

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.049



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



电化学介导的氨氮回收:原理、现状与展望

李依凡¹, 张淏泉¹, 周鹭¹, 阳春¹, 孔繁鑫², 韩乐¹

(1. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 中国石油大学化学工程与环境学院, 北京 102249)

摘要:当前的氮循环模式存在人工固氮/脱氮过程重复耗能、可持续性不佳的问题。针对氨氮的污染-资源双重属性特征, 污水中氨氮的资源化处理技术亟须研发。在各种氨氮回收技术中, 电化学技术具有反应快速、装备简单、操作便捷等优势, 已经成为热门研究方向。综述电化学介导氨氮回收技术的研究与发展现状: 围绕电化学系统中不同形态氨氮的迁移转化机制, 主要介绍 3 种回收技术的主要原理, 包括电驱迁移与界面吸附、阴极还原促进汽化和阳极氧化促进沉淀; 进一步聚焦电极与膜材料对氨氮回收性能的强化作用, 分析电容去离子与膜技术(基于阳离子交换膜、疏水透气膜、双级膜的工艺)的能效水平, 指出多过程耦合的氨氮汽提技术在降低能耗与提升效率方面的良好前景; 展望双碳背景下技术革新的内在需求, 建议未来从系统高性能元件开发、能量削减与功能拓展/智能化运行等方向推进电化学介导氨氮回收技术的高质量可持续发展。

关键词: 电化学; 氨氮回收; 污水资源化; 膜

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 2096-6717(2024)06-0203-10

Electrochemically mediated ammonium nitrogen recovery: Principle, progress, and perspective

LI Yifan¹, ZHANG Haoquan¹, ZHOU Lu¹, YANG Chun¹, KONG Fanxin², HAN Le¹

(1. School of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. School of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum, Beijing 102249, P. R. China)

Abstract: Under the background of promoting environmental function quality and carbon peak and carbon neutrality, the hidden problems of repeated consumption and low sustainability in artificial nitrogen fixation/nitrogen removal process come to prominence. Synthesizing the necessity and resource availability of ammonium-nitrogen in wastewater, research and development of ammonium-nitrogen resource recovery technology is receiving more and more attention in wastewater treatment. Among the existing techniques, electrochemical technology has become a hot research direction due to its advantages such as fast reaction, simple equipment, and convenient operation. In this paper, an overview of the research and development status of electrochemical-mediated ammonium recovery technology in recent years was reviewed. Focusing on the migration and conversion mechanism of different forms of ammonium-nitrogen in the electrochemical system,

收稿日期: 2023-03-20

基金项目: 重庆市留学人员回国创业创新支持计划(CX2021121); 国家重点研发计划(2022YFC3203402)

作者简介: 李依凡(1999-), 女, 主要从事电化学水处理研究, E-mail: yifan_li_edu@qq.com。

韩乐(通信作者), 男, 博士, 教授, E-mail: Lehan@cqu.edu.cn。

Received: 2023-03-20

Foundation items: Venture and Innovation Support Program for Chongqing Overseas Returnees (No. CX2021121); National Key R & D Program (No. 2022YFC3203402)

Author brief: LI Yifan (1999-), main research interest: electrochemical-based water treatment, E-mail: yifan_li_edu@qq.com.

HAN Le (corresponding author), PhD, professor, E-mail: Lehan@cqu.edu.cn.

three main principles of recovery technology were introduced including electrochemical-driven migration and adsorption, cathode reaction-driven volatilization and anode reaction-driven precipitation. The enhancement effect of electrodes and membrane materials on the ammonium recovery performance was then highlighted and the energy efficiency of related processes including capacitive deionization and membrane-based processes (via cation-exchange membrane, gas-permeable membrane and bipolar membrane) was analyzed, leading to the conclusion that an integrated process toward ammonia recovery exhibits merits of low energy input and high removal/recovery efficiency. Finally, the inherent demand for technological innovation in a low-carbon background was discussed, the future efforts would hopefully be directed toward the development of high-performance system components, energy reduction, and functional expansion/smart operation to promote the high-quality and sustainable development of electrochemical-mediated ammonium recovery technology.

Keywords: electrochemical; ammonia nitrogen recovery; wastewater utilization; membrane

为满足粮食生产需求,中国每年经人工固氮生产的氨态氮高达6 000万 t^[1]。人类工农业生产活动中的氮盈余或损失,可能以污染的形式最终汇入自然或人工接纳水体^[2]。污水中的氨氮同时具备资源及污染两重属性,对环保、能源产业结构产生重要影响。人工固氮与主流的污水生物脱氮均属于高能耗(均达到11 kW·h/kg)、高碳排(CO₂)过程^[3],故以“回收”污水中氨氮取代“去除”的策略对促进氮资源闭环管理、优化能源结构意义重大。其中,相较于传统氨氮回收方法(包括离子铵分离、气态氨吹脱、鸟粪石沉淀法等),电化学介导的新型回收技术具备效率高、免药耗、碳排低、易操控等优势,近些年格外受到学者们关注^[4]。笔者针对过去10年内相关领域发展的最新动态,介绍电化学介导下氨氮回收技术的主要原理,评述相关技术研究进展与应用现状,并对“双碳”背景下技术深度革新的内在需求与潜在方向进行展望,以期推进氨氮污水资源化处理技术的高质量可持续发展。

1 氨氮的回收策略

污水中的氨氮主要包括离子铵(NH₄⁺)和游离氨(NH₃)两种形态,在pH值为9.24(温度25℃)时,二者各占50%(图1)^[5]。由于氨氮存在形式易随pH值等环境因素的变化而变化,研究者们面向其不同形态相应地开发了一系列的回收技术。其中,面向NH₄⁺的典型回收思路包括离子浓缩富集和沉淀固化分离两种。例如,利用离子交换树脂、沸石或碳材料吸附功能实现污水中NH₄⁺的分离:NH₄⁺可通过取代树脂中的可交换阳离子或被吸附于大比表面积的多孔材料内从而临时存贮,随后在化学溶液(如酸、盐)作用下洗脱并实现材料再生循环;或凭借纳滤、反渗透等压力驱动膜分离技术优异的截留能力浓缩NH₄⁺,在定期对膜材料的酸碱清洁养护下,可长期稳定地实现NH₄⁺富集以备后续应用或深

度加工。再如,结合磷酸铵镁(鸟粪石)沉淀原理可实现NH₄⁺的固态分离^[6];即等摩尔浓度的Mg²⁺、NH₄⁺和PO₄³⁻在适当条件下反应生成鸟粪石结晶(MgNH₄PO₄·6H₂O)(反应过程见图1),经物理沉淀可使NH₄⁺从污水中分离,其产物可直接作为多营养复合肥料实现回用^[7]。然而,由于该工艺对反应条件(离子浓度与种类、溶液pH值)要求严苛,产物价值较低,且副产物(MgHPO₄、Mg(OH)₂等)易降低产品纯度,甚至影响后续利用,该工艺应用场景还相对受限。相比之下,以NH₃实现氨氮回收的技术则尤其以产品纯度见长,代表技术中传统吹脱/吹脱可实现包括NH₄⁺与NH₃在内的总氨氮回收^[8]:首先利用碱剂提高污水pH使所有氨氮转化为NH₃,随后鼓入空气或水蒸气将加热后污水中的NH₃从液相中吹出。此类工艺凭借更高的产物应用价值^[9],在工程应用中得到最多的推广与发展^[10]。近几年,基于疏水膜气液界面在常温条件实现高效NH₃分离并以酸液固定的膜吹脱工艺,由于更具高效低耗优势,也逐步在国内市场实现应用落地。然而,由于上述工艺仍较大程度依赖化学试剂的大量投加(酸碱消耗、镁源投加、材料再生或清洗等),不仅日常运维成本高,而且使用及运输过程会额外增加碳足迹,反应效率易受杂质组分及环境因素干扰,已不能满足新发展阶段对绿色可持续技术的要求。在“十四五”高质量发展与国家“双碳”战略大背景下,由于能源电力绿色转型已成大势所趋,结合电化学技术实现污水处理工艺的优化创新有望成为新的行业发展机遇^[11]。相较于传统生化技术,电化学方法普遍反应速率更快、处理效率更高、系统设备占地小、操作维护灵活简易^[12]。电化学与氨氮回收策略有效结合,如以电场驱动氨氮定向迁移,快速氧化还原原位生成Mg²⁺、OH⁻等氨氮回收所需组分,不仅有利于减免相关化学品的投加,降低药耗和污染风险,同时由于电驱模式下系统进程可控性

高,有助于氨氮回收技术实现自动化、智能化运维及远程操控^[13],更有利于促进氨氮回收策略与技术深度革新,助力减污降碳协同发展。

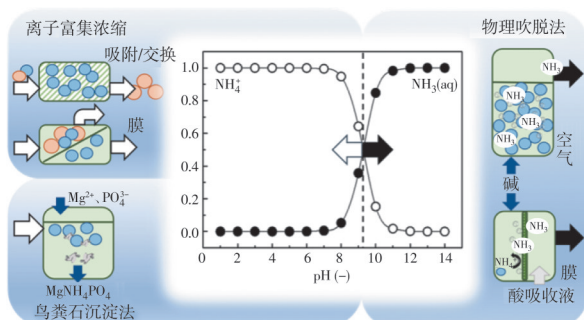


图1 针对废水中不同氨氮存在形态的常见回收技术

Fig. 1 Common recovery technologies for different forms of ammonium-nitrogen in wastewater

2 电化学介导氨氮回收的技术原理

电化学介导的氨氮回收主要包括3方面的技术思路:电场强化 NH_4^+ 的电驱迁移行为与界面吸附;电化学阴极还原(以水电解产 OH^- 提升局部pH)促进 NH_3 的汽化;电化学阳极氧化(牺牲阳极法)促进磷酸铵镁沉淀。面向氨氮回用,未涉及资源回用的脱氮策略(如电化学氧化氨氮为氮气等)不在综述范围内。尽管基于电化学的氨氮回收技术已展现出取代传统方法的巨大潜力^[14-15],废水中共存阳离子的竞争迁移、吸附和共沉淀等潜在问题仍会对电流效率及系统运行造成影响^[16]。基于此,研究人员分别从电化学阴极/阳极材料研发、分离膜辅助等角度入手,提出优化技术以提升工艺效能、拓展应用范围。

2.1 基于电极强化的氨氮回收

电极是电化学系统中的关键要素,其材料种类、理化性质、物相结构决定了工艺过程的效率、能耗、成本及稳定性^[17]。面向不同的氨氮回收思路,电介导下电极材料主要承担包括吸附与电极反应在内的两项主要功能。例如,电容去离子(capacitive deionization, CDI)技术中采用电容材料(如活性炭、介孔碳)与赝电容离子存储材料(如金属-碳基材料)为电极,凭借高比表面积与高集成结构,可基于低电压(通常小于 1.5 V ^[18])充放电过程,使 NH_4^+ 在电场作用下向阴极迁移,并于双电层完成电吸附和释放^[19]进而得以富集浓缩。相较于传统离子交换/吸附法,CDI利用电化学过程实现吸附材料的原位再生,不仅降低了操作复杂性,还减免了洗脱药剂的投加^[20]。在Pastushok等^[21]的研究中,CDI实现83%左右的 NH_4^+ 回收率时,系统能耗仅为 $4.7\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ (以N计),展现出效率高、易操作的技术优势。由

于CDI中固定电极材料的总吸附电容可能受到其纵向尺寸的限制,进而影响充放电效率,研究者们还进一步提出了流动电极电容去离子(flow-electrode capacitive deionization, FCDI),采用悬浮碳基(多为碳颗粒)电极取代固定电极突破了静态电极吸附容量饱和的限制^[22],Gendel等^[23]的研究表明,FCDI吸附容量相较CDI能提高约18倍。Zhang等^[24]提出了一种名为“CapAmm”的新型集成式FCDI,经2 d连续运行,氨去除效率高达90%,最终产物中氨氮达到原水的80倍。

除了作为电吸附/电容介质外,电化学沉淀技术中的镁电极不仅充当导电材料,还(基于氧化反应)向溶液释放镁离子(图2),可作为促进鸟粪石沉淀过程的潜在新型镁源;该技术能利用阴极还原反应产生的 OH^- ,减免了鸟粪石沉淀法中的外源药耗,促进了更高pH(更高饱和度)下鸟粪石的高效生成。Kruk等^[25]的研究验证了该技术在pH值为8.5和电流密度为 $45\text{ A}/\text{m}^2$ 的条件下可从市政废水中实现纯度达90%以上的鸟粪石回收。Tan等^[26]的研究则基于双阳极(Mg和Ti)将电解和电化学过程结合,同时回收了93%的磷酸盐、80%的氨氮与40%的硝酸盐。电介导下鸟粪石沉淀工艺以低药剂投入实现了更多的资源回收,成本仅为传统鸟粪石沉淀法的40%^[27],具备一定的工艺经济性与应用前景。

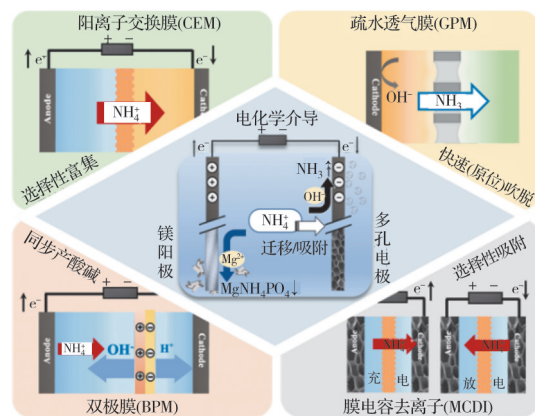


图2 电化学介导下的氨氮回收基本原理及其强化工艺构型示意图

Fig. 2 Schematic drawing of principles for ammonium-nitrogen recovery mediated by electrochemical approaches and its enhancing methodologies

2.2 膜工艺对电化学氨氮回收的功能拓展强化

除电极材料外,膜工艺凭借其高效的分离特性及复合功能(可针对不同氨氮形态(NH_4^+ 与 NH_3)选择性地截留、透过或提供其形态转化的酸碱条件),近几年与电化学技术的耦合与集成被越来越多地提出和关注。现有研究已逐步形成围绕阳离子交换膜、疏水透气膜、双极膜3类膜材料的膜强化电介

导技术体系。作为高效功能界面,膜材料的有效结合可使电化学技术更具氨氮选择性、稳定性与效能优势。

2.2.1 阳离子交换膜(cation exchange membrane, CEM)

理想情况下,两电极构成的电化学系统中的阳离子传输应主要为 NH_4^+ 向阴极的定向迁移(如图2)^[16];然而实际上,废水中的杂质阳离子(如钠、钾、钙、镁离子)、阴极水氧化产生的氢离子及其他正电荷物质也可充当载流子向阴极迁移以维持系统电中性^[16]。这使得电化学系统对 NH_4^+ 的驱动、供碱过程靶向不足,不仅降低电流效率,甚至可能引起杂质生成、污染累积^[28]。对此,CEM常用作电介导系统中的分离界面来提高氨氮的选择性。

CEM是一种致密的聚合物材料,主要由带负电基团(例如磺酸基团)的交联聚合物链组成,其固定基团能使大部分阴离子和溶解性有机物在静电排斥与空间位阻作用下被截留,而允许阳离子通过^[29]。 NH_4^+ 凭借较小的水合离子尺寸(0.331 nm)与较高的迁移率,在CEM的分离作用下可作为更具选择性的载流子穿过CEM实现富集。Vecino等^[30]的研究以电渗析回收市政污水中的氨氮,发现在电场驱动下 NH_4^+ 跨CEM的浓缩系数可达1.6。Kedwell等^[31]则在电渗析工艺中使用了具有单价阳离子选择性的CEM,通过抑制高价阳离子的竞争将这一数值进一步提升至1.8。此外,凭借CEM对阴离子传质的抑制性,阴极附近水电解产生的 OH^- 得以被浓缩,这有利于快速提升阴极液pH值进而促进 NH_4^+ 向 NH_3 的转化。在无CEM的电化学系统中,水电解下溶液pH值几乎无变化,这是因为阴、阳极产生的等量 H^+ 与 OH^- 基本中和^[32];而采用CEM区分阴阳极室后,膜两侧pH差距可大于10个单位,有利于氨吹脱过程中电解供碱效率的提高。在CDI技术中,离子交换膜也被有效利用而形成膜电容去离子(membrane capacitive deionization, MCDI),该工艺有效解决了离子竞争吸附的问题,在低浓度合成氨氮废水中, NH_4^+ 的分离因子(相对钾离子)在CEM作用下被提升至2.25^[33]。同时,CEM还有利于避免CDI中同离子的泄漏并延长电极寿命^[34-35]。最新研究强调了CEM表面荷负电对污水中大部分有机物(荷负电)的排斥作用,这一特性使CEM具备一定抗污能力^[36],体现了CEM在电化学系统中实现长期稳定应用的潜力。

2.2.2 疏水透气膜(gas permeable membrane, GPM)

由于 NH_4^+ 的迁移富集与 OH^- 的不断生成,电化学系统中阴极区域附近游离氨会快速累积并逐

步以气态氨从液相脱出。研究表明,游离氨的大量累积可能引起其逆电场方向的反扩散^[37],并在阳极酸化区域重新质子化为 NH_4^+ ,对电驱效率造成潜在影响。为促进 NH_3 的分离,传统氨吹脱一般需通过鼓气、加热操作来加速 NH_3 脱出,但这伴随着大量能量消耗^[38]。GPM由于其疏水透气性形成的三相传质界面能在常温常压下迅速实现游离氨的汽化传质^[39],被引入存在氨吹脱需求的电介导技术中。

常见的GPM为基于有机高分子聚合物、界面接触角高于 90° 的微孔透气材料,正常条件下GPM孔被气体充填,废水中 NH_3 等挥发性物质可以在跨膜分压差驱动下穿过GPM^[40]。由于 NH_3 能最快地被酸液捕集并固定为铵盐,以酸为膜后吸收液的GPM工艺对 NH_3 回收率较传统吹脱高一倍^[41-42],且无须额外曝气与加热辅助。此外,由于阴极液与GPM直接接触即可被酸吸收,不仅免除了结构复杂的传统喷淋回收设备,还避免了水力循环过程中的氨损失及二次污染问题^[15]。同时,GPM的屏障作用有利于避免微生物及微污染物对产物的影响,可保证氨氮回收产品的纯度和使用安全性。Rodrigues等^[43]采用GPM结合电化学吹脱回收黑水中的氨氮,将回收产物(包括硫酸铵及硝酸铵)用于作物(萝卜、菠菜)种植,证明了其在促进植物生长方面的安全性与在资源回用方面的有效性。

2.2.3 双极膜(bipolar membrane, BPM)

在使用常规惰性电极(如碳电极)的电化学系统中,面向氨气与磷酸铵镁回收所需的水电解过程一般需要在电极间电压大于2.057 V(水电解总电位)的条件下才能发生,这意味着电极产 H^+/OH^- 的理论最低能耗约为99.3 kJ/mol^[44];当阴极室pH值不能满足氨吹脱要求时,系统仍然需要额外的碱投加或更高的电流输入。对此,由于BPM能基于更低的水解离电位产生 H^+/OH^- ^[45],在近5年内的电介导技术中也受到越来越多的关注。

BPM是一类特殊的离子交换膜,通常由阳、阴离子交换层结合构成^[46],在0.828 V的理论电位下,水分子在BPM内解离并分别通过阳膜和阴膜向膜外溶液释放 H^+ 和 OH^- 。一方面,更低的水解离电位使得 H^+/OH^- 产生的能耗低至39.9 kJ/mol^[44],另一方面,酸液与碱液的同步生成使氨吹脱技术有望实现零化学品消耗。现有以BPM电渗析(BPMED)技术作为pH调节单元的研究证实了通过改变电流密度和水力停留时间来实现pH值精确控制的可行性。van Linden等^[45]采用BPMED工艺回收模拟废水中的氨氮,回收率高达91%,能耗约为5.3 kW·h/kg(以N计),较伴有药剂投加的电渗

析过程能耗降低了约13%。Li等^[47]提出的双极膜电渗析-膜接触器(BMED-MC)耦合工艺中,BPM产生的酸液直接用作NH₃吸收液,能从尿液中稳定回收68%的氨氮,验证了零药耗回收氨的可行性。常规电解单元内阴极液高pH值需要CEM与阴极电极的绑定存在,从一定程度上限制了系统的进一步集成及处理量的扩大,而BPM的引入可以较好地解决这一问题^[48],当两电极间BPM与CEM结合阴离子交换膜以一定方式排列时,固定电极间的膜单元与酸碱室可重复叠加形成膜组,提升系统集成度与单位占地面积的水处理量。Rodrigues等^[49]即基于这一思路成功提出结合BPM与电化学过程的多膜组系统,在100 A/m²的电流密度下,该模组中氨氮通量高达819.1 g/(m²·d)(以N计),单位能耗低至3.6 kW·h/kg(以N计);进一步中试规模的废水连续处理显示,氨氮通量为235.7 g/(m²·d)(以N计)时单位能耗为6.3 kW·h/kg(以N计);其具备的可规模化、低能耗、高处理量的特质显示了电介导工艺中突出的实际应用与落地推广潜力^[50]。

3 电化学介导氨氮回收技术应用现状

针对现有的电介导氨氮回收技术,氨氮回收/去除率及单位能耗是评价其系统性能的关键指标。

表1围绕离子沉淀、富集与氨气吹脱3种回收策略,总结了电化学介导氨氮回收技术的代表性技术研究现状。相关技术主要聚焦市政废水、畜禽废水、消化液及垃圾渗滤液与尿液,但大都停留在小试层面。基于上述数据,图3进一步展示了技术能耗与氨氮去除/回收率的关系。面向NH₄⁺的电化学鸟粪石沉淀法和富集浓缩的氨氮去除/回收率区间分别为12%~40%和65%~89%,能耗分别为17~47、5~39 kW·h/kg(以N计)。首先,电化学介导的鸟粪石沉淀法对于废水氨氮去除/回收率相对较低,即使通过电极强化后其效能仍然提升不大(去除率总体仍低于40%)。这主要是由于鸟粪石沉淀反应对于各组分物质的量的等比例要求,即使在镁源充足的前提下,磷酸盐的含量仍然限制了铵离子的进一步去除/回收。多项研究结果暗示电化学鸟粪石沉淀法在磷资源回收应用中更具潜力(磷酸盐回收率在87%~99%之间)^[51-52]。其次,电化学介导的NH₄⁺富集浓缩可实现较高的去除/回收率,但存在一定的能耗波动。在电极间引入阳离子交换膜从而促进铵离子的定向迁移已成为主流方式,流动式电极电容去离子与电渗析两种方式分别辐射了低、高浓度的氨氮废水。值得注意的是,电极或膜材料后(特别是阴极区域内)NH₄⁺的过度富集可能引起

表1 典型电化学介导氨氮回收技术的研究

Table 1 Representative research on electrochemical mediated ammonium nitrogen recovery technology

回收策略	电极/膜材料	工艺类型	目标废水	氨氮浓度/ (mg/L)	处理 规模	(氨氮去 除/回收 率)/%	能量消耗/ (kW·h/kg) (以N计)	参考 文献
NH ₄ ⁺ 沉淀	镁合金阳极	鸟粪石电化学沉淀法	合成废水	40	小试	42	20.2	[55]
	纯镁阳极	鸟粪石电化学沉淀法	畜禽废水	30	小试	13	38.3	[56]
			市政废水	32	小试	19		
			市政废水	15	小试	14		
			市政废水	26	小试	12		
NH ₄ ⁺ 富集浓缩	CEM	电渗析	污泥浓缩液	650	小试	78	5.0	[57]
	CEM	电渗析	畜禽废水	478	小试	84	16.0	[58]
	CEM	电渗析	垃圾渗滤液	2 542	中试	65	8.0	[32]
	CEM	流动式电极电容去离子	合成废水	40	小试	89	23.6	[33]
	CEM	流动式电极电容去离子	合成废水	43	小试	76	38.5	[59]
	CEM	电渗析-物理吹脱	厌氧消化液	1 988	小试	63	26.0	[60]
NH ₃ 汽提	CEM	电渗析-物理吹脱	尿液	8 008	小试	75	12.7	[61]
	GPM	流动式电极电容去离子-膜吹脱	市政污水	70	小试	55	21.7	[53]
	CEM、GPM	电渗析-膜吹脱	尿液	3 990	小试	63	3.9	[62]
	CEM、GPM	电渗析-膜吹脱	尿液	3 990	小试	96	5.1	
	CEM、GPM	电渗析-膜吹脱	尿液	3 990	小试	73	15.6	[63]
	CEM、GPM	电渗析-膜吹脱	尿液	3 990	小试	78	2.5	[49]
	CEM、GPM、BPM	双极膜电渗析-膜吹脱	尿液	1 554	小试	78	5.1	[54]
	CEM、GPM、BPM	双极膜电渗析-膜吹脱	污泥消化液	485	中试	40	6.3	[64]
CEM、GPM、BPM	双极膜电渗析-膜吹脱	尿液	717	中试	80	13.6	[51]	

潜在的反向浓差扩散问题或形成 NH_4^+ 的化学势差, 从而影响最终的浓缩效果(往往需要更高的电流密度输入)。该问题不仅会增加能耗, 还可能引起氨的汽化逃逸, 导致资源流失。最后, 膜分离过程辅助的电化学 NH_3 吹脱技术进一步提升了氨去除/回收率(61%~90%)并降低了能耗(1.8~26 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$)。实际上, 电化学吹脱技术通常采用耦合工艺, 即在富集浓缩 NH_4^+ 的基础之上增加 NH_3 吹脱环节。代表性工艺包括流动式电极电容去离子-膜吹脱工艺^[53]、双极膜电渗析-膜吹脱工艺^[54]、电渗析-膜吹脱工艺^[32]等。 NH_4^+ 富集浓缩后, 阴极处 NH_3 吹脱过程可以有效降低阴极室 NH_3 浓度, 抑制反向传质造成的电流损失。此外, 从回收产品的经济价值来看, 鸟粪石的市价大约为 600 元/t, 而硫酸铵的市价为 3 580 元/t。相比之下, 以硫酸铵为主要回收产品市场前景更佳。综上, 耦合 NH_4^+ 富集浓缩与 NH_3 吹脱过程的回收策略更具能效优势与应用潜力, 电极与膜材料(阳离子交换膜、疏水透气膜等)的引入成为同行关注的热点。

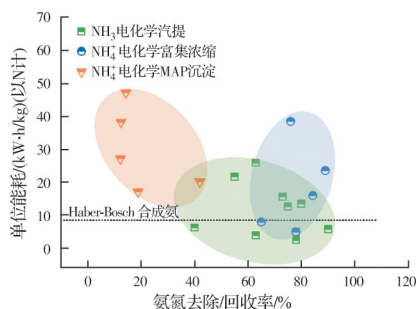


图3 不同电化学介导技术中氨氮的去除率与能耗关系
Fig. 3 Relationship between energy consumption and removal efficiency of ammonium nitrogen in different electrochemical mediated technologies

4 展望

目前, 围绕电化学介导氨氮回收技术的研发工作主要停留在实验室小试阶段, 且主要围绕模拟废水开展, 反应器规模放大及其面临实际废水挑战时的效能水平尚有待深入研究。建议未来从电化学系统元件开发、能量削减、功能拓展3个方面开展工作, 推动技术系统的高质量变革(图4)。

4.1 电化学系统元件开发

针对电化学氨氮回收技术中电极界面反应和氮素跨膜传质的理论研究已有较大突破, 面对废水中复杂基质(有机物、无机盐、微生物等)的潜在干扰, 高性能电极和膜材料亟待突破。现有研究多使用商业化元件, 定制开发的电极或膜产品严重短缺。随着纳米材料成本的逐步下降、新型材料技术

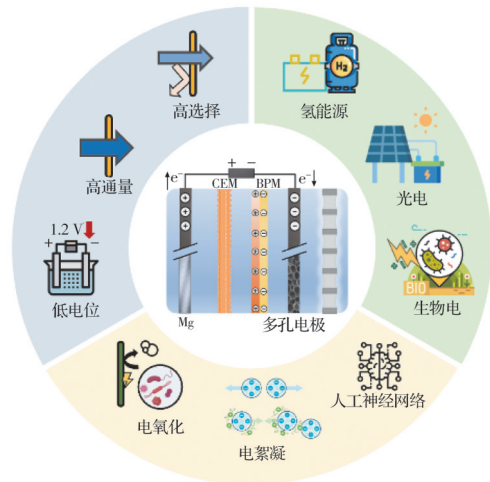


图4 未来电介导技术在环境水处理应用方面的发展方向
Fig. 4 Development direction of electromediated technology in environmental water treatment

的不断涌现, 潜在的材料研发方向包括(图4): 在 NH_4^+ 富集过程中, 以 CDI 技术为例, 虽然流动式电极已突破常规静态电极的吸附容量上限, 但应用于低氨氮负荷、高杂质组分干扰的污水时, 氨氮回收产品纯度仍是该技术的潜在瓶颈之一; 进一步开发 NH_4^+ 选择性高、成本低的吸附电极材料是推进该技术工业化应用的潜在方向。同理, 研发选择性传递铵离子的阳离子交换膜可有效提升电流利用效率, 实现从含有复杂基质的污水中定向迁移浓缩铵离子。未来相关工作可多借鉴国家在盐湖提锂战略部署方面的动态进展, 力争引入离子精准筛分、限域传质分离等前沿技术成果^[65]。在 NH_3 的提取过程中, 突破疏水膜抗润湿性-透过性的权衡问题, 开发出大孔直筒结构(低曲折率)并能高效维持界面原有浸润特征的疏水膜, 有望提高透气通量, 并在面对真实废水时缓解材料膜孔污染润湿问题^[66]; 进一步开发高性能疏水膜阴极材料, 有望原位实现氨的汽化与传质, 创新膜界面上氨的迁移转化行为^[67-68]。

4.2 电化学系统能量削减

以绿色供能替代或减少纯电能消耗, 有望打造绿色低碳的电化学氨氮回收技术(图4)。例如, 电化学 NH_3 吹脱技术中阴极处产生的氢气可以循环至阳极处推动氧化反应进行, 由于氢气氧化(0.814 V vs NHE)电位低于水(1.229 V vs NHE), 在更低的电能输入下驱动了 NH_3 的回收, 其理论最佳运行能耗较一般电吹脱(约 5.5 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$)更低(3.8 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$)^[63]。Chen 等^[69-70]开发了由化学势能驱动的双膜 NH_3 吹脱技术(道南渗析-渗透蒸馏), 摆脱了对电能的依赖, 系统总能耗进一步降至 2.06 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。Dai 等^[71]进一步利用太阳能供电, 构建了道南渗析辅助电化学 NH_3 吹脱技术, 将原本全程电驱动的氨氮

回收过程改良为浓差驱动-电驱动间歇耦合的模式,系统能耗低至 $3.82\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。此外,通过电化学活性菌降解有机物产能也有望减少外部能源输入,Georg等^[72]在研究中结合对生物电与氢能的回收,进一步使系统在满足99.8%的高氨氮回收率的同时,能耗低至 $2.5\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。除了化学能、太阳能,其他新型能源形式如风力/水力发电作为可再生能源,其与电化学氨氮回收技术的有机结合方法有待拓展。

4.3 电化学系统功能拓展

电化学系统在高质量实现氨氮回收过程中,还有进一步拓展功能的空间(图4)。一方面,真实污水中共存污染物(如畜禽废水或尿液中的激素、药物等微污染物)可能会导致膜/电极界面污染、回收氨氮产品质量不佳。电化学氧化对氨氮污水中共存的有机物具有潜在的同步矿化降解作用(例如废水中苯胺在电化学高级氧化法处理下降解率达到95%^[73]、TKN和COD在电化学阳极氧化作用下去除率均高于98%等^[74])。基于此,未来可适当对电化学系统共存有机污染物的协同处理进行研究。同时,还可引入电絮凝等技术作为预处理,以期有效去除胶体颗粒、部分溶解性有机物和共存离子,为膜/电极界面污染以及共存污染物干扰等问题寻找解决方案。另一方面,电化学介导氨氮回收技术的运行维护仍然依赖于经验模型,难以对废水水质的波动变化作出及时响应。人工智能技术在污水处理行业中的重要作用已近日益凸显:如人工神经网络已能准确预测电絮凝工艺中电流密度、处理时间等操作参数对目标物质降解性能的影响^[75];其在电解工艺中对苯酚去除效果的预测准确率高达95%^[76]。将大数据机器学习等人工智能手段引入电化学氨氮回收技术中,通过构建相关数据库并建立分析模型,有望推进技术的智慧化、远程化运行,有利于在偏远地区普及推广氨氮回收技术。

5 结论

电化学介导的氨氮回收技术已逐渐成为污水处理行业减污降碳的研究热点。学者们基于电化学氨氮回收技术中 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 迁移转化回收原理,分别从电化学阴极/阳极材料研发、分离膜(CEM、GPM和BPM等)辅助强化等角度入手,提升了氨去除/回收性能并降低了工艺能耗。富集浓缩 NH_4^+ 、吹脱捕捉 NH_3 及耦合二者的电化学系统有待深度研发。伴随化学材料与人工智能等领域的快速发展,通过多学科交叉融合,电化学氨氮回收技术有望在系统高性能元件开发、电能耗削减、处理功能

强化等方面持续革新升级,并最终推动构建绿色清洁的污水资源化处理范式。

参考文献

- [1] YU C Q, HUANG X, CHEN H, et al. Managing nitrogen to restore water quality in China [J]. *Nature*, 2019, 567(7749): 516-520.
- [2] RIZZIOLI F, BERTASINI D, BOLZONELLA D, et al. A critical review on the techno-economic feasibility of nutrients recovery from anaerobic digestate in the agricultural sector [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122690.
- [3] CHEN T L, CHEN L H, LIN Y J, et al. Advanced ammonia nitrogen removal and recovery technology using electrokinetic and stripping process towards a sustainable nitrogen cycle: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 309: 127369.
- [4] CHEN G H. Electrochemical technologies in wastewater treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38(1): 11-41.
- [5] CRUZ H, LAW Y Y, GUEST J S, et al. Mainstream ammonium recovery to advance sustainable urban wastewater management [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11066-11079.
- [6] GADEKAR S, PULLAMMANAPPALLIL P. Validation and applications of a chemical equilibrium model for struvite precipitation [J]. *Environmental Modeling & Assessment*, 2010, 15(3): 201-209.
- [7] SHU J C, WU H P, CHEN M J, et al. Fractional removal of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic metal manganese residue leachate using carbonate and struvite precipitation [J]. *Water Research*, 2019, 153: 229-238.
- [8] LIU B X, GIANNIS A, ZHANG J F, et al. Air stripping process for ammonia recovery from source-separated urine: Modeling and optimization [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(12): 2208-2217.
- [9] GUŠTIN S, MARINŠEK-LOGAR R. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2011, 89(1): 61-66.
- [10] ALHELAL I I, LOETSCHER L, SHARVELLE S, et al. Nitrogen recovery from anaerobic digestate via ammonia stripping and absorbing with a nitrified solution [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107826.
- [11] LIU Y, HE L F, DENG Y Y, et al. Recent progress on the recovery of valuable resources from source-separated urine on-site using electrochemical technologies: A review

- [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136200.
- [12] LEDEZMA P, KUNTKE P, BUISMAN C J N, et al. Source-separated urine opens golden opportunities for microbial electrochemical technologies [J]. *Trends in Biotechnology*, 2015, 33(4): 214-220.
- [13] RADJENOVIC J, SEDLAK D L. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11292-11302.
- [14] XIANG S Y, LIU Y H, ZHANG G M, et al. New progress of ammonia recovery during ammonia nitrogen removal from various wastewaters [J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2020, 36(10): 144.
- [15] DU J X, WAITE T D, FENG J, et al. Coupled electrochemical methods for nitrogen and phosphorus recovery from wastewater: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21(2): 885-909.
- [16] RODRIGUES M, SLEUTELS T, KUNTKE P, et al. Effects of current on the membrane and boundary layer selectivity in electrochemical systems designed for nutrient recovery [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(29): 9411-9418.
- [17] RATSOMA M S, POHO B L O, MAKGOPA K, et al. Application of nickel foam in electrochemical systems: A review [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2023, 52(4): 2264-2291.
- [18] FANG K, GONG H, HE W Y, et al. Recovering ammonia from municipal wastewater by flow-electrode capacitive deionization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 301-309.
- [19] SUN K G, TEBYETEKERWA M, WANG C, et al. Electrocapacitive deionization: Mechanisms, electrodes, and cell designs [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023. doi: 10.1002/adfm.202213578.
- [20] CHEN T Q, XU L Q, WEI S, et al. Ammonia-rich solution production from coal gasification gray water using Chemical-free Flow-Electrode capacitive deionization coupled with a monovalent cation exchange membrane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133780.
- [21] PASTUSHOK O, RAMASAMY D, SILLANPÄÄ M, et al. Enhanced ammonium removal and recovery from municipal wastewater by asymmetric CDI cell equipped with oxygen functionalized carbon electrode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119064.
- [22] YU F, YANG Z Q, CHENG Y J, et al. A comprehensive review on flow-electrode capacitive deionization: Design, active material and environmental application [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119870.
- [23] GENDEL Y, ROMMERSKIRCHEN A K E, DAVID O, et al. Batch mode and continuous desalination of water using flowing carbon deionization (FCDI) technology [J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 46: 152-156.
- [24] ZHANG C Y, MA J X, SONG J K, et al. Continuous ammonia recovery from wastewaters using an integrated capacitive flow electrode membrane stripping system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14275-14285.
- [25] KRUK D J, ELEKTOROWICZ M, OLESZKIEWICZ J A. Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode [J]. *Chemosphere*, 2014, 101: 28-33.
- [26] TAN X, YU R T, YANG G, et al. Phosphate recovery and simultaneous nitrogen removal from urine by electrochemically induced struvite precipitation [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(5): 5625-5636.
- [27] LI X W, ZHAO X, ZHOU X W, et al. Phosphate recovery from aqueous solution via struvite crystallization based on electrochemical-decomposition of nature magnetite [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 292: 126039.
- [28] RODRIGUES M, PARADKAR A, SLEUTELS T, et al. Donnan Dialysis for scaling mitigation during electrochemical ammonium recovery from complex wastewater [J]. *Water Research*, 2021, 201: 117260.
- [29] YANG K, QIN M H. The application of cation exchange membranes in electrochemical systems for ammonia recovery from wastewater [J]. *Membranes*, 2021, 11(7): 494.
- [30] VECINO X, REIG M, GIBERT O, et al. Integration of liquid-liquid membrane contactors and electro dialysis for ammonium recovery and concentration as a liquid fertilizer [J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125606.
- [31] KEDWELL K C, JØRGENSEN M K, QUIST-JENSEN C A, et al. Selective electro dialysis for simultaneous but separate phosphate and ammonium recovery [J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(14): 2177-2186.
- [32] SBARDELLA L, BLANDIN G, FÀBREGAS A, et al. Optimization of pilot scale forward osmosis process integrated with electro dialysis to concentrate landfill leachate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134448.
- [33] BIAN Y H, CHEN X, LU L, et al. Concurrent nitrogen and phosphorus recovery using flow-electrode capacitive deionization [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(8): 7844-7850.
- [34] LEE J B, PARK K K, EUM H M, et al. Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization [J]. *Desalination*, 2006, 196(1/2/

- 3): 125-134.
- [35] BIESHEUVEL P M, VAN DER WAL A. Membrane capacitive deionization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 346(2): 256-262.
- [36] CHEN C, DAI Z N, LI Y F, et al. Fouling-free membrane stripping for ammonia recovery from real biogas slurry [J]. *Water Research*, 2023, 229: 119453.
- [37] 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.
- [38] LEI X H, SUGIURA N, FENG C P, et al. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(3): 391-397.
- [39] HOU D X, JASSBY D, NERENBERG R, et al. Hydrophobic gas transfer membranes for wastewater treatment and resource recovery [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(20): 11618-11635.
- [40] KUNTKE P, ZAMORA P, SAAKES M, et al. Gas-permeable hydrophobic tubular membranes for ammonia recovery in bio-electrochemical systems [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2016, 2(2): 261-265.
- [41] GONZALEZ-SALGADO I, GUIGUI C, SPERANDIO M. Transmembrane chemical absorption technology for ammonia recovery from wastewater: A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 444: 136491.
- [42] CHRISTIAENS M E R, UDERT K M, ARENDS J B A, et al. Membrane stripping enables effective electrochemical ammonia recovery from urine while retaining microorganisms and micropollutants [J]. *Water Research*, 2019, 150: 349-357.
- [43] RODRIGUES M, LUND R, TER HEIJNE A, et al. Application of ammonium fertilizers recovered by an electrochemical system [J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2022, 181: 106225.
- [44] LUO Y, LIU Y X, SHEN J N, et al. Application of bipolar membrane electrodialysis in environmental protection and resource recovery: A review [J]. *Membranes*, 2022, 12(9): 829.
- [45] VAN LINDEN N, BANDINU G L, VERMAAS D A, et al. Bipolar membrane electrodialysis for energetically competitive ammonium removal and dissolved ammonia production [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259: 120788.
- [46] PÄRNAMÄE R, MAREEV S, NIKONENKO V, et al. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 617: 118538.
- [47] LI Y J, WANG R Y, SHI S Y, et al. Bipolar membrane electrodialysis for ammonia recovery from synthetic urine: Experiments, modeling, and performance analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(21): 14886-14896.
- [48] CHEN T Y, BI J T, JI Z Y, et al. Application of bipolar membrane electrodialysis for simultaneous recovery of high-value acid/alkali from saline wastewater: An in-depth review [J]. *Water Research*, 2022, 226: 119274.
- [49] RODRIGUES M, DE MATTOS T T, SLEUTELS T, et al. Minimal bipolar membrane cell configuration for scaling up ammonium recovery [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(47): 17359-17367.
- [50] RODRIGUES M, MOLENAAR S, BARBOSA J, et al. Effluent pH correlates with electrochemical nitrogen recovery efficiency at pilot scale operation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122602.
- [51] MOUSSA SBEN, MAURIN G, GABRIELLI C, et al. Electrochemical precipitation of struvite [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(6): C97.
- [52] DOYLE J D, PARSONS S A. Struvite formation, control and recovery [J]. *Water Research*, 2002, 36(16): 3925-3940.
- [53] QIN M H, HE Z. Self-supplied ammonium bicarbonate draw solute for achieving wastewater treatment and recovery in a microbial electrolysis cell-forward osmosis-coupled system [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1(10): 437-441.
- [54] WANG L, GU K H, ZHANG Y H, et al. Enhanced struvite generation and separation by magnesium anode electrolysis coupled with cathode electrodeposition [J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 804: 150101.
- [55] KÉKEDY-NAGY L, ENGLISH L, ANARI Z, et al. Electrochemical nutrient removal from natural wastewater sources and its impact on water quality [J]. *Water Research*, 2022, 210: 118001.
- [56] WARD A J, AROLA K, THOMPSON BREWSTER E, et al. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis [J]. *Water Research*, 2018, 135: 57-65.
- [57] WANG D Z, LI T, YAN C M, et al. A novel bio-flocculation combined with electrodialysis process: Efficient removal of pollutants and sustainable resource recovery from swine wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 304: 122330.
- [58] ZHANG C Y, MA J X, WAITE T D. Ammonia-rich solution production from wastewaters using chemical-free flow-electrode capacitive deionization [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7): 6480-6485.
- [59] DESLOOVER J, WOLDEYOHANNIS A A,

- VERSTRAETE W, et al. Electrochemical resource recovery from digestate to prevent ammonia toxicity during anaerobic digestion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(21): 12209-12216.
- [60] GILDEMYN S, LUTHER A K, ANDERSEN S J, et al. Electrochemically and bioelectrochemically induced ammonium recovery [J]. *Journal of Visualized Experiments: JoVE*, 2015(95): 52405.
- [61] RODRÍGUEZ ARREDONDO M, KUNTKE P, HEIJNE ATER, et al. Load ratio determines the ammonia recovery and energy input of an electrochemical system [J]. *Water Research*, 2017, 111: 330-337.
- [62] KUNTKE P, RODRÍGUEZ ARREDONDO M, WIDYAKRISTIL, et al. Hydrogen gas recycling for energy efficient ammonia recovery in electrochemical systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 3110-3116.
- [63] RODRIGUES M, SLEUTELS T, KUNTKE P, et al. Exploiting Donnan Dialysis to enhance ammonia recovery in an electrochemical system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125143.
- [64] FERRARI F, PIJUAN M T, MOLENAAR S, et al. Ammonia recovery from anaerobic digester centrate using onsite pilot scale bipolar membrane electrodialysis coupled to membrane stripping [J]. *Water Research*, 2022, 218: 118504.
- [65] 韩继龙, 曾祥杰, 王奎虎, 等. 复合膜材料在盐湖提锂中的研究进展和展望[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(5): 2106-2120.
- HAN J L, ZENG X J, WANG K H, et al. Research progress and prospect of membrane method in seawater/brine extraction of lithium [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(5):2106-2120. (in Chinese)
- [66] MU S, WANG S, LIANG S, et al. Effect of the relative degree of foulant "hydrophobicity" on membrane fouling [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 570-571: 1-8.
- [67] HOU D X, IDDYA A, CHEN X, et al. Nickel-based membrane electrodes enable high-rate electrochemical ammonia recovery [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8930-8938.
- [68] KIM K Y, MORENO-JIMENEZ D A, EFSTATHIADIS H. Electrochemical ammonia recovery from anaerobic centrate using a nickel-functionalized activated carbon membrane electrode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(11): 7674-7680.
- [69] CHEN C, DONG T, HAN M Y, et al. Ammonium recovery from wastewater by Donnan Dialysis: A feasibility study [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 265: 121838.
- [70] CHEN C, HAN M Y, YAO J M, et al. Donnan dialysis-osmotic distillation (DD-OD) hybrid process for selective ammonium recovery driven by waste alkali [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(10): 7015-7024.
- [71] DAI Z N, CHEN C, LI Y F, et al. Hybrid Donnan dialysis-electrodialysis for efficient ammonia recovery from anaerobic digester effluent [J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2023, 15: 100255.
- [72] GEORG S, PUARI A T, HANANTYO M P G, et al. Low-energy ammonium recovery by a combined bioelectrochemical and electrochemical system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454(3): 140196.
- [73] BRILLAS E, SAULEDA R, CASADO J. Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144(7): 2374.
- [74] BOOPATHY R, SEKARAN G. Electrochemical treatment of reverse osmosis concentrate generated by the leather industry using a Cu-graphite electrode [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(20): 9971-9979.
- [75] SHIRKOOHI M G, TYAGI R D, VANROLLEGHEM P A, et al. Artificial intelligence techniques in electrochemical processes for water and wastewater treatment: A review [J]. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2022, 20(2): 1089-1109.
- [76] PIULEAC C G, RODRIGO M A, CAÑIZARES P, et al. Ten steps modeling of electrolysis processes by using neural networks [J]. *Environmental Modelling & Software*, 2010, 25(1): 74-81.

(编辑 王秀玲)