

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.10.004

废水中氮磷资源同步回收技术的研究进展

贺攀阳, 王甜, 陈天星, 张晓民, 马莲净
(西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 含氮、磷的工业和养殖废水排放不当会引发水体富营养化,同时氮、磷也是人类和其他生物生命活动不可缺少的元素,尤其磷矿属于不可再生、不可替代的有限资源。基于可持续发展需要,从废水中同步回收氮和磷是解决氮磷污染和实现资源高效利用的重要途径,也是水处理和资源回收领域的研究热点。详细总结氮磷资源同步回收方法,并对电化学耦合回收技术以及膜分离耦合回收技术进行科学细致的分类,系统阐述各种回收方法的技术原理和优缺点,并指出目前氮磷资源同步回收研究中存在的问题和未来的发展方向。

关键词: 氮磷同步回收; 资源化; 生物法; 物理化学法; 耦合技术

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)10-0025-10

Progress of Simultaneous Recovery Methods for Nitrogen and Phosphorus in Wastewater

HE Pan-yan, WANG Tian, CHEN Tian-xing, ZHANG Xiao-min, MA Lian-jing
(School of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The improper discharge of industrial and aquaculture wastewater containing nitrogen and phosphorus will lead to the eutrophication of water bodies. Nitrogen and phosphorus are indispensable elements for human and other biological life activities. Especially, phosphate ore is a non-renewable and irreplaceable limited resource. Based on the needs of sustainable development, the simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus resources from wastewater is an important way to solve nitrogen and phosphorus pollution and to achieve efficient utilization of resources, which is also a research hotspot in the field of water treatment and resource recovery. In this work, the methods of simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus resources are summarized in detail. The co-recovery technologies such as electrochemical coupling technology and MBR coupling technology, are scientifically and carefully classified, and the technical principles and advantages and disadvantages of various recycling methods are systematically expounded. The existing problems in the current synchronous recovery of nitrogen and phosphorus resources are pointed out, and future development directions are proposed.

Key words: simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus; recycling; biological method; physical chemical method; coupling technology

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2022MD713785); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2024JC-YBQN-0330)
通信作者: 张晓民 E-mail: xmzhang@xauat.edu.cn

氮、磷是地球上生物生存所必需的营养元素,尤其磷矿石作为磷元素最主要的来源,属于一次性矿产资源,我国已将磷矿资源列为2010年后不能满足国民经济发展要求的20种矿物之一^[1]。据估计,目前世界上可供开采的磷矿资源可使用300年左右,而我国现有磷矿储量仅能再使用70年左右^[2]。与此同时,全球各国都面临着含氮、磷元素废水排放引发的水体富营养化问题^[3]。因此,从废水中回收氮、磷资源,既能帮助相关企业解决氮磷废水处理的难题,有效控制水体富营养化,又能缓解磷资源短缺的现状,具有重要的学术研究价值和巨大的社会经济意义^[4]。

目前,国内外开发了多种从废水中回收氮、磷资源的技术。例如,针对氨氮、亚硝酸盐、硝酸盐和有机氮等废水^[5],氮回收方法主要有离子交换吸附法、吹脱法、化学沉淀法、生物电化学法等;针对正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷等废水^[6],回收磷的方法主要有生物法、化学沉淀法、吸附法等^[2,7-8]。然而,许多行业在生产过程中会产生大量同时含有氮、磷元素的废水^[9],近年来,研究人员开发了诸多从废水中同步回收氮磷资源的相关技术,随着可持续发展理念的普及,相较于氮和磷的单独回收,人们逐渐意识到氮、磷同步回收是资源最大化利用的重要手段,但鲜有氮、磷资源同步回收的综述报道。因此,系统总结现有废水氮、磷同步回收的方法,将其分为生物法、物理化学法和多工艺耦合技术,氮、磷同步回收目标物以氨氮和正磷酸盐为主,详细阐述各种废水氮、磷资源同步回收技术的技术原理和劣势,指出目前氮、磷资源同步回收研究中存在的问题,并提出未来的发展方向,以期后续废水中氮、磷资源的同步高效回收和高值化利用提供参考。

1 藻类生物富集法

藻类生物富集法利用藻类细胞体的同化作用,吸收、富集废水中的氮、磷等营养物质以及重金属离子,同时将产生的大量藻类生物作为饲料、肥料或燃料等加以利用,是一种集废水生物处理和资源利用相结合的污水资源化生物处理技术^[10]。

微藻是一类在地球上分布广泛、营养丰富、光合利用度高的单细胞或多细胞生物,常见的微藻种类包括小球藻、硅藻、斜生栅藻等,而氮、磷是微藻生长的必需元素,微藻的快速生长是废水中氮磷元

素高效流向微藻细胞、实现废水氮磷资源回收的基础。吴晓梅等^[11]利用蛋白核小球藻和钝顶螺旋藻净化养猪场沼液,发现蛋白核小球藻对沼液中不同形态氮和总磷具有更好的吸收利用效果,且利用沼液培养的蛋白核小球藻具有较高的营养成分以及稳定的安全性,可作为鱼饲料的安全植物蛋白源。可见,利用藻类生物回收利用废水中的氮磷营养物质不仅能够净化水体,还可以开发具有高附加利用价值的藻类产品,实现废水的资源化利用。值得关注的是,微藻不仅可以将废水作为生长基质,直接利用废水中的氮、磷等营养物质促进生长,降低培养成本,而且可以在对不同来源的氮、磷废水进行生物净化的同时,吸收废水处理过程中产生的 CO_2 ^[12]。在当前我国“双碳”目标和发展循环经济的背景下,微藻处理工艺在废水资源化处理中具有独特的优势。

2 物理化学法

2.1 吸附法

吸附法是将废水中的氮、磷元素转移到吸附剂上,从而实现废水中氮、磷的分离与回收。沸石等天然矿物和各种生物炭材料吸附氮、磷后可直接用作缓释肥料,或使用解吸剂将其中的氮、磷解吸出来再加以回收利用^[13]。Wan等^[14]研究表明,天然斜发沸石对污泥发酵液中氨氮和磷酸盐的回收率分别达到94.06%和98.28%,其作用机理是斜发沸石通过其骨架中的钙离子与水中铵离子发生离子交换,而释放的钙离子进一步与水中的磷酸根反应形成 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 沉淀,最终通过固液分离得到氮、磷回收产物。但是水中氨氮和磷酸根携带的电荷相反,常用吸附剂难以同时有效吸附废水中的氮和磷,因此用于氮、磷同步回收的吸附材料多为改性吸附材料。目前,常用的改性剂主要有铁、镁、稀土等金属盐,主要用以调控吸附材料表面电性并增强对铵阳离子和磷酸根阴离子的同步吸附性能。

铁改性氮磷同步吸附材料利用铁盐或者富含铁的材料对生物炭等常见吸附材料进行改性,以达到同步吸附氮和磷的目的。Zhao等^[15]制备了铁含量较高的赤泥改性油菜秸秆生物炭,结果表明,赤泥改性油菜秸秆生物炭可以有效回收废水中的铵盐和磷酸盐,且吸附氮、磷后的赤泥改性油菜秸秆生物炭具有作为缓释肥料的潜力。

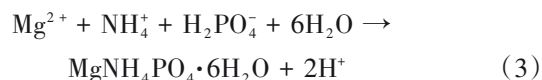
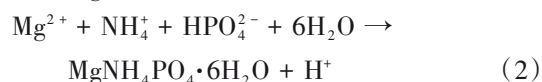
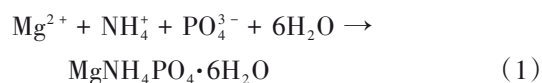
镁改性氮磷同步吸附材料利用镁盐(氧化物/氢氧化物)来改性常见沸石和生物炭等吸附材料。唐鑫磊等^[16]利用氯化镁对松木生物炭进行改性,制备镁改性松木生物炭,并探究其对实际畜禽养殖废水中氮、磷的吸附效果。结果显示,在中性条件下,改性剂浓度为 2 mol/L 时镁改性松木生物炭对氮和磷的吸附效果较好,对氮和磷的理论平衡吸附量分别为 24.70、97.52 mg/g。赵聪等^[17]制备氧化镁改性赤泥复合材料,用以同步回收氮、磷。研究发现,在最优条件下,氧化镁改性赤泥复合材料对氨氮和磷酸盐的回收率分别达到 65% 和 90% 以上。镁盐改性吸附材料通过多种机理的协同作用来实现废水中氮和磷的同步回收,如物理吸附、离子交换、化学沉淀等,其中鸟粪石化学沉淀占主导地位。由此可见,镁盐改性吸附材料是同步回收氮和磷的有效途径,在废水氮、磷资源同步回收领域具有广阔的发展前景。

稀土元素具有独特的物理化学性质,经稀土改性后的材料具备新的优良特性。骆其金等^[18]以其课题组研制的粉煤灰沸石为原料,以镧为改性剂制备镧改性粉煤灰沸石,研究结果表明,在改性浓度为 0.5%、pH=10、时间为 24 h、固液比为 1:5 的条件下获得的改性粉煤灰沸石对氨氮和磷的吸附率均能达到 90% 以上。宋学锋等^[19]以粉煤灰地质聚合物为骨架,经水热转化、LaCl₃负载改性制备自支撑多孔吸附材料 LaCl₃@Zeolite。研究结果显示,LaCl₃@Zeolite 对氨氮和磷的吸附率分别达到 90% 和 100%。上述研究结果表明,经稀土改性后的吸附材料对废水中的氮和磷具有较好的吸附回收效果。

吸附法具有操作便利、可回收性能好、不会产生污泥等优势,无需复杂的处理便可以实现废水中氮、磷的回收和再利用。吸附剂是吸附法的核心所在,因此,制备同时具有阴阳离子吸附能力且吸附容量大、使用寿命长、价格低廉的氮磷同步吸附材料是该领域的研究重点。

2.2 鸟粪石沉淀法

鸟粪石(MgNH₄PO₄·6H₂O, MAP)沉淀法同步回收氮磷只需向氮、磷废水中投加镁盐,当水中 Mg²⁺、NH₄⁺以及 PO₄³⁻离子浓度超过溶解度限值时,就会自发结晶产生 MAP 结晶沉淀,最终通过重力沉降或过滤的方法从废水中分离回收 MAP 晶体,其反应方程式^[20]如下:



鸟粪石结晶过程包括成核阶段和成长阶段,其中成核阶段速度较慢,属于限制性环节^[21]。此外,通过自发结晶形成的鸟粪石颗粒尺寸较小,固液分离较困难。因此有学者提出利用黏土矿物作为载体,负载镁盐/氧化物/氢氧化物后用于鸟粪石结晶法同步回收氮和磷。成雪君等^[22]研究结果表明,在氮磷溶液初始 pH 为 7、反应时间为 2 h 时,载镁天然沸石复合材料对溶液中磷酸盐和氨氮的回收性能最佳,对氮、磷的最大回收量分别达到 48.5 mg/g 和 119.2 mg/g,且氮磷回收机制以形成鸟粪石化学沉淀为主。孙莹等^[23]在镁盐改性凹凸棒土同步回收废水中氮、磷的研究中发现,在废水初始 pH 为 9、镁盐改性凹凸棒土投加量为 0.6 g/L、反应时间为 3 h 的优化条件下,镁盐改性凹凸棒土对氮、磷的固定量分别为 42.6 mg/g 和 69.8 mg/g。通过上述研究可以看出,载体的选择对氮磷同步回收效果具有重要影响。天然沸石具有价格低廉、无毒无害且阳离子交换能力和吸附性能较强的特点,是鸟粪石载体的首要选择^[22]。

MAP 结晶法在氮磷同步回收技术中占据不可替代的地位,是该领域的重点研究方向。回收产物——鸟粪石可以作为氮磷缓释肥料用于农业生产,因此 MAP 沉淀法是一种集生态效益、社会效益和经济效益于一体的方法。目前,鸟粪石沉淀法仍然存在产物 MAP 沉淀较慢、不易分离回收、镁盐沉淀剂成本高、实际废水中氮磷比不稳定导致对某一种元素回收率不足、废水中共存离子及有机物对鸟粪石结晶过程和形成晶体形态及纯度的影响机理尚不清楚等问题。因此,未来应寻找廉价镁源以降低经济成本,深入研究废水中有毒物质、重金属离子等对鸟粪石的作用机理,提高鸟粪石纯度及其作为缓释肥的安全性,进一步扩大 MAP 沉淀法的工业化应用。

2.3 膜分离技术

膜分离技术是指在外界能量或化学位差等的作用下,对溶液中的溶质和溶剂进行分离,从而达

到去除或富集目的的物理分离过程。近年来,膜分离技术被广泛应用于沼液废水处理。沼液虽然含有氮、磷、钾等大量营养元素,但是受目前利用条件与处理技术的限制,大量沼液未得到合理的处理和资源化利用而直接排放到自然环境中造成了一定的污染^[24]。在膜分离技术浓缩沼液过程中,水从膜的一侧渗透至另一侧,而高倍浓缩的氮、磷等营养物质则被膜截留下来形成浓缩液,用作生产液肥。该方法不仅具有占地面积小、操作简单、处理效率高、时间成本低等优点,还能大幅减少沼液体积便于储运和资源化利用^[25]。此外,利用MAP沉淀法处理低浓度氮、磷废水时,膜分离工艺可以作为MAP沉淀法的前处理工艺,对废水中的 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 进行富集浓缩,以提高后续MAP沉淀法的氮、磷回收效率以及回收产物纯度。

基于膜分离工艺的废水养分回收技术具有很高的技术和经济可行性,膜分离技术与其他工艺(如化学沉淀法、生物法等)的组合在废水氮、磷同步回收领域具有广阔的发展空间。膜分离技术可以有效避免水中可能存在的微生物对人体健康造成的潜在危害,降低水体对周围环境及工业生产造成的影响,在城市污水回用中具有良好的应用前景^[26]。膜分离技术本身无需化学药剂和能量投入,但废水中的氮、磷及固体杂质可能会造成膜孔堵塞以及膜污染,在清除膜表面的污染物时必然造成能源的消耗,进而增加运行成本,因而如何在降低膜制造和清洁成本的同时,提高氮、磷等营养物质回收率是未来需要持续关注的问题。

3 多工艺耦合技术

随着水质标准和要求的日趋严格,在实际废水氮、磷回收过程中,某一种方法很难实现氮和磷的同步高效回收。因此,两种或多种具有协同效应的耦合技术应运而生,耦合集成工艺是未来实现废水中氮、磷资源化回收的重要手段。

3.1 膜分离耦合技术

3.1.1 膜分离-生物法耦合技术

膜生物反应器(Membrane Bioreactor, MBR)作为生物活性污泥工艺和膜分离技术的集成系统,具有污泥产量低、出水水质好等优点,在废水处理和资源回收领域具有广阔的应用前景。近年来,国内外出现了多种新型改进MBR工艺,如渗透膜生物反

应器(Osmotic Membrane Bioreactor, OMBR)、厌氧膜生物反应器(Anaerobic Membrane Bioreactor, AnMBR)以及厌氧渗透膜生物反应器(Anaerobic Osmotic Membrane Bioreactor, AnOMBR)等。

OMBR利用可以高度截留营养盐和矿物盐的正渗透膜取代传统MBR中的微孔膜,在生物反应器内富集废水中的 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 以及 PO_4^{3-} 等离子,因此无需投加镁源即可从上清液中直接回收氮和磷,降低能耗和膜污染。与传统MBR工艺相比,OMBR具有膜污染倾向更低、能耗更小等优点。Qiu等^[27]提出通过OMBR从城市污水中直接回收磷的方法,在不添加 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 前提下,废水中90%的营养物质可以通过无定形磷酸钙和MAP沉淀的形式回收。

AnMBR是一种利用膜单元对废水中的有机物进行厌氧生物降解并固液分离的反应器,因其具有膜分离技术和厌氧工艺的组合优势而备受研究人员的青睐。相较于传统的AnMBR,AnOMBR在保留优越的能源生产能力基础上,借助高效截留以及膜污染趋势较小的正渗透膜,改善了出水水质、减轻了膜污染并提高了氮和磷的回收率^[28]。上述研究表明,MBR在废水中氮、磷同步回收领域非常具有吸引力,废水中的营养物质可以在反应器内被浓缩富集且几乎不产生二次污染。

膜分离和生物电化学系统(Bioelectrochemical systems, BES)的集成被认为是回收废水营养物质最有前途的技术之一^[29],膜分离-生物电化学法耦合技术不仅可以利用微生物活性以及BES的产电特性去除废水中的有机物从而在一定程度上减轻膜污染,而且BES的产电特性可以平衡系统的能耗。Hou等^[30]将AnOMBRs与微生物燃料电池耦联,在AnOMBRs中引入一个微生物电化学营养物质回收单元,发现从AnOMBR本体溶液中回收氮和磷的过程,不仅改善了出水水质,而且降低了结垢的可能性和膜污染程度。

目前,膜分离-生物法耦合技术还处于起步阶段,虽具有废水中碳氮磷去除效率高、膜污染得以缓解、能耗低等优点,但还存一些问题值得思考,如体系中的微生物是否会对膜造成二次污染、微生物的稳定性是否可控以及如何控制等。此外,运营成本高、膜污染、膜长期使用稳定性尚不明确等问题是该技术未来大规模应用需要攻克的难关。

3.1.2 膜分离-化学沉淀法耦合技术

鸟粪石沉淀法作为废水中氮、磷资源同步回收的热点技术,在应用过程中由于实际废水氮磷比往往高于鸟粪石生成所需的氮磷比,因而通常无法使氮得到充分回收利用。Pradhan 等^[31]提出了膜分离-化学沉淀法耦合技术,该工艺可以使尿液中的氮和磷在一次运行中同时得到独立回收,同时回收产物也能够得到分别利用。研究结果显示,该工艺可以使氮的回收率达到99%,氮和磷分别以硫酸铵和磷酸钙沉积物形式得到回收,其中硫酸铵作为农业肥料得到利用,磷酸钙沉积物可以作为提取磷的原料,该工艺相较于单一鸟粪石沉淀法实现了尿液中氮、磷的同步高效资源化回收利用。

电渗析是在电场作用下,以电势差为驱动力,利用离子交换膜对料液进行分离和提纯的一种高效、环保的膜分离过程。利用电渗析对废水进行预处理,可为后续沉淀法回收氮和磷提供良好条件。Wang 等^[32]构建了电渗析结合 MAP 反应器和氨汽提的集成工艺对废水中的氮和磷等物质进行回收,首先利用电渗析对废水进行浓缩,之后在鸟粪石反应器中对浓缩废水含有的氮和磷进行同步回收,最终利用氨汽提工艺对废水中过量的铵盐进行回收。实验结果表明,在上述3个运营单元的整合下,废水中的氮和磷以 MAP 形式得到了有效回收,多余的铵盐也被单独回收。

双极膜电渗析(Bipolar Membrane Electrodialysis, BMED)是一种由双极膜、阳离子交换膜和阴离子交换膜按照一定的排列方式组成的电渗析膜分离技术。BMED 作为从废水中回收营养物质的新兴技术,可以将阴阳离子分别转化为酸和碱。膜工艺的耦合技术有时不仅能够提高氮和磷的资源回收率,还可以从废水中回收其他物质。Liu 等^[33]采用 BMED 和化学沉淀法处理化学镀镍废水,最终镍、氮、磷回收率分别达到92.6%、75.5%、94.5%,验证了 BMED 和化学沉淀法组合工艺是回收化学镀镍废水多种资源的有效方法。

3.2 电化学耦合技术

3.2.1 电化学-化学结晶耦合技术

电化学-化学结晶耦合技术是以镁或者镁合金板作为电解池(或原电池)的阳极,取代传统化学沉淀法中直接添加镁盐为镁离子来源,通过阳极的氧化反应获得大量高纯度的镁离子,并为鸟粪石结晶

反应提供合适的环境,以提高反应速率和鸟粪石纯度。

李健等^[34]以镁合金为电解池的阳极板材,通过电化学-鸟粪石结晶耦合技术同步回收养鸡沼液中的氮和磷(见图1)。小试结果表明,当沼液 pH 为 9.0、反应时间为 105 min、电流密度为 20 mA/cm² 时,氮、磷的回收率分别达到 74.5% 和 94.5%;在相同条件下,中试对氮、磷的回收率分别为 72.9%、93.48%。

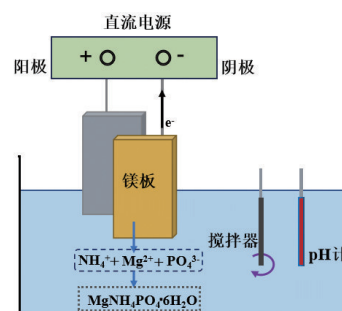


图1 电化学-鸟粪石结晶法耦合技术同步回收养鸡沼液中的氮和磷

Fig.1 Electrochemical-struvite crystallization coupled process for simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from chicken manure biogas slurry

Wu 等^[35]报道了一种采用镁-空气电池系统(见图2),即以镁条和钛板分别作为镁-空气原电池的阳极和阴极,以鸟粪石形态从废水中回收 NH₄⁺ 和 PO₄³⁻,结果表明 Ca²⁺ 的存在会降低鸟粪石的纯度。该系统对实际生活污水厌氧消化上清液中 NH₄⁺ 和 PO₄³⁻ 的回收率分别为 42.5% 和 97%,所得鸟粪石纯度为 95.7%,电能平均输出功率为 2.53 mW,能量密度为 1.05 W/m²。

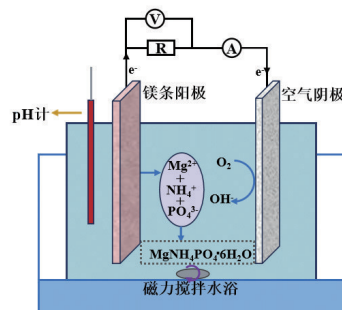


图2 镁-空气电池系统回收废水中氨氮和磷酸盐

Fig.2 Magnesium-air battery system for recovery of ammonium and phosphate from wastewater

相对于传统的 MAP 工艺,电化学-化学结晶耦

合技术具有效率高、产品纯度高优势。Huang等^[36]针对废水中氨氮含量高于磷含量的问题,提出了一种电化学-化学结晶耦合工艺用于回收氮、磷并脱除多余氨氮,其工艺过程如图3所示。

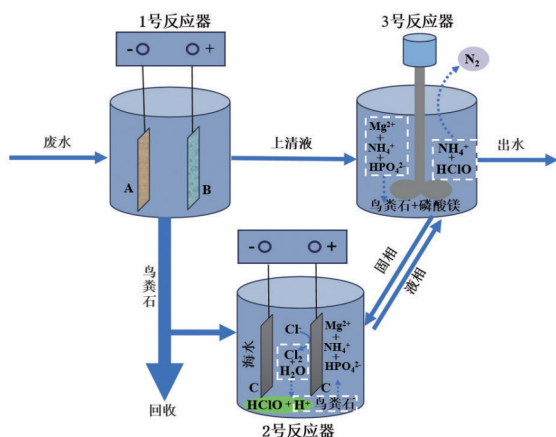


图3 同步回收养猪废水中氮和磷并处理富余氮的实验装置

Fig.3 Experimental setup for simultaneous recovery of nitrogen/phosphorus and excess nitrogen treatment from swine wastewater

首先,废水进入1号反应器,利用镁板作为电解池阳极,通过电化学-鸟粪石结晶耦合以鸟粪石形式回收废水中的氮和磷;随后,将1号反应器中得到的少部分鸟粪石加入2号反应器(电解池),以过滤海水为电解质进行反应,海水中 Cl^- 在阳极氧化得到氯气进一步与水反应得到 HClO 和 H^+ ,鸟粪石在 H^+ 作用下分解为 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 HPO_4^{2-} ;最后,1号反应器中的上清液和2号反应器中的电解产物进入3号反应器,其中 NH_4^+ 与 HClO 通过氧化还原反应生成 N_2 并排出系统,而剩余的 Mg^{2+} 和 HPO_4^{2-} 反应生成鸟粪石和磷酸镁沉淀,返回2号反应器循环使用,最终实现回收废水中所有磷和部分氮,并将多余氨氮转化成氮气排出的目的。30次的循环中试表明,该工艺对养猪废水中磷、氨氮的回收率均稳定在93%左右,在水体富营养化控制和磷资源回收中具有重要的应用价值。

3.2.2 生物电化学-化学结晶耦合技术

生物电化学-化学结晶耦合技术是将BES系统与MAP结晶法相结合同步回收废水中氮、磷的新兴技术,在完成废水处理的同时可以回收包括营养物质、能量和水在内的各种资源。在微生物燃料电池(Microbial fuel cell, MFC)系统中,阴极发生的氧化反应会产生 OH^- ,导致阴极液pH升高,而这一特性

可将磷转化为MAP实现同步氮磷回收和产电。BES同步回收氮磷的原理如图4所示。

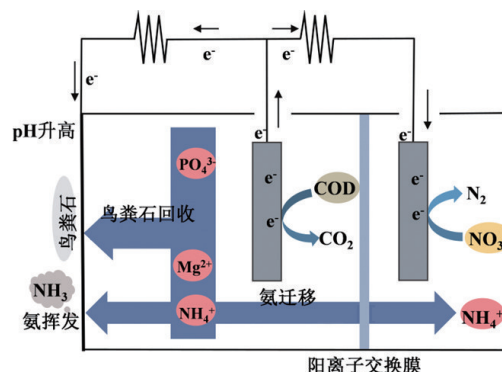


图4 BES同步回收氮磷的原理

Fig.4 Principle of simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus by BES

张吉强等^[37]报道了利用MFC技术通过外加镁源,以鸟粪石结晶形式同步回收氮和磷的同时联产电能,经启动达到稳定运行状态后,废水中的氮、磷以鸟粪石结晶的形式回收,最大回收率分别为87.1%和88.3%,系统的最大输出电压可达到559.2 mV。随着微生物学和化学学科交叉研究的深入,MFC将在废水处理、资源回收和能源可持续发展方面得到更广阔的应用^[38]。

微生物电解池(Microbial electrolytic cell, MEC)利用微生物作为催化剂,在MFC的基础上增加外加电源,以废水中的有机污染物作为MEC的“燃料”,不仅可以处理废水,还能够同时回收能源,实现同步治污和产能目标。Cusick等^[39]提出一种单室微生物电解-鸟粪石沉淀池回收水中氮和磷的方法,该系统中形成鸟粪石的能耗与回收氢气产生的能量相抵消,大幅度降低了鸟粪石回收的操作成本。Ren等^[40]等以污水净化和氮、磷回收为目标,构建了MFC-两级循环电化学反应器耦合系统,并利用MFC净化污水产生的电能驱动反应器回收污水中的氮、磷,其中氨氮和总磷的回收率分别达到17.5%和38.6%。

3.3 未来发展方向

在排放标准不断升级和资源短缺日益加剧的时代背景下,多方法的耦合技术在废水氮磷回收中表现出独特的竞争优势,是未来实现污水中氮、磷资源化回收的发展趋势与有效途径。表1总结了不同氮磷资源回收方法的优缺点、影响因素和未来发展方向。

表1 废水中氮磷资源同步回收方法的优缺点、影响因素和未来发展方向

Tab.1 Advantages, disadvantages, influencing factors and future development direction of the simultaneous recovery methods for nitrogen and phosphorus resource from wastewater

处理方法		优点	缺点	影响因素	发展方向
生物法	藻类生物富集法	操作简单、成本低、不会造成二次污染,环境友好	藻类生物质产率低,能量需求高,藻类回收设施维修成本高	光照、温度、pH、氮磷比以及细菌的共生作用等	①对现有藻类生物进行优化和改良以提高氮、磷利用率,并继续探索新型廉价稳定、氮磷富集效果好的藻类生物; ②开发菌藻共生污水处理系统以及藻类生物与其他方法相结合的组合工艺,提高氮、磷回收率; ③微藻在氮磷比较低实际污水中的生长规律及水质净化机制尚不明确,需要进一步探索; ④关注藻类下游产品的开发,实现废水中氮磷资源到高附加值藻类产品的转变,形成绿色环保的产业链
	吸附法	占地面积小、工艺简单、操作方便	成本较高、吸附剂的吸附容量有限且使用周期短	pH、温度、吸附剂用量等	研发吸附容量大、使用寿命长、价格低廉、环境友好的可再生型吸附材料
物理化学法	MAP结晶法	工艺简单、反应速度快、氮磷回收率较高	镁源投加所需成本较高、产物MAP晶体细小,难以分离回收	pH、温度、反应时间、晶种、有机物等	①探索提高MAP结晶速度和增加晶体粒径的新方法; ②寻找廉价镁源、减少碱源添加,降低氮、磷同步回收成本; ③废水中有毒重金属离子和有机污染物对鸟粪石的纯度及其作为农肥安全性的影响有待进一步研究
	膜分离技术	系统简单、操作方便、运行方便、占地面积小	成本高、能耗高、易出现膜污染	温度、压力、时间等	①废水中的氮、磷及固体杂质可能会造成膜孔堵塞以及膜污染,因此需要研发膜分离技术的预处理工艺,提高氮、磷浓缩液质量并减轻膜污染; ②优化膜材料和结构,提高膜对离子的选择性。在高效富集浓缩 NH_4^+ 以及 PO_4^{3-} 的同时,可以将有毒物质和重金属与营养物质分离,提高回收产物的质量
膜分离耦合法	膜分离-生物法耦合技术	降低膜污染、能源消耗小、可以处理低浓度氮磷废水、出水质量高、氮磷回收效率高、易于实现自动化控制	膜易受到污染、膜的制造清洁成本高、运营成本高	氮磷初始浓度、电流密度、电压、有机物浓度等	①耦合系统的反应器设计复杂,膜污染问题依然存在,未来还需要不断优化反应器构型和膜材料; ②微生物活性及其生长运动对该耦合工艺回收氮、磷的作用机理尚不明确
	膜分离-化学沉淀法耦合技术	产物纯度高、减少药剂添加、效率高	膜污染、技术不够成熟	氮磷初始浓度、温度、反应时间、pH	①寻找新材料,降低膜制造成本并减少膜污染; ②探索最佳工艺条件,提高氮和磷的回收率
电化学耦合法	电化学-化学结晶耦合技术	设备体积小、操作简单、可控性强、无二次污染	能耗高、运行成本高、技术不够成熟	电压、电解时间、电流密度、温度、氮磷比(物质的量之比)等	①深入探索电化学-MAP结晶耦合工艺作用机理; ②开发廉价镁源作为电极材料,降低镁源成本; ③MAP在电化学系统中与污泥之间的分离回收问题仍有待研究
	生物电化学-化学结晶耦合技术	灵活性高、操作方便、回收效率高、回收产物纯度高、节约能源及药剂成本	对环境要求较高,技术不够成熟、发展时间较短、应用少,缺乏实际应用经验	温度、pH、电极材料、电流密度等	①开发廉价的电极材料降低成本; ②进一步研究影响因素,提高氮、磷回收效率; ③氮、磷可能会在反应器同步回收产物MAP、电极上形成沉淀,难以分离回收,应进一步寻找解决方法; ④目前相关研究限于实验室阶段,未来应进行实际工程化应用,获取更多实际应用数据以完善工艺并提高氮和磷的回收率

4 结语

从废水中同步回收氮和磷是解决水体富营养化和缓解磷资源短缺的有效途径,也是水处理和资源回收领域的热点课题。近年来,国内外专家学者研发了包括藻类生物富集、吸附、MAP结晶、膜分离、膜分离耦合以及电化学耦合技术等诸多废水氮

磷资源同步回收技术,取得了丰硕的研究成果,未来建议从以下几个方面开展研究:

① 鸟粪石结晶在氮磷同步回收技术中占据不可替代的地位,是该领域的重点研究方向,但需要克服镁源价格昂贵、产物回收难度大、易受共存离子和有机质的影响等问题,应进一步改进鸟粪石

结晶工艺。

② 实际废水中普遍存在氮、磷浓度较高的情况,现有大部分氮磷同步回收方法在处理氮磷废水后会残留部分氨氮。针对这一问题,可以结合氨/空气汽提、膜电容去离子等技术对残余氨氮进行后续处理,进一步完善废水中氮磷同步回收体系,提高出水质量,最大程度地实现氮、磷的资源化。

③ 在研究氮磷同步回收技术的同时需要考
虑氮磷回收产物的利用途径以及回收利用过程中可能存在的环境风险等问题。目前,废水中氮磷同步回收产物的利用途径比较单一,未来仍需开拓回收产物的利用途径。

④ 单一技术较难实现氮、磷资源的同步高效回收,随着技术更新,多种方法的集成工艺在废水氮磷同步回收领域具有光明的前景,以电化学、膜分离为基础的多技术耦合工艺是该领域需要重点关注的方向。

参考文献:

- [1] 柳正. 我国磷矿资源的开发利用现状及发展战略[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(1): 21-23.
LIU Zheng. Present exploitation situation of China phosphate resources and its development [J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2006 (1): 21-23 (in Chinese).
- [2] 柳后起, 朱勇坤. 污水磷资源回收[J]. 资源节约与环保, 2022(8): 92-95.
LIU Houqi, ZHU Yongkun. Recovery of phosphorus resources in sewage [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2022(8): 92-95 (in Chinese).
- [3] 刘有华, 王思婷, 杨乔乔, 等. 国内外水体富营养化现状及聚磷菌研究进展[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(9): 26-35.
LIU Youhua, WANG Siting, YANG Qiaoqiao, *et al.* Current situation of eutrophication of water body at home and abroad and research progress of phosphate accumulating bacteria [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2021, 49(9): 26-35 (in Chinese).
- [4] ZHOU K X, BARJENBRUCH M, KABBE C, *et al.* Phosphorus recovery from municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 52: 151-159.
- [5] 同亚茹. 去除工业废水中氮含量方法的探讨[J]. 轻工科技, 2014, 30(8): 101-102.
- TONG Yaru. Discussion on the method of removing nitrogen content in industrial wastewater [J]. Light Industry Science and Technology, 2014, 30(8): 101-102 (in Chinese).
- [6] 崔婉莹, 艾恒雨, 张世豪, 等. 改性吸附剂去除废水中磷的应用研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(10): 4210-4226.
CUI Wanying, AI Hengyu, ZHANG Shihao, *et al.* Research status on application of modified adsorbents in phosphorus removal from wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39 (10): 4210-4226 (in Chinese).
- [7] 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 and Biotechnology, 2020, 36: 144.
- [8] HASAN M N, ALTAF M M, KHAN N A, *et al.* Recent technologies for nutrient removal and recovery from wastewaters: a review [J]. Chemosphere, 2021, 277: 130328.
- [9] SHI S L, TONG B X, WANG X F, *et al.* Recovery of nitrogen and phosphorus from livestock slurry with treatment technologies: a Meta-analysis [J]. Waste Management, 2022, 144: 313-323.
- [10] 严国安, 谭智群. 藻类净化污水的研究及其进展[J]. 环境科学进展, 1995(3): 45-54.
YAN Guo'an, TAN Zhiqun. Research progress on algae used in sewage purification [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 1995 (3): 45-54 (in Chinese).
- [11] 吴晓梅, 叶美锋, 吴飞龙, 等. 两种微藻对规模化养猪场沼液的净化效果[J]. 中国沼气, 2022, 40(5): 30-37.
WU Xiaomei, YE Meifeng, WU Feilong, *et al.* Study on purification efficiency of two kinds microalgae for biogas slurry from large-scale pig farms [J]. China Biogas, 2022, 40(5): 30-37 (in Chinese).
- [12] 项磊, 杨黎彬, 陈家斌, 等. 碳中和背景下微藻技术对PPCPs的污染控制[J]. 净水技术, 2021, 40(11): 6-15, 27.
XIANG Lei, YANG Libin, CHEN Jiabin, *et al.* Pollution control of PPCPs by microalgae technology in the context of carbon neutrality [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(11): 6-15, 27 (in Chinese).
- [13] 薛绍秀, 何兵兵, 胡宏. 废水中磷回收技术的研究进

- 展[J]. 磷肥与复肥, 2017, 32(5): 34-38.
- XUE Shaoxiu, HE Bingbing, HU Hong. Research progress of techniques for phosphorus recovery from wastewater [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2017, 32(5): 34-38 (in Chinese).
- [14] WAN C L, DING S, ZHANG C, *et al.* Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: mechanism and application [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 180: 1-12.
- [15] ZHAO Z P, WANG B, FENG Q W, *et al.* Recovery of nitrogen and phosphorus in wastewater by red mud-modified biochar and its potential application [J]. Science of the Total Environment, 2022, 860: 160289.
- [16] 唐鑫磊, 邢涛, 夏金雨, 等. 镁改性生物炭吸附水和畜禽养殖废水中氮磷的研究[J]. 工业水处理, 2023, 43(9): 144-152.
- TANG Xinlei, XING Tao, XIA Jinyu, *et al.* Adsorption of nitrogen and phosphorus in water and livestock and poultry wastewater by magnesium-modified biochar [J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(9): 144-152 (in Chinese).
- [17] 赵聪, 彭道平, 李芹, 等. MgO 改性赤泥复合材料对废水中氮磷的同步回收[J]. 中国环境科学, 2022, 42(1): 135-145.
- ZHAO Cong, PENG Daoping, LI Qin, *et al.* Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus in wastewater by MgO modified red mud composite material [J]. China Environmental Science, 2022, 42(1): 135-145 (in Chinese).
- [18] 骆其金, 谌建宇, 庞志华, 等. 同步脱氮除磷吸附剂的制备工艺及性能表征[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(7): 112-116.
- LUO Qijin, CHEN Jianyu, PANG Zhihua, *et al.* Preparation of adsorbent of simultaneous removal of ammonium and phosphate and its characterization [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(7): 112-116 (in Chinese).
- [19] 宋学锋, 丁浩. LaCl_3 @Zeolite 自支撑多孔吸附材料的制备及其同步脱氮除磷效果[J]. 材料导报, 2022, 36(14): 109-115.
- SONG Xuefeng, DING Hao. Preparation of LaCl_3 @Zeolite self-supporting porous adsorption materials and their effects of simultaneous nitrogen and phosphorus removal [J]. Materials Reports, 2022, 36(14): 109-115 (in Chinese).
- [20] 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 Xiaoyun, CAI Wanling, FU Yuying, *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 (in Chinese).
- [21] 李金页, 郑平. 鸟粪石沉淀法在废水除磷脱氮中的应用[J]. 中国沼气, 2004(1): 7-10.
- LI Jinye, ZHENG Ping. Applications of struvite precipitation in removal of phosphorus and nitrogen from wastewater [J]. China Biogas, 2004(1): 7-10 (in Chinese).
- [22] 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 Xuejun, WANG Xuejiang, WANG Hao, *et al.* Simultaneous recovery of nutrients from wastewater by mesoporous MgO-loaded natural zeolite [J]. Environmental Science, 2017, 38(12): 5139-5145 (in Chinese).
- [23] 孙莹, 张荣斌, 王学江, 等. 镁盐改性凹凸棒土对污水中氮磷的回收[J]. 水处理技术, 2020, 46(3): 16-21, 26.
- SUN Ying, ZHANG Rongbin, WANG Xuejiang, *et al.* Recovery of nitrogen and phosphorus in sewage by magnesium-modified attapulgite [J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(3): 16-21, 26 (in Chinese).
- [24] 宋成芳, 单胜道, 张妙仙, 等. 畜禽养殖废弃物沼液的膜过滤浓缩试验研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(3): 84-86.
- SONG Chengfang, SHAN Shengdao, ZHANG Miaoxian, *et al.* Study on concentration of biogas slurry from livestock and poultry wastes using membrane technology [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(3): 84-86 (in Chinese).
- [25] 尹福斌, 詹源航, 岳彩德, 等. 膜分离技术在大型养殖场沼液处理中的应用与展望[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(11): 2335-2341.
- YIN Fubin, ZHAN Yuanhang, YUE Caide, *et al.* Research progress on membrane technology for treatment of husbandry biogas slurry and wastewater [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(11): 2335-2341 (in Chinese).
- [26] 张雅君, 李卓. 膜分离技术在污水处理及再生回用中

- 的应用[J]. 北京建筑工程学院学报, 2004, 20(3): 8-10, 7.
- ZHANG Yajun, LI Zhuo. Application of membrane technology in wastewater treatment and reclamation[J]. Journal of Beijing Institute of Civil Engineering and Architecture, 2004, 20(3): 8-10, 7 (in Chinese).
- [27] QIU G L, TING Y P. Direct phosphorus recovery from municipal wastewater via osmotic membrane bioreactor (OMBR) for wastewater treatment [J]. Bioresource Technology, 2014, 170: 221-229.
- [28] 胡涛战, 王新华, 王臣, 等. 厌氧渗透膜生物反应器的膜污染行为研究[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(10): 37-42.
- HU Taozhan, WANG Xinhua, WANG Chen, *et al.* Study on fouling behaviors of forward osmosis membranes in anaerobic osmotic membrane bioreactors [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2019, 38(10): 37-42 (in Chinese).
- [29] YAN T, YE Y Y, MA H M, *et al.* A critical review on membrane hybrid system for nutrient recovery from wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 143-156.
- [30] HOU D X, LU L, SUN D Y, *et al.* Microbial electrochemical nutrient recovery in anaerobic osmotic membrane bioreactors [J]. Water Research, 2017, 114: 181-188.
- [31] PRADHAN S K, MIKOLA A, HEINONEN-TANSKI H, *et al.* Recovery of nitrogen and phosphorus from human urine using membrane and precipitation process [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 247: 596-602.
- [32] WANG X L, ZHANG X, WANG Y M, *et al.* Simultaneous recovery of ammonium and phosphorus via the integration of electrodialysis with struvite reactor[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 490: 65-71.
- [33] LIU Y X, WU X Y, WU X Y, *et al.* Recovery of nickel, phosphorus and nitrogen from electroless nickel-plating wastewater using bipolar membrane electrodialysis [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 382: 135326.
- [34] 李健, 宋繁永, 徐晓鸣, 等. 电化学MAP工艺对鸡粪沼液中氮磷回收的试验[J]. 净水技术, 2023, 42(11): 82-90, 158.
- LI Jian, SONG Fanyong, XU Xiaoming, *et al.* Experiment of electrochemical MAP process for nitrogen and phosphorus Recovery in chicken manure biogas fluid [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(11): 82-90, 158 (in Chinese).
- [35] WU X Y, XIE R R, DING J G, *et al.* Recovery of phosphate and ammonium nitrogen as struvite from aqueous solutions using a magnesium-air cell system [J]. Science of the Total Environment, 2022, 819: 152006.
- [36] HUANG H M, ZHANG P, ZHANG Z, *et al.* Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 127: 302-310.
- [37] 张吉强, 王鹏, 李甲亮, 等. 微生物燃料电池同步回收污水中氮磷与产电研究[J]. 能源与环境, 2016(6): 7-8, 11.
- ZHANG Jiqiang, WANG Peng, LI Jialiang, *et al.* Study on simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus in sewage and power generation by microbial fuel cell [J]. Energy and Environment, 2016(6): 7-8, 11 (in Chinese).
- [38] 张文莉, 李杰. 微生物燃料电池在废水处理中的应用研究[J]. 绿色科技, 2020(4): 11-13.
- ZHANG Wenli, LI Jie. Application of microbial fuel cell in wastewater treatment [J]. Journal of Green Science and Technology, 2020(4): 11-13 (in Chinese).
- [39] CUSICK R D, LOGAN B E. Phosphate recovery as struvite within a single chamber microbial electrolysis cell[J]. Bioresource Technology, 2012, 107: 110-115.
- [40] REN S T, LI M C, SUN J Y, *et al.* A novel electrochemical reactor for nitrogen and phosphorus recovery from domestic wastewater [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2017, 11: 17.

作者简介: 贺攀阳(1993-), 男, 陕西宝鸡人, 博士, 副教授, 主要从事固体废弃物资源化利用和环境功能材料的相关研究工作。

E-mail: hepangyang@xauat.edu.cn

收稿日期: 2023-12-01

修回日期: 2023-12-18

(编辑: 丁彩娟)