

张雨玥, 徐向东, 王凯冲, 等. 污水中氮素的资源化利用技术研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(12): 18-26, 159.

ZHANG Y Y, XU X D, WANG K C, et al. Research progress of resource utilization technology for nitrogen in wastewater[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(12): 18-26, 159.

污水中氮素的资源化利用技术研究进展

张雨玥¹, 徐向东¹, 王凯冲², 覃阳洁¹, 周传庭³, 周振^{1,*}

(1. 上海电力大学环境与化学工程学院, 上海 200090; 2. 同济大学环境与科学工程学院, 上海 200092; 3. 上海市城市建设设计研究总院<集团>有限公司, 上海 200125)

摘要 污水中含有的氮素可以被视作宝贵资源, 如何实现从污水中“破坏性”脱氮转变为氮素的深度回收与增值利用, 成为水污染控制领域亟待解决的核心问题, 也是缓解由于人口膨胀带来的传统资源短缺困境的主要思路。文章以吹脱法、鸟粪石沉淀法、离子交换与吸附法、膜分离法、微生物燃料电池和微藻处理法为例, 分析比较不同氮回收技术的适用对象及优缺点, 探讨这些技术面临的瓶颈和挑战, 最后从回收产品的市场需求和出水水质的角度评价不同技术在污水氮素回收方面的潜力, 并展望未来氮回收技术发展趋势。

关键词 污水处理 氮回收 出水水质 产品价值 市场需求

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)12-0018-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.12.003

Research Progress of Resource Utilization Technology for Nitrogen in Wastewater

ZHANG Yuyue¹, XU Xiangdong¹, WANG Kaichong², QIN Yangjie¹, ZHOU Chuanting³, ZHOU Zhen^{1,*}

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. Shanghai Urban Construction Design and Research Institute <Group> Co., Ltd., Shanghai 200125, China)

Abstract The nitrogen contained in wastewater can be regarded as a valuable resource. How to achieve deep recovery and value-added utilization of nitrogen from destructive nitrogen removal in wastewater has become a core issue that urgently needs to be solved in field of water pollution control, and it is also the main idea to alleviate the traditional resource shortage caused by population expansion. This paper takes ammonia stripping, struvite precipitation method, ion exchange and adsorption, membrane separation, microbial fuel cell and microalgae treatment as examples to analyze and compare the applicable objects of various nitrogen recovery technologies. Their advantages, disadvantages, bottlenecks, and challenges are summarized. Finally, this paper evaluates the potential of different technologies in nitrogen recovery from the perspective of market demanding for recycled products and effluent quality and look forward to the future development trend of nitrogen recovery technology.

Keywords wastewater treatment nitrogen recovery effluent quality product value market requirement

随着社会和经济的快速发展, 大量含氮污染物进入水体, 造成环境污染并严重损害水资源^[1]。现有的脱氮技术主要将氮素以 N₂ 的形式去除, 造成回收成本高、回收效率低、大气氮排放量上升等问

题^[2]。污水中的氮素是可回收的资源, 可减少化肥生产的能源需求, 具有经济性和环境性效益^[3]。截至 2017 年世界氮肥生产的能源消耗占总能耗的 1%~2%, 每产生 1 t 氨, 将释放 2~3 t CO₂, 氨生产行业产生的温室气体排放量约占全球温室气体总排放量的 0.93%^[4]。若将污水中的氮素按照 100% 理想回收率计算, 合成氨工业的产量需求可实现等量下降。据报道, 以合成氨为原料生产的工业产品含氮量从 2000 年的 1.4×10¹⁰ kg 增长了 437.68%^[5]。合

[收稿日期] 2024-04-27

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52470048); 上海市优秀学术带头人计划(23XD1421300)

[作者简介] 张雨玥(2000—), 女, 硕士, 研究方向为氮回收, E-mail: zhangyuyue0122@163.com。

[通信作者] 周振, 男, 教授, E-mail: zhoushen@shiep.edu.cn。

成氮不仅可以解决化肥供应问题,也是化工原料的重要来源之一,这将有效降低化肥生产成本并减少碳排放量,同时可以促进化工行业能源的节约与高效利用。Jetten 等^[6]估计传统生物的脱氮成本为 2~5 欧元/(N Kg),而新型脱氮工艺(如厌氧氨氧化)的污水脱氮成本为 0.75 欧元/(N Kg)。

当前有许多污水中氮素回收的报道,但主要是针对特定水质或特定技术,鲜有对各种回收技术的适用对象、回收效果、产品价值、出水水质对比的研究。为填补这一空白,文章总结常见的氮回收技术,比较各种技术的应用效果,并从回收产品的市场需求角度评价各技术在污水氮素回收方面的潜力,展望未来氮回收技术发展趋势。

1 常见的氮回收技术及原理

目前,常见氮回收技术手段有吹脱法、鸟粪石($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MAP)沉淀法、离子交换与吸附法、膜分离法、微生物燃料电池和微藻处理法以及多种工艺联合的方法。

1.1 吹脱法

吹脱法能使污水中的 NH_4^+ 以 NH_3 的形式析出,然后用酸液吸收富氮气体从而得到铵盐,进一步用于生产氮肥。升高 NH_3 在溶液中的比例是吹脱技术研究的关键,国内外的诸多学者都对影响 NH_3 比例的因素进行大量研究,包括温度、pH、吹脱气体速率、气液比、液面深度和气泡大小,其中温度和 pH 是影响 NH_3 比例的关键因素。蒋柱武等^[7]将吹脱与动力波技术结合,在低温(10℃)下实现垃圾渗滤液的较高氨吹脱去除率。An 等^[8]提出一种基于泡沫分离技术的新型吹脱法,该技术能从低 pH 溶液中去掉质量浓度为 20 mg/L 的氨氮,但该技术需要添加表面活性剂才能使溶液满足吹脱需求。

1.2 MAP 沉淀法

MAP 是一种缓释肥,其中含有植物生长所必备的元素,具有一定的回收利用价值。MAP 沉淀法作为一种可同时脱氮除磷的化学沉淀技术,能够同时使 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 与 NH_4^+ 形成金属盐化合物。MAP 的形成受到多种因素影响,如溶液 pH、初始浓度、物质的量比、溶液搅拌速度、共存无机离子、共存有机物以及温度等,这些因素都会影响 MAP 的形成速率、粒径和纯度^[9]。当前,MAP 回收工艺已在市政和工业污水以及农业工业废料处理中实现工业化应用,

如 Mavhangu 等^[10]在消化上清液中回收高达 95.3% 的磷和 15.7% 的氨氮,每天生产约 0.5 t 粒径为 1.5~4.5 mm 的 MAP 颗粒。

1.3 离子交换与吸附法

离子交换与吸附法是从污水中去除氨氮最有效方法,污水中的氨氮通过离子交换作用被离子交换剂捕获,然后利用高浓度盐溶液对吸附饱和的离子交换剂进行再生,获得富氮的离子交换再生溶液。离子交换技术用于氮回收的关键在于离子交换材料,传统的离子交换材料包括沸石和树脂,天然沸石的吸附容量一般为 2.1~23.8 mg N/g^[11],为获得更高吸附容量的材料,通常使用盐、酸、碱或超声等方式对其进行改性。与沸石相比,树脂具有更高的吸附容量,但存在分离难和机械强度差的问题。因此,研究者^[12]开发具有高交换容量的粉末树脂和同时具有高吸附容量和沉降速率的磁性树脂。近年来,研究人员开发新型离子交换剂,如 Zhang 等^[13]制备的钛酸钠材料,王宇喆等^[14]制备的沸石、氢氧化钙、膨润土质量比为 20:1:2 的复合材料,这些材料也被证明具备良好的氨氮捕集能力。Qin 等^[15]提出一种通过化学强化一级处理-铵离子交换和再生-膜生物反应装置(CAIRM)工艺从低浓度生活污水中回收氮作为硝酸盐的可持续策略,中试规模的 CAIRM 在长期运行期间有效地去除污染物(脱氮率为 93.7%),回收 77.1% 的铵,而不会损害离子交换器的性能。Kocatürk 等^[16]从人尿液稀释液中实现高氮回收率(86%)以及高正磷酸盐的回收率(96%)。Sendrowski 等^[17]使用海名斯树脂从尿液中去除磷酸盐,5 min 的去除率高达 97%。

1.4 膜分离法

在氮回收工艺中,膜分离法又分为纳滤法、反渗透(RO)法、正渗透(FO)法、膜蒸馏(MD)法和电渗析等。以上技术都是在某种压力的作用下,选择性将污水中的氨氮分离并浓缩,最终对浓缩液进行回收处理^[18]。传统聚合物膜的热稳定性和化学稳定性较差,并且其使用环境也有相对严格的要求。Adam 等^[19]制备基于天然沸石的中空纤维陶瓷膜材料,材料具有足够的机械强度(50.92 MPa)和出色的纯水渗透通量(249.57 L/m²),能达到 90.0% 的脱氮率。Ralph 等^[20]利用渗透辅助反渗透工艺,将污水中氨氮质量浓度由 4 000 mg/L 富集至 40 300 mg/L,浓缩倍数达 10 倍。Tun 等^[21]通过 MD 技术

浓缩尿液中的氮素,总氮截留率达 75%~80%。

1.5 微生物燃料电池

当 NH_4^+ 作为阳极材料提供电子时, NO_3^- 作为电子受体进行还原,通过电子和质子的定向迁移在回路中形成电流,最终两者均以 N_2 的形式回收^[22]。由微生物燃料电池衍生而来的微生物电解池能以更精制的形式回收氨,回收形式包括微生物蛋白质、硫酸铵溶液、富氮晶体等^[23]。任仕廷^[24]采用微生物燃料电池驱动电吸附反应器运行,同步实现污水净化和氮磷回收,氨氮的去除率达到 29.7%,回收率达到 17.5%。

1.6 微藻处理法

微藻处理法是指在适宜微藻生长的氨浓度范围内,通过藻类的光合作用,吸收污水中的氮、磷及其他营养物质,使其富含蛋白质、脂质和天然色素,最终收获藻类用作饲料或生物质燃料加工的原料。与传统处理方法相比,微藻处理法对降低营养物浓度和缓解营养物对动植物的毒性均具有有益的作用,而且成本和能量需求低,同时 CO_2 产生量少且能隔离点源中的碳,从而减少温室气体排放。但藻类对环境要求高,需要对原水进行长达 7~10 d 的预处理^[25]。基于微藻和细菌的联合作用,高速率藻池 (HARP) 能高效去除城市污水中的有机物、总氮以及磷^[26]。Lorentz 等^[27]报道的 HARP 对牛粪污水中氨氮和总磷的去除率分别可达 99.8% 和 53.2%。

2 工艺比较

2.1 适用对象

针对不同氮回收技术的适用对象在中国知网的

文献统计,对每种技术的检索情况按被引次数筛选出前 18 篇文献,总计检索 108 篇文献。将检索结果进行分类,将研究相同水质的文献数量除以该技术调研文献总数得到特定技术对某一水质的适用等级,比例在 0~5% 的水质定义为“不适用”,比例在 5%~17% 的水质定义为“基本适用”,比例 >17% 的水质定义为“适用”。结合 6 种技术各自影响因素的控制难度,综合评价它们的适用范围,如图 1 所示。吹脱法一般用于回收垃圾渗滤液、养殖废水、厌氧消化液、焦化废水等高氨氮污水中的氮素^[7]。为使处理水质达标,吹脱法出水应经传统脱氮工艺处理,故可联合其他技术共同回收氮素(如 MAP 沉淀法)。MAP 沉淀法适用于处理同时含有氮、磷和镁的工业废水,通过添加含镁药剂可处理尿液、养殖废水、厌氧处理后的污水、垃圾渗滤液以及生活污水等,具有普遍性。但 MAP 沉淀法以回收磷素为主,对氮素的回收效果远低于磷素,处理较高浓度的含氮污水需要投入更多的化学药剂^[27]。

离子交换与吸附法能处理各种氨氮质量浓度 (10~300 mg/L) 的污水,吸附量随初始浓度增加而增加。离子交换与吸附法具有灵活性与便捷性,能作为高浓度氨氮污水的预处理技术,也能作为低浓度氨氮污水的深度处理技术。Tarpeh 等^[28]采用树脂处理氨氮质量浓度高达 6.4 g/L 的尿液,树脂吸附饱和后,使用硫酸再生树脂得到的硫酸铵可直接用于肥料进行出售。Álvaro 等^[29]采用沸石处理氨氮质量浓度为 50 mg/L 的生活污水,使用氢氧化钠

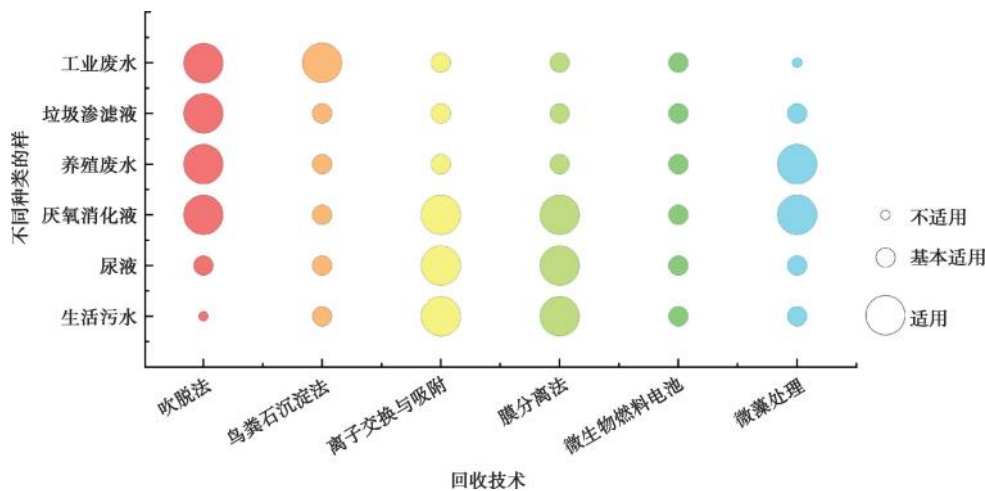


图 1 不同氮回收技术的适用对象

Fig. 1 Applicable Objects of Different Nitrogen Recovery Technologies

溶液再生沸石,产生富氮溶液后使用液-液膜接触器回收再生液中的氨氮,回收率高达 95%。膜分离法能高效回收尿液、生活污水、厌氧消化液等污水中的氮素,对养殖污水和垃圾渗滤液也有一定的处理效果。微生物燃料电池降低对碳源的需求,一般可处理低碳氮比的氨氮污水,如石油化工产业废水、垃圾渗滤液、味精污水、家禽污水以及餐厨污水等^[30]。

微藻处理法能回收氨氮质量浓度低于 500 mg/L 污水中的氮素,氨氮浓度过高会干扰电子传输系统并降低生物质的产量,甚至使藻类培养失败^[31]。该技术对工业废水有一定的脱氮效果,但由于氮、磷浓度过低,藻类生长速率和生物质产量低,几乎不能回收氮素。此外,高有机物负载量也会抑制微藻生长^[31]。通常,温度降低会抑制微藻生长,在温度和 pH 过高时,还会造成氮素流失,所以应根据环境条件的不同选择合适的物种^[26]。

综上所述,MAP 沉淀法、离子交换与吸附、膜分离法对不同的水质具有更普遍的适应性。

2.2 氮回收率

6 种氮回收技术的氮回收效率和优势如图 2 所示。其中,吹脱法、MAP 沉淀法、离子交换与吸附法和膜分离法的氮回收率普遍高于 60%。吹脱法的脱氮率一般能达到 90% 以上,具有操作灵活、占地面积小的优点。但吹脱后的空气会携带着大量

NH₃,如果回收处理不当,容易造成二次污染,导致吹脱法的最终氮回收效率降低至 40%~90%^[32]。MAP 沉淀法能同时回收氮和磷,避免形成含有大量杂质的絮凝污泥,若仅回收磷则更具可持续性,而回收氮需投入大量药剂,且对氮回收率为 15%~99%,这与回收关注的营养物有关^[33]。离子交换与吸附法中,氮素解吸效率可达 90% 以上,故氮回收效率取决于对污水的脱氮效率,一般在 70% 以上^[34]。膜分离法对污水的脱氮率高于 90%,回收率为 76%~98%,能以太阳能、沼气等可再生能源作为动力,操作时无需添加化学药剂,而且操作简单、占地面积小且工艺可持续性^[35]。微生物燃料电池以纯净的碳酸氢铵晶体(含 17%氮)作为阳极材料回收人类尿液中的氮元素,氮回收效率低于 60%^[36],微藻处理的有效氮回收率为 12%~88%,多在 40% 以下^[37]。

综合发现,虽然 MAP 沉淀法和微藻法最高回收率分别可达 99% 和 88%,但相应的最低回收率均低于 20%,说明达到它们的最优回收效果存在一定的技术局限。离子交换与吸附法、膜分离法的回收效率均在稳定在 70% 以上,城镇污水氮回收潜力较大。

2.3 产品价值

不同氮回收技术的产物形式、品质以及用途等如表 1 所示。吹脱法、MAP 沉淀法、膜分离法的回收形式相对单一均为铵盐,其中吹脱法生产的硫酸铵用途广泛,而且产品呈晶体形式容易收集。MAP 的低溶解度会导致土壤中铵和磷的缓慢释放,从而使植物在一段时间内达到最佳生长状态,避免有害过量的现象,但 MAP 沉淀法析出的产物用途与生产原料有关,一次生产的 MAP 成本较高,能作为商业肥料,而 MAP 分解残留物用于污水处理可节约成本,但产物却不能用于农业生产。膜分离法能生产纯净的铵盐,但植物对以此为原料制成的肥料吸收性较差,除此之外膜分离法还可收集污水中的其他营养物质,副回收产物可作为市场售卖的矿物肥料,具有市场前景。

离子交换与吸附法、微生物燃料电池、微藻处理法的回收形式较多。离子交换与吸附法的回收形式主要为铵盐,Beckinghausen 等^[35]用吸附有丰富氮素的沸石培养茄果,以土壤添加剂形式进行回收,可同步达到净化污水和提升果实品质的目的,向土壤中投入能吸附氮素的生物炭也能达到改良土壤的效果。微生物燃料电池可回收产物分为铵盐和微生物

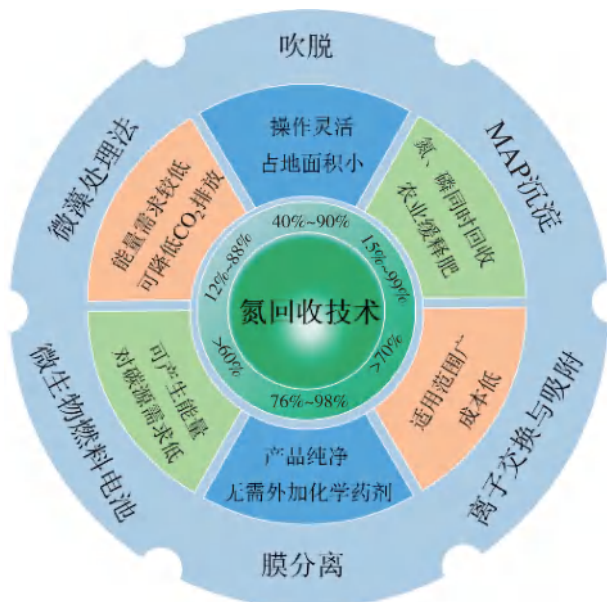


图 2 不同氮回收技术的优势及回收效率^[32-37]

Fig. 2 Advantages of Different Nitrogen Recovery Technologies and Recovery Efficiency^[32-37]

表 1 不同氮回收技术的产品形式、品质、用途和评价

Tab. 1 Product Form, Quality, Usage and Evaluation of Different Nitrogen Recovery Technologies

氮回收技术	产品形式	产品品质	产品用途	产品评价
吹脱法	硫酸铵	纯度高,不含挥发性杂质	纺织和塑料制造、农业和食品加工的原材料	产物为晶体形式,比液体更易沉淀和收集
MAP 沉淀法	MAP ^[33]	重金属和微量污染物(如多氯联苯)含量低	肥料	对植物生长有益,但价格偏高且植物不易吸收
离子交换与吸附	硝酸铵或磷酸二铵 ^[38]	不存在过渡金属、非金属离子或有机微污染物	肥料	具体价值要考虑蒸发损失、运输成本等因素
	土壤添加剂 ^[35]	含氮丰富	肥料	可原地利用;能促进茄果生长
膜分离法	硫酸铵 ^[39-40]	产物纯净;能产生五氧化二磷含量高、氮含量低的副产物	肥料	硫酸铵植物吸收较差;副产物更加符合矿物肥料特性
微生物燃料电池	碳酸氢铵 ^[41]	有少量杂质	作为 FO 的萃取溶质	有效改善 FO 性能,可使水通量最大为 3.3 L/(m ² ·h)
	微生物蛋白质 ^[42]	无病原性细菌和病毒,较安全	生物饲料	耗能与生产常规蛋白质相似
	富氮晶体 ^[43]	产物纯净	肥料	可降低能源消耗
微藻处理法	生物油 ^[44]	产量较高;含氮量偏高	燃料	易生成氮氧化物
	氨基酸浓缩物 ^[45]	产量较低,是生物油副产物	肥料	有利于节省代谢能
	生物质 ^[46]	含碳量低,氮、磷含量与市场售卖有机肥相适应	肥料	可媲美市场售卖的有机肥
	蛋白质 ^[47]	含氮量约为 16%	生物饲料	产生经济效益;不能作为人类食品添加剂

蛋白质 2 种,生产的铵盐既可直接利用,也可以用于生产肥料,生产过程中不添加其他化学药剂,且含氮量高,能源消耗少。微藻处理法生产的生物质、蛋白质和氨基酸浓缩物等均是优于市场品质的产品,回收较多氮素的生物油产品更容易产生氮氧化物。但生物油中的氮素能以蛋白质或氨基酸浓缩物的形式被提取出来,故具有良好的发展前景。

综合评价发现,吹脱法和离子交换与吸附法的铵盐纯度高,可利用度大,而且相对经济。微生物燃料电池和微藻处理法的产物种类众多,且品质符合市场要求,这 4 种方法都是理想的氮回收技术。

2.4 出水水质

在考虑氮素回收成本的基础上,总结各种技术对不同污水回收氮素前后的水质,结果如表 2 所示。吹脱法的脱氮率能达到 80% 以上,但出水氨氮浓度也较高,且缺乏对其他形式氮素的去除能力。MAP 沉淀法常回收氨氮质量浓度为 100 mg/L 以上的污水,沉淀法脱氮率常低于 85%。Chai 等^[47]开发的二阶段沉淀法使铜氨复合污水的脱氮率达 99%,出水氨氮质量浓度为 4~5 mg/L。离子交换与吸附法在

回收尿液和污泥消化液的氮素时脱氮率较高,而垃圾渗滤液成分复杂,脱氮效果波动程度大。当离子交换与吸附法用于回收生活污水中的氮素时,出水氨氮质量浓度可低于 0.5 mg/L。膜分离法在氮素回收中的应用形式多样,脱氮率普遍高于 90%。用微生物燃料电池进行氮素回收,高氨氮污水的脱氮率在 40% 左右,低氨氮污水的脱氮率达 63%,然而出水氨氮含量仍较高。微藻处理法对高氨氮浓度污水脱氮效果不稳定,脱氮率为 79%~90%,且出水氨氮波动较大。值得注意的是,处理进水氨氮质量浓度为 141.8 mg/L 的养殖废水时脱氮率达 99.8%,出水中氨氮质量浓度仅为 0.33 mg/L。

吹脱法和微生物燃料电池仍需传统的脱氮处理才能实现达标排放,微藻处理法处理养殖废水后氨氮能达标,但同为低氨氮浓度的肉类加工污水的处理效果不尽如人意,离子交换与吸附法能有效回收污水中的氮素,但仅低浓度氨氮污水排放能达标,对高浓度污水只能用作预处理方式,MAP 沉淀法、膜分离法有达标排放的潜力。其中,膜分离法的适用对象相对较广。研究多种工艺复合处理污水的结果

表2 不同氮回收技术的出水水质

Tab. 2 Effluent Quality of Different Nitrogen Recovery Technologies

氮回收技术	处理对象	处理规模	进水氨氮/(mg·L ⁻¹)	出水氨氮/(mg·L ⁻¹)	脱氮率
吹脱	养殖废水 ^[48]	小试	1 166~1 450	11~290 *	80%~99%
MAP 沉淀	尿液 ^[49]	小试	3 100~4 300	2 900~3 700	16%
	养殖废水 ^[50]	小试	490~519	74~78 *	<85%
离子交换与吸附	半导体废水 ^[51]	中试	135	57	58%~62%
	铜氨复合废水 ^[47]	小试	500	4~5	99%
	尿液 ^[52]	小试	7 120	1 851	74%
	垃圾渗滤液 ^[53]	小试	75~2 805	32~2 323	17%~61%
	污泥消化液 ^[54]	小试	1 000	100 *	>90%
超滤+纳滤	模拟生活污水 ^[34]	小试	23.86	0.26	87%~94%
反渗透	厌氧消化液 ^[55]	中试	850	64.8	92%
正渗透	沼液 ^[56]	中试	1 650~1 950	16.2	99%
膜蒸馏	尿液 ^[57]	小试	1 000	10~230 *	77%~99%
	猪场消化液 ^[58]	小试	1 465~2 097	23~64	97%~99%
电渗析	尿液 ^[59]	小试	543	6.45	>95%
	模拟厌氧消化液 ^[60]	小试	1 500	150 *	90%
微生物燃料电池	中水 ^[61]	中试	37	<2.5	>94%
微生物电解池	猪场消化液 ^[62]	小试	1 102~1 021	606	40%
微藻处理	模拟市政污水 ^[63]	小试	99	37	63%
	厌氧消化液 ^[44]	小试	1 150	>30	<79%
	养殖废水 ^[27]	小试	141.8	0.33	99.8%
吹脱+MAP	肉类加工污水 ^[36]	小试	68.4	22.4	>66%
	石化废水 ^[64]	中试	3 450	51.7	>85%
吹脱+离子交换	污泥消化液 ^[65]	小试	1 031~1 053	206~210 *	80%
吹脱+电渗析	猪场浓缩液 ^[66]	小试	20 970~21 352	1 387~1 653	>99%
吹脱+燃料电池	厌氧消化液 ^[67]	小试	1 000	>210 *	<79%
MAP+离子交换	模拟市政污水 ^[68]	小试	20	0.6	97.3%
MAP+反渗透	生活污水 ^[10]	中试	300	0.1	>99%
离子交换+膜分离	生活污水 ^[69]	小试	27.4	11	65%~84%
离子交换+微藻	模拟富铵污水 ^[70]	小试	130	40	68%
电渗析+燃料电池	合成尿液 ^[43]	小试	5 880	2 370	59.7%

注：* 表示理论计算值。

发现,仅考虑氮素回收背景下的出水氨氮浓度,离子交换复合膜分离法、离子交换复合微藻处理法和电渗析复合燃料电池法等复合技术的回收效果劣于单种工艺原本的回收效果。吹脱法与其他氮素回收方法

复合法主要用于高氨氮浓度污水氮素回收,既能扩大适用对象中氨氮的浓度范围,又使脱氮率有所上升,但出水水质仍不理想。MAP 沉淀法复合离子交换与吸附法或 MAP 沉淀法复合膜分离法有适用条件相对

较宽、出水水质好的特点,是理想的氮回收技术。

3 总结与展望

从适用对象的角度分析,MAP 沉淀法、离子交换与吸附法、膜分离法对污水水质适应性更强。从氮回收率的角度观察,离子交换与吸附法、膜分离法回收效率相对较高且稳定。从产品价值的角度剖析,吹脱法、离子交换与吸附法、微生物燃料电池和微藻处理法的产物品质较优且经济效益明显。从出水水质的角度研究,MAP 沉淀法、膜分离法受进水浓度影响小,而离子交换与吸附法只能使低浓度污水达标排放,对高浓度污水仅能作为其预处理方式。多种工艺复合结果表明,MAP 沉淀法与离子交换与吸附法或膜分离法复合是理想的氮回收技术。

综合各方面的比较结果,进行以下展望。

(1)吹脱法、微生物燃料电池和离子交换法的脱氮效率高,而单独作为氮回收工艺时,吹脱法和微生物燃料电池氮回收效率不高,且出水水质较差,离子交换法不能直接排放高浓度污水。故以上 3 种方法可考虑与其他工艺联合处理,达到更高的氮回收率。

(2)微藻处理法是一种能同时回收氮、磷、碳等营养素的技术,但只能使特定水质的污水达标排放,且氮回收效率不高,且产物具有二次污染的风险,更适合回收其他物质或做水质净化技术。

(3)MAP 沉淀法能满足同步达标和回收的要求,但处理成本较高,应致力寻求更经济有效的磷和镁添加剂。此外,应对鸟粪石法产物再利用的工艺进行大规模测试。

(4)膜分离法能同步满足排放达标和稳定回收的要求,但是初始成本高、容易发生膜污染的问题,应着重寻求经济高效的膜材料。

参考文献

[1] JIANG P Y, ZHOU T S, BAI J, et al. Nitrogen-containing wastewater fuel cells for total nitrogen removal and energy recovery based on Cl^-/ClO^- oxidation of ammonia nitrogen[J]. *Water Research*, 2023, 235: 119914. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119914.

[2] 宫徽. 基于“碳源浓缩-氮源回收”的新型污水资源化工艺研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.

GONG H. Novel sustainable sewage treatment by “organics concentrating-nitrogens recovery” process [D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.

[3] QIN Y J, WANG K C, XIA Q, et al. Up-concentration of

nitrogen from domestic wastewater: A sustainable strategy from removal to recovery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138789. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138789.

[4] BICER Y, DINCER I, VEZINA G, et al. Impact assessment and environmental evaluation of various ammonia production processes [J]. *Environmental Management*, 2017, 59(5): 842-855.

[5] 宫衍昭. 黄河流域人与自然耦合系统下氮循环研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2023.

GONG Y Z. Research on nitrogen cycling under the coupling system of human and nature in the Yellow River Basin [D]. Qufu: Qufu Normal University, 2023.

[6] JETTEN M S M, HORN S J, LOOSDRECHT M C M. Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 35(9): 171-180.

[7] 蒋柱武, 王晟, 魏忠庆, 等. 中试规模动力波吹脱技术分离老龄化垃圾渗滤液中的高浓度氨氮 [J]. *环境工程学报*, 2020, 14(11): 3042-3052.

JIANG Z W, WANG S, WEI Z Q, et al. Separation of high concentration ammonia nitrogen from aged-landfill leachate by pilot-scale dynamic wave stripping [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(11): 3042-3052.

[8] AN S R, JIN Q. Significant removal of ammonia nitrogen in low concentration from aqueous solution at low pH by advanced air stripping [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(26): 35113-35125.

[9] 吴晓云, 蔡婉玲, 傅钰瑛, 等. 鸟粪石结晶法同步回收废水中氮磷的研究进展 [J]. *福建师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 39(5): 142-152.

WU X Y, CAI W L, FU Y Y, et al. Research progress on simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from wastewater by struvite crystallization [J]. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, 2023, 39(5): 142-152.

[10] MAVHUNGU A, MASINDI V, FOTEINIS S, et al. Advocating circular economy in wastewater treatment: Struvite formation and drinking water reclamation from real municipal effluents [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(4): 103957. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103957.

[11] 王玉荣, 周志高, 丁昌峰, 等. 钠化沸石去除稀土矿区废水中氨氮性能及机制研究 [J]. *生态与农村环境学报*, 2023, 39(6): 795-802.

WANG Y R, ZHOU Z G, DING C F, et al. Adsorption of ammonia nitrogen from rare earth wastewater by nacl modified zeolite and its mechanism [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2023, 39(6): 795-802.

[12] 王凯军, 何文妍, 房阔. 典型离子交换水处理技术在低浓度氨氮回收中的应用分析 [J]. *环境工程学报*, 2019, 13(10): 2285-2301.

WANG K J, HE W Y, FANG K. Analysis of the application of typical ion exchange water treatment technology in low

- concentration ammonia nitrogen recovery[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(10): 2285–2301.
- [13] ZHANG W L, FU R, WAN L, et al. Rapid removal of ammonia nitrogen in low-concentration from wastewater by amorphous sodium titanate nano-particles [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 668: 815–824. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.03.051.
- [14] 王宇喆, 尹心安, 张洪刚. 沸石复合颗粒材料的制备方法优选及其脱氮除磷性能研究[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 56(5): 740–749.
WANG Y Z, YIN X A, ZHANG H G. Optimized preparation, nitrogen and phosphorus removal capacity of zeolite composite particulate materials [J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2020, 56(5): 740–749.
- [15] QIN Y J, WANG K C, ZHOU Z, et al. Nitrogen recovery from wastewater as nitrate by coupling mainstream ammonium separation with side stream cyclic up-concentration and targeted conversion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140337. DOI:10.1016/j.cej.2022.140337.
- [16] KOCATÜRK N P, BAYKAL B B. Recovery of plant nutrients from dilute solutions of human urine and preliminary investigations on pot trials [J]. *Clean-Soil, Air, Water*, 2012, 40(5): 538–544.
- [17] SENDROWSKI A, BOYERT H. Phosphate removal from urine using hybrid anion exchange resin [J]. *Desalination*, 2013, 322(4): 104–112.
- [18] ZHAO H R, ZOU L P, JIANG M T, et al. Ozone pretreatment combined with partial denitrification-anammox process for efficient nitrogen removal from nanofiltration concentrate of landfill leachate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144641. DOI:10.1016/j.cej.2023.144641.
- [19] ADAM M R, MATSUURA T, OTHMAN M H D, et al. Feasibility study of the hybrid adsorptive hollow fibre ceramic membrane (HFCM) derived from natural zeolite for the removal of ammonia in wastewater [J]. *Process Safety & Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 2019, 122: 378–385. DOI:10.1016/j.psep.2018.12.003.
- [20] RALPH R G, KEIZO N, KAZUO K, et al. Hybrid osmotically assisted reverse osmosis and reverse osmosis (OARO-RO) process for minimal liquid discharge of high strength nitrogenous wastewater and enrichment of ammoniacal nitrogen [J]. *Water Research*, 2023, 246: 120716. DOI:10.1016/j.watres.2023.120716.
- [21] TUN L L, JEONG D, JEONG S, et al. Dewatering of source-separated human urine for nitrogen recovery by membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 512: 13–20. DOI:10.1016/j.memsci.2016.04.004.
- [22] AMOL V S, SATISH R, SHIRISH H S, et al. A review of microbial fuel cell and its diversification in the development of green energy technology [J]. *Chemosphere*, 2024, 350: 141127. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141127.
- [23] HOANG D N, SANDHYA B. Unravelling and enhancing the power recovery and nitrogen removal mechanism from wastewater by isolating input nitrogen in a coupled microbial fuel cell system [J]. *Environmental Research*, 2023, 231: 116027. DOI: 10.1016/j.envres.2023.116027.
- [24] 任仕廷. 两极循环电化学系统耦合微生物燃料电池回收污水中氮磷 [D]. 北京: 清华大学, 2017.
REN S T. Phosphorus and nitrogen recovery by coupling circulated electrode-chamber electrochemical system with microbial fuel cell [D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [25] AJENG A A, ROSLI N M, ABDULLAH R, et al. Resource recovery from hydroponic wastewaters using microalgae-based biorefineries: A circular bioeconomy perspective [J]. *Journal of Biotechnology*, 2022, 360: 11–22. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2022.10.011.
- [26] SHADI R, OSKAR M, IVAN M. Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater [J]. *Biotechnology Advances*, 2020, 43: 107570. DOI:10.1016/j.biotechadv.2020.107570.
- [27] LORENTZ J F, CALIJURI M L, ASSEMAN Y P P, et al. Microalgal biomass as a biofertilizer for pasture cultivation; Plant productivity and chemical composition [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 276: 124130. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124130.
- [28] TARPEH W A, ILEANA W, MICHAEL O O. Evaluating ion exchange for nitrogen recovery from source-separated urine in Nairobi, Kenya [J]. *Development Engineering*, 2018, 3: 188–195. DOI:10.1016/j.deveng.2018.07.002.
- [29] ÁLVARO M, MONICA R, XANEL V, et al. Advanced hybrid system for ammonium valorization as liquid fertilizer from treated urban wastewaters; Validation of natural zeolites pretreatment and liquid-liquid membrane contactors at pilot plant scale [J]. *Membranes*, 2023, 13(6): 580–580.
- [30] 吴玥. 三维电极强化微生物电化学系统产电和脱氮效果的研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2020.
WU Y. Study on three-dimensional electrode to enhance electricity generation and nitrogen removal of microbial electrochemical system [D]. Jilin: Jilin University, 2020.
- [31] XIANG S Y, LIU Y H, WU Y P, et al. New progress of ammonia recovery during ammonia nitrogen removal from various wastewaters [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2020, 36(10): 1–20.
- [32] LIU M J, NEO B S, TARPEH W A. Building an operational framework for selective nitrogen recovery via electrochemical stripping [J]. *Water Research*, 2020, 169: 115226. DOI:10.1016/j.watres.2019.115226.
- [33] SICILIANO A, LIMONTI C, CURCIO G M, et al. Advances in

- struvite precipitation technologies or nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater[J]. *Sustainability*, 2020, 12: 7538. DOI: 10.3390/su12187538.
- [34] ZHOU Z, WANG K C, QIANG J X, et al. Mainstream nitrogen separation and side-stream removal to reduce discharge and footprint of wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2021, 188: 116527. DOI:10.1016/j.watres.2020.116527.
- [35] BECKINGHAUSEN A, ODLARE M, THORIN E, et al. From removal to recovery: An evaluation of nitrogen recovery techniques from wastewater[J]. *Applied Energy*, 2020, 263: 114616. DOI:10.1016/j.apenergy.2020.114616.
- [36] DE S M H B, CALIJURI M L, ASSEMAN Y P P, et al. Soil application of microalgae for nitrogen recovery: A life-cycle approach[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 211: 342–349. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.11.097.
- [37] COUT E A, PINTO F, VARELA F, et al. Hydrothermal liquefaction of biomass produced from domestic sewage treatment in high-rate ponds[J]. *Renewable Energy: An International Journal*, 2018, 118: 644–653. DOI:10.1016/j.renene.2017.11.041.
- [38] SANCHO I, LICON E, VALDERRAMA C, et al. Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow fibre membrane contactors[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 584/585: 244–251. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.01.123.
- [39] XIE M, SHON H K, GRAY S R, et al. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction[J]. *Water Research*, 2016, 89(1): 210–221.
- [40] VANOTTI M B, DUBE P J, SZOGI A A, et al. Recovery of ammonia and phosphate minerals from swine wastewater using gas-permeable membranes[J]. *Water Research*, 2017, 112: 137–146. DOI:10.1016/j.watres.2017.01.045.
- [41] QIN M, MOLITOR H, BRAZIL B, et al. Recovery of nitrogen and water from landfill leachate by a microbial electrolysis cell-forward osmosis system[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200(1): 485–492.
- [42] MARLIES E R C, SYLVIA G, SILVIO M, et al. Electrochemical ammonia recovery from source-separated urine for microbial protein production[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(22): 13143–13150.
- [43] PABLO L, JOHANNES J, JURG K, et al. Recovering nitrogen as a solid without chemical dosing: Bio-electroconcentration for recovery of nutrients from urine[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, 4(3): 119–124.
- [44] DIEGO L B, CHIARA S, GIUSEPPE T, et al. Assessing microalgae biorefinery routes for the production of biofuels via hydrothermal liquefaction[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 174: 256–265. DOI:10.1016/j.biortech.2014.10.031.
- [45] GUSTAVO H R S, ANA P E S, SARAH H, et al. Feasibility of closing nutrient cycles from black water by microalgae-based technology[J]. *Algal Research*, 2019, 44: 101715. DOI:10.1016/j.algal.2019.101715.
- [46] SILVIO M, DAMIEN J B, TIM H, et al. Can direct conversion of used nitrogen to new feed and protein help feed the world? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9): 5247–5254.
- [47] CHAI L Y, PENG C, MIN X B, et al. Two-sectional struvite formation process for enhanced treatment of copper-ammonia complex wastewater [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(2): 457–466.
- [48] ADELA F, DEMETRIO A Z, PAOLO S C. Organic matter removal and ammonia recovery by optimised treatments of swine wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 270: 110692. DOI:10.1016/j.jenvman.2020.110692.
- [49] ZAMORA P, GEORGIEVA T, SALCEDO I, et al. Long-term operation of a pilot-scale reactor for phosphorus recovery as struvite from source-separated urine [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017, 92(5): 1035–1045.
- [50] 马玲. 鸟粪石法回收养殖废水中氮磷及其生物安全研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- MA L. Investigation on the recovery of nitrogen and phosphorus from swine wastewater through struvite process and its biosafety [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.
- [51] HUANG H M, LIU J H, ZHANG P, et al. Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 696–706. DOI:10.1016/j.cej.2016.08.134.
- [52] ZHANG Y, AGUILA B, MA S Q, et al. Comparison of the use of functional porous organic polymer (POP) and natural material zeolite for nitrogen removal and recovery from source-separated urine [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104296. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104296.
- [53] DANIEL V, SABRINA F, KRISTINA S. Ammonium sorption from landfill leachates using natural and modified zeolites: Pre-tests for a novel application of the ion exchanger loop stripping process[J]. *Minerals*, 2019, 9(8): 471–471.
- [54] MANTO M J, XIE P F, KELLER M A, et al. Recovery of ammonium from aqueous solutions using ZSM-5 [J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 501 – 509. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.126.
- [55] ZACHAROF M P, MANDALE S J, OATLEY R D, et al. Nutrient recovery and fractionation of anaerobic digester effluents employing pilot scale membrane technology[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 31: 100846. DOI: 10.1016/j.jpwe.2019.100846.

(下转第 159 页)

- 改进[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2022.
- FENG C X. Optimization and improvement based on MIKE11 EcoLab confluence system cut-off multiple selection[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2022.
- [12] 王雪峰. 河流水质监测断面优化及污染溯源研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- WANG X F. River water quality monitoring section optimization and pollution traceability [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.
- [13] 龚凌. 德州市水污染防治与水生态改善策略研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- GONG L. Water pollution control and aquatic ecosystem promotion in Dezhou District[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.

(上接第 26 页)

- [56] ZHOU Z Z, CHEN L H, WU Q G, et al. The valorization of biogas slurry with a pilot dual stage reverse osmosis membrane process[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2019, 142: 133–142. DOI:10.1016/j.cherd.2018.12.005.
- [57] ENGELHARDT S, VOGEL J, DUIRK S E, et al. Assessment of urea hydrolysis as a pretreatment strategy to improve total nitrogen rejection from urine using aquaporin-based membranes in forward osmosis[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 34: 101135. DOI:10.1016/j.jwpe.2020.101135.
- [58] DUBE P J, VANOTTI M B, SZOGI A A, et al. Enhancing recovery of ammonia from swine manure anaerobic digester effluent using gas-permeable membrane technology[J]. *Waste Management*, 2016, 49(3): 372–377.
- [59] KHUMALO N, NTHUNYA L, DERESE S, et al. Water recovery from hydrolysed human urine samples via direct contact membrane distillation using PVDF/PTFE membrane [J]. *Separation & Purification Technology*, 2019, 211: 610–617. DOI:10.1016/j.seppur.2018.10.035.
- [60] NIELS L, HENRI S, JULES L B. Application of dynamic current density for increased concentration factors and reduced energy consumption for concentrating ammonium by electrodialysis[J]. *Water Research*, 2019, 163: 114856. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114856.
- [61] ALBOROZ L L, MARDAR LUCIANO, BENVENUTI T, et al. Electrodialysis applied to the treatment of an university sewage for water recovery [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(2): 102982. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102982.
- [62] MIRIAM C, JUDIT O, MARC V, et al. Comparative assessment of raw and digested pig slurry treatment in bioelectrochemical systems[J]. *Bioelectrochemistry (Amsterdam, Netherlands)*, 2016, 110: 69–78. DOI:10.1016/j.bioelechem.2016.03.004.
- [63] ZEPELLI M, SIMONI M, PAIANO P, et al. Two-side cathode microbial electrolysis cell for nutrients recovery and biogas upgrading[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 466–476. DOI:10.1016/j.cej.2019.03.119.
- [64] 吕秀平. 超声波吹脱—化学沉淀联合工艺预处理高浓度氨氮废水与综合利用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2009.
- LÜ X P. Research on pretreating ammonium-nitrogen wastewater with high concentration by the jion technology of ultrasonic stripping-chemical precipitation and comprehensive utilization [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2009.
- [65] LUBENSKY J, ELLERSDORFER M, STOCKER K. Ammonium recovery from model solutions and sludge liquor with a combined ion exchange and air stripping process [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100909. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100909.
- [66] IPPERSIEL D, MONDOR M, LAMARCHE F, et al. Nitrogen potential recovery and concentration of ammonia from swine manure using electrodialysis coupled with air stripping [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 95: S165–S169. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.05.026.
- [67] WU X, MODIN O. Ammonium recovery from reject water combined with hydrogen production in a bioelectrochemical reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 146: 530–536. DOI:10.1016/j.biortech.2013.07.130.
- [68] FANG K, PENG F, GONG H, et al. Ammonia removal from low-strength municipal wastewater by powdered resin combined with simultaneous recovery as struvite [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, 15(1): 125–134.
- [69] GON H, WANG Z J, ZHANG X, et al. Organics and nitrogen recovery from sewage via membrane-based pre-concentration combined with ion exchange process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 13–19. DOI:10.1016/j.cej.2016.11.068.
- [70] LU Q, HAN P, CHEN F F, et al. A novel approach of using zeolite for ammonium toxicity mitigation and value-added Spirulina cultivation in wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 280: 127–135. DOI:10.1016/j.biortech.2019.02.042.