

(生物) 电化学膜吸收法回收污水氨氮研究进展

邓睿锋 (同济大学环境科学与工程学院, 上海 200082)

摘要: 氨氮是威胁水生态安全的重要因素, 也是生产氮肥的关键原料, 因此从污水中回收氨氮资源是符合可持续发展理念。本文介绍了 (生物) 电化学膜吸收法回收污水氨氮的机理, 并展望了其发展和应用前景。未来开发疏水性好、透气性好、电导率高的疏水微孔膜电极组件降低运行成本、减少膜污染, 推动 (生物) 电化学膜吸收法在污水氨氮回收领域的应用。

关键词: 污水处理; 氨氮回收; (生物) 电化学; 膜电极

过量的氨氮进入水体将会导致水体富营养化、水体黑臭等现象, 对水生态环境、渔业、饮用水安全等造成重大的危害。另一方面, 氨氮又是氮肥生产的关键原料, 对保障粮食生产安全具有重大意义^[1]。工业上的哈伯-博世合成氨工艺为了满足氮肥的生产消耗了大量的能源, 该工艺每年的能源消耗量约占全球总能耗的 2%^[2]。氨氮的工业合成及污水中氨氮的脱除都是高能耗和高碳排放过程, 这二者之间的矛盾使得回收污水氨氮资源成为了符合可持续发展理论的处理方法。随着 (生物) 电化学技术研究的深入, 已经有了许多关于结合膜吸收技术的电化学系统或生物电化学系统回收污水氨氮的研究^[3-4]。

1 (生物) 电化学法结合膜吸收回收污水氮资源的原理

通过电化学方法进行氮回收的原理主要是利用电解池阴极产碱和预浓缩氨氮的作用。在外加电源的作用下, NH_4^+ 离子通过阳离子交换膜 (CEM) 到达阴极室进行预浓缩, 阳极发生氧化反应产生酸和氧气, 阴极发生还原反应产生碱, 导致阴极液 pH 升高, 较高的碱度将 NH_4^+ 离子转回为挥发性的游离氨, 游离氨最终能通过汽提等方式从阴极室得到回收。如图 1 所示。

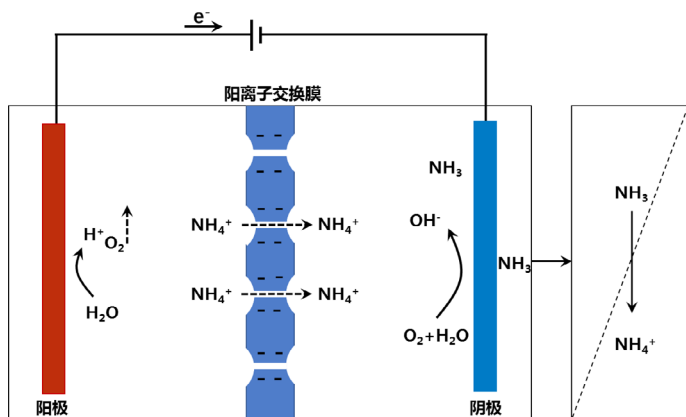
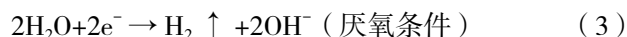


图 1 电化学回收氨氮机理示意图

阳极反应:



阴极反应:

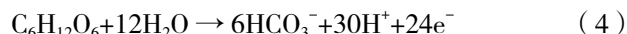


在广泛用太阳能、风能、潮汐能等清洁能源发电, 用电化学的方法产酸碱代替投加药剂, 在总成本上具有一定的优势。Luther 等^[5]根据电解池原理提出了一种双室电解池耦合吹脱吸收装置来回收人类尿液中的氮, 避免了传统氨吹脱法碱的消耗。William A. Tarpeh 等^[6]利用三室电解池结构, 构建了电化学膜吸收回收氨氮的系统, 在批次实验中能从真实尿液中获得高达 93% 的氨回收率。电化学法与膜吸收法进一步结合是将电极 (阴极) 贴合到膜上, 使疏水微孔膜与电极间的距离最小化, 从而减少 OH^- 和游离氨向阴极液主体中扩散, 进一步增加 NH_4^+ 向游离氨的转化并促进膜吸收过程^[7]。Hou 等人^[8]开发了以疏水性的 PP 膜为支撑层的膜电极, 亲水性薄膜镍层通过电镀的方式置于 PP 层顶部, 通电后膜电极表面的 pH 值由于水的分解而增加, 实现了自发的 NH_3 的产生和分离。膜电极的 NH_4^+N 回收率提高了 40%, 为 $36.2 \pm 1.2 \text{ gNm}^{-2}\text{d}^{-1}$, 电流密度相比于传统分隔电极和疏水膜的形式高出 11%, 此外, 电极表面的 NH_3 回收防止了 OH^- 和 NH_3 的积累, 因此能降低电极附近的过电位。除了氨氮回收外, 在膜电极上施加的负电势能产生排斥作用, 能排斥大部分有机物从而减少膜污染^[9]。

2 生物电化学法与膜吸收结合回收污水氨氮资源

生物电化学系统 (BES) 是一种能利用电活性微生物转化可降解有机物中储存的化学能的新型装置, 电化学活化细菌 (EAB) 在系统的阳极可以氧化废水中的有机物, 产生的电子通过外电路到达阴极^[10]。通常, BES 由阳极室和阴极室组成, 使用阳离子交换膜将两个室分开。在阳极室中, 有机物被电活性微生物被氧化, 以葡萄糖降解为例来说明系统中的阳极反应, 公式 (4)。此时, 阳极作为电子受体, 发生氧还原反应或析氢反应产生 OH^- , 据报道, 位于阴极的 pH 值可能高达 12^[11]。

阳极反应:



生物电化学系统可以在回收氨氮的同时回收存储在有机物中的能量^[12]。P Zamora 等^[13]将生物电化学系

统与膜吸收技术结合回收尿液中的营养物质,在平均电流密度为 $1.7 \pm 0.2 \text{ A/m}^2$ 的情况下,总氮氮的回收率为 $31 \pm 59\%$,所需能耗约为 $2.4 \pm 0.3 \text{ kWh/kg-N}$,低于之前提到的电化学回收技术。张志强等^[14]开发了一种五室生物电化学膜吸收氨系统,利用系统自产的酸碱实现废水中氨的回收,氨最终在自产酸溶液中以硫酸铵的形式回收,氨的去除率和回收率分别高达 $97.3 \pm 0.5\%$ 和 $68.1 \pm 3.4\%$,该系统用于氨回收的能耗为 2.91 kWh/kg-N 。虽然利用生物电化学系统进行氨氮回收具有能耗低,能量自给自足和分解有机物等优点,但是仍存在处理效率低、效果较差等问题,反应条件不易控制和难以放大研究也是其一直未能被推广应用的原因。

3 展望与挑战

针对氨氮废水的处理理念逐渐由去除转变为回收氨,将污水氨氮“变废为宝”符合污水资源化利用的国家战略。(生物)电化学的阴极产 OH^- 可以提升料液侧 pH,阳极产 H^+ 可以用作吸收剂,在污水氨氮回收方面极具应用价值。但在(生物)电化学回收氨氮的研究中,大量 H^+ 会从阳极室扩散渗透至脱盐室,进而又渗透至阴极室发生中和反应,降低了酸碱产生和利用的效率,造成了一定的能源浪费。更重要的是,将(生物)电化学氨氮回收技术扩大到工业水平以处理大量废水需要更多的研究,探讨如何从实验室环境转移到工厂规模的方案。

将电极与膜组合是一个极具有前景的方向,在降低氨氮在溶液主体中传质阻力的同时,还能利用阴极电负性电排斥带负电污染物,有效增强膜的抗污染性。但是膜电极用于氨氮回收受多种因素的影响,包括膜渗透性、材料电导率以及膜的延展性等。膜的渗透性是至关重要的,但是关于膜电极的渗透性研究几乎没有,膜电极的电导率也很关键^[15]。随着导电聚合物膜的开发,包括含有碳纳米管(CNTs)、石墨烯或炭黑的聚合物膜,虽然性能得到改善,但导电率仍然很低。开发出更高效,低成本的膜电极制作工艺,以适应氨氮废水不断增长的复杂需求。

参考文献:

- [1]A. Sutton Mark, M. Howard Clare, R. Kanter David, et al. The nitrogen decade: mobilizing global action on nitrogen to 2030 and beyond [J]. One Earth,2021,4(1).
- [2]Nancharaiyah Y. V., Mohan S. V., Lens P. N. L. Recent advances in nutrient removal and recovery in biological and bioelectrochemical systems [J]. Bioresource Technol,2016(15):173-185.
- [3]Arredondo M. R., Kuntke P., Jeremiasse A. W., et al. Bioelectrochemical systems for nitrogen removal and recovery from wastewater [J]. Environ Sci-Wat Res,2015,1(1):22-33.
- [4]Kelly P. T., He Z. Nutrients removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review [J]. Bioresource Technol,2014(53):351-360.
- [5]Luther A. K., Desloover J., Fennell D. E., et al. Electrochemically driven extraction and recovery of ammonia from human urine [J]. Water Res,2015(87):367-377.
- [6]Tarpeh W. A., Barazesh J. M., Cath T. Y., et al. Electrochemical Stripping to Recover Nitrogen from Source-Separated Urine [J]. Environ Sci Technol,2018,52(3):1453.
- [7]Hou D. X., Jassby D., Nerenberg R., et al. Hydrophobic Gas Transfer Membranes for Wastewater Treatment and Resource Recovery [J]. Environ Sci Technol,2019,53(20):116.
- [8]Hou D. X., Iddya A., Chen X., et al. Nickel-Based Membrane Electrodes Enable High-Rate Electrochemical Ammonia Recovery [J]. Environ Sci Technol,2018,52(15):89.
- [9]Huang Z., Gong A., Hou D. X., et al. A conductive wood membrane anode improves effluent quality of microbial fuel cells [J]. Environ Sci-Wat Res,2017,3(5):940.
- [10]Logan B. E., Call D., Cheng S., et al. Microbial Electrolysis Cells for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter [J]. Environ Sci Technol,2008,42(23):86.
- [11]Rozendal R. A., Leone E., Keller J., et al. Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system [J]. Electrochem Commun,2009,11(9):175.
- [12]Yang Y. L., Li X. J., Yang X. L., et al. Enhanced nitrogen removal by membrane-aerated nitrification-anammox in a bioelectrochemical system [J]. Bioresource Technol,2017(23):22-29.
- [13]Zamora P., Georgieva T., Ter Heijne A., et al. Ammonia recovery from urine in a scaled-up Microbial Electrolysis Cell [J]. J Power Sources,2017(35):491.
- [14]Zhiqiang Zhang, Zuobin Wang, Jiao Zhang, et al. Ammonia recovery from wastewater using a bioelectrochemical membrane-absorbed ammonia system with autigenic acid and base [J]. Journal of Cleaner Production,2021(2):296.
- [15]Jiang W. L., Xia X., Han J. L., et al. Graphene Modified Electro-Fenton Catalytic Membrane for in Situ Degradation of Antibiotic Florfenicol [J]. Environ Sci Technol,2018,52(17):72-82.