料排列顺序由第一级到第三级分别为生物炭、活性炭、沸石时效果最佳。在此条件下,每处理1 L尿液需要生物炭、沸石、活性炭填料分别为0.13、0.43、0.10 kg,生物炭、沸石、活性炭的市场价分别按800、400、6 000元·t⁻¹计算,则1 L尿液的处理成本是0.87元。但因本实验填料为单次吸附,尚

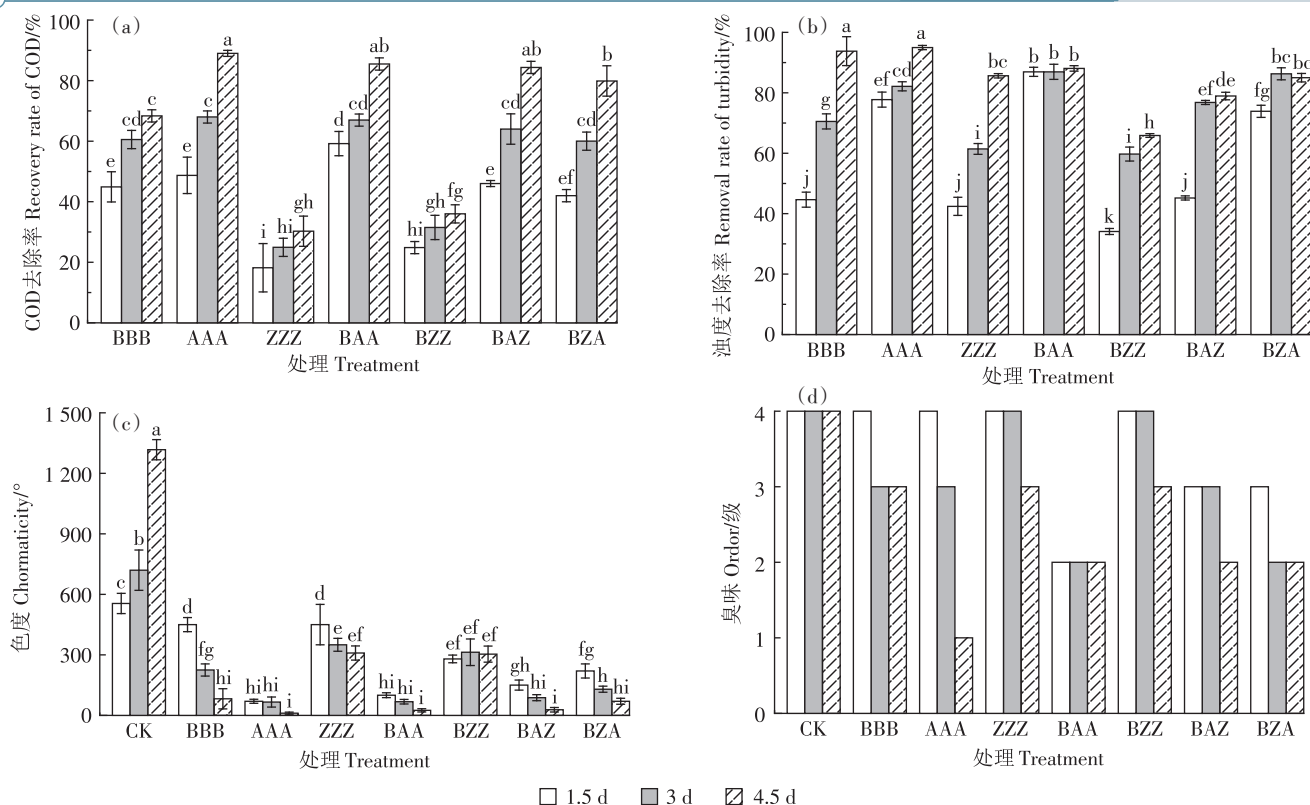


图9 不同填料组合下尿液COD、浊度、色度和臭味的净化情况

Figure 9 Purification of urine COD, turbidity, color and odor under different packing combinations

未达到吸附饱和,可继续开展多次吸附,实现尿液连续进出,因此,实际应用中的成本低于计算成本。

3 结论

(1)生物炭、活性炭、沸石、瓷砂陶粒、混凝土和凹凸棒土对氮磷的处理均为有效吸附,且物理吸附和化学吸附过程同时存在,结合BET比表面积、FTIR、SEM-EDS和XRD等表征结果可知6种填料吸附氨氮的机制主要包括官能团作用和离子交换;对磷的吸附机制主要包括官能团键合以及在填料表面形成的络合沉淀。

(2)综合考虑尿液中的氮磷吸附及水质净化效果,填料排列顺序由第一级到第三级分别为生物炭、活性炭、沸石时效果最佳。在4.5 d的停留时间下,采用该组合处理尿液,其总氮和总磷的回收率可分别达到76%和90.09%,COD和浊度去除率分别为84.36%和78.92%,色度降低至28度,臭味降至2级水平。

(3)由于尿液极易发生水解反应,在实际开展尿液处理过程中,建议先进行预处理以提高尿液稳定性,避免氮损失。另外,本试验处理后的出水污染物浓度尚不能达到排放标准,需与其他工艺方法结合,进一步降低出水污染物浓度。

参考文献:

- [1] RANDALL D, NAIDOO V. Urine: the liquid gold of wastewater[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2): 2627–2635.
- [2] WALD C. How recycling urine could help save the world[J]. *Nature*, 2022, 602(7896): 202–206.
- [3] 于广泉, 郑向群, 魏孝承, 等. 基于源分离人尿的资源化利用技术研究进展[J]. *农业资源与环境学报*, 2022, 39(2): 266–275. YU G Q, ZHENG X Q, WEI X C, et al. Research progress of resource utilization technology based on source separation of human urine[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2022, 39(02): 266–275.
- [4] XU K N, LIN F Y, DOU X M, 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.
- [5] JIANG S Q, WANG X C, YANG S J, et al. Characteristics of simultaneous ammonium and phosphate adsorption from hydrolysis urine onto natural loess[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(3): 2628–2639.
- [6] DIMITRIS M, MARIA P, NIKOLAOS K, et al. Phosphate recovery from real fresh urine by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treated natural zeolite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 618–630.
- [7] SOLANKI A, BOYER T H. Physical-chemical interactions between

- pharmaceuticals and biochar in synthetic and real urine[J]. *Chemosphere*, 2018, 218:818–826.
- [8] 焦赞仪, 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 Y Y, ZHENG L B, WEI Y S, et al. Effect of iron oxides on activated carbon treatment of urine[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(12):3381–3390.
- [9] 康赛, 李清雪, 张良长, 等. 预处理对尿液长期存储过程的影响及机理分析[J]. 中国环境科学, 2021, 41(10):4597–4605. KANG S, LI Q X, ZHANG L Z, et al. Effect of pretreatment on long-term urine storage process and mechanism analysis[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(10):4597–4605.
- [10] 张修稳, 李锋民, 卢伦, 等. 10种人工湿地填料对磷的吸附特性比较[J]. 水处理技术, 2014, 40(3):49–52. ZHANG X W, LI F M, LU L, et al. Comparison of phosphorus adsorption characteristics of 10 constructed wetland fillers[J]. *Water Treatment Technology*, 2014, 40(3):49–52.
- [11] 肖其亮, 熊丽萍, 彭华, 等. 人工湿地不同基质组合对污水中氮和磷吸附能力比选研究[J]. 环境科学研究, 2021:1–17. XIAO Q L, XIONG L P, PENG H, et al. Comparative study on adsorption capacity of different substrate combinations in constructed wetland for nitrogen and phosphorus in wastewater[J]. *Environmental Science Research*, 2021:1–17.
- [12] 马烁, 熊双莲, 熊力, 等. 铁改性海泡石吸附镉和砷效果及其影响因素[J]. 水处理技术, 2019, 45(10):73–77. MA S, XIONG S L, XIONG L, et al. Adsorption of cadmium and arsenic on iron modified sepiolite and its influencing factors[J]. *Water Treatment Technology*, 2019, 45(10):73–77.
- [13] WANG X G, LV S Y, GAO C M, et al. Highly efficient adsorption of ammonium onto palygorskite nanocomposite and evaluation of its recovery as a multifunctional slow-release fertilizer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252:404–414.
- [14] 蒋艳红, 李安玉, 严发, 等. 载镁香蕉秆基生物炭对氮磷的吸附性能研究[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(6):559–567. JIANG Y H, LI A Y, YAN F, et al. Research on adsorption properties of Mg-loaded banana stalk biochar on nitrogen and phosphorus[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2018, 35(6):559–567.
- [15] 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. JIANG S Q, WANG X C. Adsorption and hydrolysis characteristics and mechanism of phosphate in urine by loess particles[J]. *Chemical Progress*, 2017, 36(7):2667–2675.
- [16] 秦玉莹, 李豪飞, 陈方方, 等. 活性炭孔结构对吸附除磷的影响[J]. 应用化工, 2022:1–7. QIN Y Y, LI H F, CHEN F F, et al. Effect of pore structure of activated carbon on adsorption phosphorus removal[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022:1–7.
- [17] 索桂芳, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 不同生物炭对氮的吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6):1193–1202. SUO G F, LV H H, WANG Y Y, et al. Nitrogen adsorption properties of different biochars[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(6):1193–1202.
- [18] 杨洁扬, 黄张根, 韩小金, 等. 孔结构对活性炭吸附水溶液中铅离子的影响[J]. 物理化学学报, 2015, 31(10):1956–1962. YANG J Y, HUANG Z G, HAN X J, et al. Effect of pore structure on adsorption of lead ions in aqueous solution by activated carbon[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2015, 31(10):1956–1962.
- [19] 李安玉, 李双莉, 余碧戈, 等. 镁浸渍生物炭吸附氨氮和磷:制备优化和吸附机理[J]. 化工学报, 2020, 71(4):1683–1695. LI A Y, LI S L, YU B G, et al. Adsorption of ammonia nitrogen and phosphorus by magnesium impregnated biochar: preparation optimization and adsorption mechanism[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2020, 71(4):1683–1695.
- [20] WANG S D, KONG L J, LONG J Y, et al. Adsorption of phosphorus by calcium-flour biochar: isotherm, kinetic and transformation studies[J]. *Chemosphere*, 2018, 195:666–672.
- [21] CHEN X C, CHEN G C, CHEN L G, et al. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 8877–8884.
- [22] HE Y H, LIN H, DONG Y B, et al. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite[J]. *Chemosphere*, 2016, 164:387–395.
- [23] RECHBERGER M V, KLOSS S, WANG S L, et al. Enhanced Cu and Cd sorption after soil aging of woodchip-derived biochar: what were the driving factors?[J]. *Chemosphere*, 2019, 216:463–471.
- [24] STEFOV V, SOPTRAJANOV B, SPIROVSKI F, et al. Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2004, 689(1/2):1–10.
- [25] 成雪君, 王学江, 王浩, 等. 载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收[J]. 环境科学, 2017, 38(12):5139–5145. CHENG X J, WANG X J, WANG H, et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus in sewage by magnesium-loaded natural zeolite composite[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12):5139–5145.
- [26] 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.
- [27] RAY H, SAETTA D, BOYER T H. Characterization of urea hydrolysis in fresh human urine and inhibition by chemical addition[J]. *Environmental Science Water Research & Technology*, 2018, 87(4):87–98.
- [28] SAETTA D, ZHENG C W, LEYVA C, et al. Impact of acetic acid addition on nitrogen speciation and bacterial communities during urine collection and storage[J]. *Science of the Total Environment*, 2020:745:141010.
- [29] 李超. 蒸发结晶法回收源分离尿液中营养物质研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2013:27–28. LI C. Study on the recovery of nutrients from urine by evaporation crystallization[D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology, 2013:27–28.
- [30] LIU Z G, ZHAO Q L, WANG K, et al. Urea hydrolysis and recovery of nitrogen and phosphorus as MAP[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(8):1018–1024.
- [31] JOLIEN D P, KIM D P, FRANCESC G, et al. Bio-electrochemical COD removal for energy-efficient, maximum and robust nitrogen recovery from urine through membrane aerated nitrification[J]. *Water Re-*

- search, 2020, 185:116623.
- [32] 楼莉萍, 王光火, 胡顺良. 沸石吸附铵离子的若干性质的研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2001(1):30-34. LOU L P, WANG G H, HU S L. Some properties of zeolite adsorbing ammonium ions[J]. *Journal of Zhejiang University(Agriculture and Life Sciences)*, 2001(1):30-34.
- [33] 冯国艺, 张谦, 林永增, 等. 不同土壤改良剂对滨海盐碱地棉苗光合特性及生长的影响[J]. 河南农业科学, 2014, 43(7):38-42. FENG G Y, ZHANG Q, LIN Y Z, et al. Effects of different soil amendments on photosynthetic characteristics and growth of coastal saline - alkali cotton seedlings[J]. *Henan Agricultural Science*, 2014, 43(7):38-42.
- [34] 曲克明, 贾军, 崔正国, 等. 不同水力条件下海水人工湿地净化效果及其影响分析[J]. 渔业现代化, 2021, 48(5):26-35. QU K M, JIA J, CUI Z G, et al. Purification effect and influence analysis of seawater constructed wetland under different hydraulic conditions[J]. *Fisheries Modernization*, 2021, 48(5):26-35.
- [35] 张毓媛, 曹晨亮, 任丽君, 等. 不同基质组合及水力停留时间下垂直流人工湿地的除污效果[J]. 生态环境学报, 2016, 25(2):292-299. ZHANG Y Y, CAO C L, REN L J, et al. Decontamination effect of vertical DC constructed wetland with different substrate combinations and hydraulic retention time[J]. *Journal of Ecological Environment*, 2016, 25(2):292-299.
- [36] 彭雪妍, 肖瑜, 李中秋. 活性炭和沸石组合吸附渗滤液中 COD_{Cr} 和氨氮的试验研究[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(8):86-89. PENG X Y, XIAO Y, LI Z Q. Experimental research on COD_{Cr} and ammonia nitrogen adsorption by activated carbon and zeolite from landfill leachate[J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(8):86-89.
- [37] 徐康宁, 李继云, 张驰, 等. 尿液废水腐熟肥化技术研究[J]. 中国给水排水, 2013, 29(15):14-18. XU K N, LI J Y, ZHANG C, et al. Study on the technology of urine wastewater composting[J]. *Water Supply and Drainage in China*, 2013, 29(15):14-18.
- [38] 刘佳慧. 磷酸铵镁结晶与沸石吸附耦合除磷工艺研究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2017:39-40. LIU J H. Study on the coupling process of magnesium ammonium phosphate crystallization and zeolite adsorption for phosphorus removal[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2017:39-40.
- [39] 林红军, 陆晓峰, 陈洁. 缺氧/好氧膜生物反应器处理尿液污水的研究[J]. 环境污染与防治, 2006(1):72-75. LIN H J, LU X F, CHEN J. Study on the treatment of urine wastewater by anoxic/aerobic membrane bioreactor[J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2006(1):72-75.
- [40] JAMALIAH I, FADIRA O S, EYU G, et al. A comparison study of water of water filtering materials made from extracted palm fruit fibre and palm kernel shell[J]. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2017, 16(12):2657-2663.
- [41] 刘冬, 尹然, 单相斐. 毛竹生物炭对白洋淀模拟清淤后降浊效果评价[J]. 甘肃科学学报, 2020, 32(3):66-71. LIU D, YIN R, SHAN X F. Evaluation of turbidity reduction effect of bamboo biochar on Baiyangdian Lake after simulated dredging[J]. *Journal of Gansu Sciences*, 2020, 32(3):66-71.

(责任编辑:叶飞)