

正渗透/膜蒸馏组合工艺回收尿液废水中营养物质

刘梦^{1,2}, 黄拓^{1,2}, 李继云¹, 汪诚文¹

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 清华大学深圳研究生院, 广东 深圳 518055)

摘要: 利用正渗透/膜蒸馏组合工艺处理源分离尿液,以 1 mol/L 的 NaCl 为汲取液,连续运行 48 h,通过比较运行过程中的膜通量和物质截留率等参数来评价组合工艺的处理效果。结果表明:通过调节正渗透侧和膜蒸馏侧的参数可以实现两侧水传递速率的匹配,进而实现系统的平稳运行。正渗透/膜蒸馏装置在处理源分离尿液的过程中,对尿液中氨氮、磷酸盐和 TOC 的截留率均值都在 90% 以上。源分离尿液中氨氮、磷酸盐和 TOC 的浓度分别为 (783 ± 16) 、 (79.91 ± 3) 、 (208.14 ± 33) mg/L,而在产水中未检出磷酸盐,氨氮浓度为 46.2 mg/L,TOC 浓度为 7.38 mg/L。物料守恒分析表明,氨氮和 TOC 会在汲取液和馏出液中积累,提升正渗透膜的性能是得到高品质产水的关键。

关键词: 正渗透; 膜蒸馏; 源分离尿液; 膜通量; 截留率

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0020-05

Recovery of Nutrients from Urine Wastewater by Combination of Forward Osmosis and Membrane Distillation

LIU Meng^{1,2}, HUANG Tuo^{1,2}, LI Ji-yun¹, WANG Cheng-wen¹

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: A combined forward osmosis and membrane distillation process was used to treat source-separated urine. A continuous 48 h operation of the combined system was conducted and 1 mol/L sodium chloride was used as draw solution in forward osmosis module. The treatment efficiency of the process was discussed by analysis of system operating parameters such as membrane flux and material retention rate. The results showed that, by adjusting the operating parameters of the forward osmosis and membrane distillation, the water transfer rate of the two sides could be matched, which guaranteed the smooth operation of the system. The rejection rates of ammonia nitrogen, phosphate and TOC were above 90%. The average ammonia nitrogen, phosphate and TOC concentrations in the source-separated urine were (783 ± 16) mg/L, (79.91 ± 3) mg/L and (208.14 ± 33) mg/L, respectively. The concentrations of ammonia nitrogen and TOC in distillate were 46.2 mg/L and 7.38 mg/L respectively. No phosphate was detected in distillate water. Besides, the analysis of material conservation showed that ammonia nitrogen and total organic carbon accumulated in draw solution and distillate solution. So improving the performance of FO membrane was the key to get high quality water.

Key words: forward osmosis; membrane distillation; source-separated urine; membrane

flux; rejection rate

源分离排水系统是一种新型的排水管理模式,其能够实现资源物质的闭合循环,正逐步引起人们的重视^[1]。根据水质的特点,可以将生活污水从源头上分为黑水(粪便污水和尿液废水)、褐水(粪便污水)、黄水(尿液废水)和灰水(盥洗、洗浴废水等)。尿液废水中含有大量的氮和磷,城市生活污水中 80% 的氮和 50% 的磷来源于尿液废水^[2]。通过特定的技术将尿液废水中的营养元素进行回收,不仅可以降低排放到水体中的氮、磷负荷,还可以实现氮、磷、钾的资源化利用。因此,尿液废水的资源化技术成为源分离排水模式的一个研究热点,常用的技术有吸附^[3]、结晶^[4,5]等物化方法,生物硝化^[6]、藻类培养^[7]等生物方法,以及冷冻^[8]、膜技术^[9,10]等物理方法。

近年来新兴的正渗透技术、膜蒸馏技术等逐渐被应用于污水处理行业。正渗透技术(FO)是利用溶液两侧渗透压差异使水自发地从渗透压低的一侧(原料液侧)透过膜进入到渗透压高的一侧(汲取液侧),其对于溶液中的盐和大部分污染物有良好的截留效果,相对反渗透技术而言其抗污染能力强。膜蒸馏(MD)是以温度为驱动力的一种膜分离技术,它采用疏水性微孔膜作为膜材料,只有经过加热形成的气体才可以透过膜进入另一侧。MD 对于溶液中的非挥发组分具有良好的分离效果,利用 MD 处理盐溶液可以很好地实现溶液中盐与水的分离。

已有学者将这两种技术单独或组合来处理源分离尿液。Zhang 等对比了正渗透技术处理模拟尿液、新鲜尿液及腐熟尿液的效果,但并未考虑汲取液回收的问题^[11]。Tun 等通过膜蒸馏脱除模拟尿液中的水分来实现氮的富集和回收,通过运行参数的优化减少了氨氮向馏出液的转移,但并未考虑馏出液的回用和再生^[12]。两种工艺的组合可以实现较高的物质截留率,并使汲取液回收利用。Liu 等^[13]利用 FO/MD 技术处理新鲜尿液,经 8 h 的处理后对 TOC、TN 和氨氮的截留率均达到了 98% 以上,并获得高品质产水。虽然这些技术在一定程度上实现了尿液废水的资源化处理,但仍存在较大的局限,如源分离系统收集到的多是腐熟尿液、氨氮浓度较高等。针对这些问题,笔者首次运用 FO/MD 组合工艺对腐熟尿液进行资源化处理,优化了系统的运行参数,

并对系统进行了物料衡算。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

FO 侧使用的膜组件为 HTI 公司的 TFC 平板膜,膜的活性层朝向原料液侧,平板膜有效面积为 0.01 m^2 ;MD 侧使用的膜组件为德国 Membrana 公司的 PP 中空纤维膜,膜组件由实验室自制而成,有效膜面积为 0.02 m^2 。试验中所用原料液为调节 pH 值至 6、稀释 10 倍的腐熟尿液(氨化后),汲取液为 1 mol/L 的 NaCl 溶液,馏出液为去离子水,取用体积分别为 0.5、1、0.7 L。

1.2 试验装置和运行条件

FO/MD 装置如图 1 所示。系统左侧为 FO 侧,右侧为 MD 侧。FO 侧汲取液和 MD 侧馏出液在进入各自膜区之前均经过恒温槽冷却,温度设定为 20°C ;MD 热侧料液进入膜区前由水浴锅加热,温度设定为 50°C 。原料液侧和馏出液侧通过电子天平记录质量,并分别与电脑相连,每隔 1 min 记录一次数据,用以计算各自膜通量。每天试验开始时取 0.5 L 原料液,连续运行 8 h,运行结束时将浓缩的原料液收集起来,连续运行 6 d,共计运行 48 h。

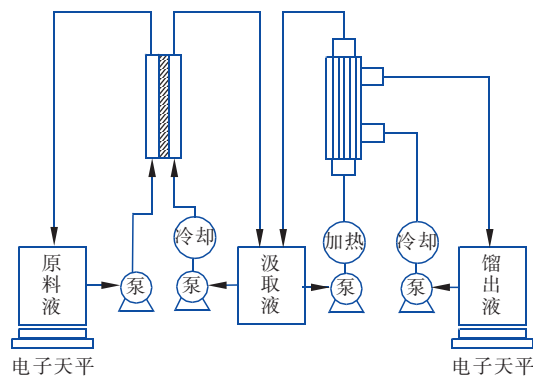


图 1 FO/MD 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of FO/MD process

1.3 水质指标检测方法

试验中所涉及的指标包括 pH 值、电导率、氨氮、磷酸盐和 TOC,分别采用 pH 计、电导率仪、哈纳试剂法、钼酸铵分光光度法和燃烧氧化-非分散红外吸收法测定。

1.4 参数计算方法

膜通量的计算公式如下:

$$J = \frac{m}{\rho s t} \quad (1)$$

式中 J ——膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

m ——原料液减少的质量, kg

ρ ——跨膜液体的密度, kg/L

s ——有效膜面积, m^2

t ——运行时间, h

水传递速率按下式计算:

$$v = J \times s \quad (2)$$

式中 v ——水传递速率, L/h

通量恢复程度(r)按下式计算:

$$r = \frac{J_n}{J_1} \quad (3)$$

式中 J_n ——第 n 天的膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

J_1 ——第 1 天的膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

截留率(R)计算公式如下:

$$R = \frac{C_{f,t} V_{f,t}}{C_{f,0} V_{f,0}} \times 100\% \quad (4)$$

式中 $C_{f,t}$ ——原料液最终浓度, mg/L

$V_{f,t}$ ——原料液最终体积, L

$C_{f,0}$ ——原料液初始浓度, mg/L

$V_{f,0}$ ——原料液初始体积, L

2 结果与讨论

2.1 膜通量的变化

FO 侧和 MD 侧的膜通量和水传递速率变化如图 2 所示。在每天连续运行的 8 h 内 FO 侧膜通量呈逐渐下降的趋势,最高约为 $4.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,最低仅为 $2.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而 MD 侧膜通量则保持在约 $2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在系统运行的 6 d 中,每天更新原料液后,FO 侧的膜通量几乎可以恢复到与第 1 天相同的水平,并未出现明显的下降。

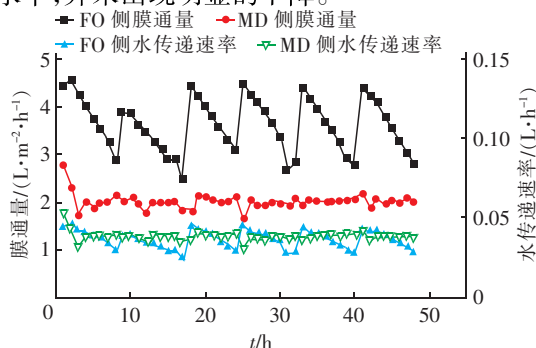


图 2 FO、MD 两侧膜通量和水传递速率

Fig. 2 Membrane flux and water transfer rate of FO and MD

在每天的运行过程中,FO 侧膜通量出现下降是因为原料液经浓缩后浓度升高,而汲取液侧浓度在 MD 的作用下基本保持不变,但渗透压差有所下降,驱动力逐渐减小。FO 侧在运行的 6 d 中,膜通量可以恢复至最初水平,表明 FO 并没有出现膜污染现象。此外,在系统运行的 48 h 内,FO 和 MD 侧的水传递速率基本可以维持平衡,即 FO/MD 系统可以实现长时间的稳定运行。

2.2 FO 对尿液中物质的截留效果

FO 对尿液中氨氮、磷酸盐、TOC 的截留效果如图 3 和表 1 所示。

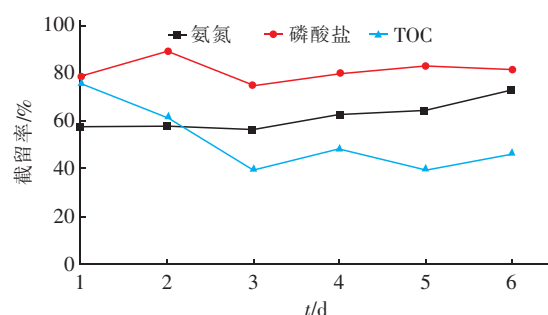


图 3 FO 对尿液中物质的截留

Fig. 3 Rejection rate of substances in urine by FO

表 1 FO 阶段原料液和浓缩液中三种物质的含量

Tab. 1 Contents of three substances in feed and draw solutions

时间/ d	氨氮/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		磷酸盐/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		TOC/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	原料液	浓缩液	原料液	浓缩液	原料液	浓缩液
1	769	1 134	81.5	164.1	237.4	458.2
2	779	1 060	74.1	154.3	224.3	321.3
3	762	1 026	81.5	145.7	238.4	225.3
4	794	1 222	80.8	158.0	210.6	246.8
5	804	1 208	79.6	153.1	183.5	170.5
6	792	1 370	82.1	158.0	154.4	167.7

结合图 3 和表 1 可以发现,FO 对氨氮的截留效果一般,截留率只有 60% ~ 70%,黄水原料液中氨氮平均浓度约为 $780 \text{ mg}/\text{L}$,而浓缩液中仅为 $1 170 \text{ mg}/\text{L}$,并且在后 3 d 的运行中,随着 FO 中原料液向汲取液的转移,浓缩液中氨氮浓度略有升高。FO 对磷酸盐的截留效果较好,截留率达到 80% 以上,黄水原料液中磷酸盐平均浓度约为 $79 \text{ mg}/\text{L}$,而浓缩液中高达 $155 \text{ mg}/\text{L}$,被浓缩了近一倍,并且在 6 d 的运行过程中并没有表现出较大的差异性。FO 对 TOC 的截留效果稍差,不同运行期内波动较大,呈现出逐渐下降的趋势,最高不足 80%,最低仅为 40%,黄水原料液中 TOC 约为 $208 \text{ mg}/\text{L}$,浓缩液中

约为 265 mg/L。上述结果表明,FO 对于截留像氨氮这样的小分子物质具有一定的局限性,而对磷酸盐这种大分子物质具有较大的优势,这可能是因为氨氮的分子质量与水接近,会随着水分子透过 FO 膜。TOC 作为有机物的一种表征方式,其本身成分较复杂,包含多种物质,因而在每次运行后所测量的结果表现出差异性。

2.3 MD 对尿液中物质的截留效果

MD 对尿液中氨氮、磷酸盐、TOC 的截留效果如图 4 和表 2 所示。

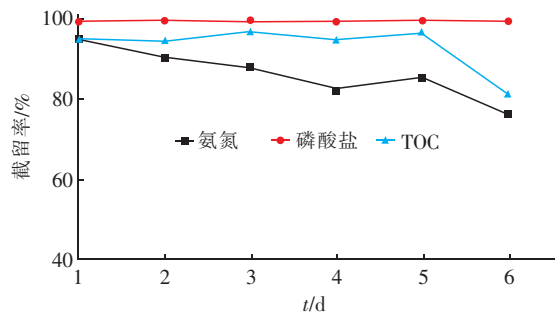


图 4 MD 对尿液中物质的截留

Fig. 4 Rejection rate of substances in urine by MD

表 2 MD 阶段汲取液和馏出液中三种物质的含量

Tab. 2 Contents of three substances in draw and distillate solutions

时间/ d	氨氮/(mg · L ⁻¹)		磷酸盐/(mg · L ⁻¹)		TOC/(mg · L ⁻¹)	
	汲取液	馏出液	汲取液	馏出液	汲取液	馏出液
1	154.6	7.6	7.9	—	12.2	1.3
2	269	17.3	11.3	—	18.8	2.9
3	422	26.4	21.5	—	26.6	3.7
4	527	36.0	29.4	—	32.7	4.6
5	665	40.7	35.5	—	36.3	4.7
6	811	46.2	48.7	—	37.3	7.4

结合图 4 和表 2 可以看出,MD 对 FO 汲取液中氨氮的截留率呈现出逐渐下降的趋势,第 1 天高达 95%,运行到第 6 天时降至 80%,相应的馏出液中氨氮浓度由 7.6 mg/L 升高至 46.2 mg/L,这是因为氨氮在汲取液中逐渐积累,氨氮的饱和蒸气压逐渐降低,氨氮随着水蒸气进入到馏出液中。而 MD 对 FO 汲取液中磷酸盐的截留率非常高,几乎达到了 100%,馏出液中未检出磷酸盐。MD 对 FO 汲取液中 TOC 的截留则较为稳定,截留率约为 90%,但随着运行时间的延长,TOC 也会在馏出液中积累,运行至第 6 天时,馏出液中 TOC 浓度达到 7.4 mg/L,这可能是因为黄水中包含挥发性有机物,转化为气

态物质进入馏出液。上述结果表明,如要保证馏出液较高的产水品质,则需定期更换 FO 汲取液或是采取方法去除汲取液中的残留物质。

2.4 FO/MD 系统运行效果评价

FO/MD 系统对磷酸盐的截留率为 100%,对氨氮的截留率均在 93% 以上,对 TOC 的截留率均在 90% 以上。随着运行时间的增加,氨氮、磷酸盐和 TOC 会不断地穿过 FO 膜,在汲取液中出现不同程度的积累,而 MD 膜仅能完全截留磷酸盐,氨氮和 TOC 仍会穿过 MD 膜进入到馏出液中,并最终影响产水水质。这表明,在 FO/MD 系统中 FO 膜对物质截留起决定性作用,如其能很好地截留相关物质,则不会出现物质在汲取液中的积累,并且有效保证馏出液水质。因此,在利用 FO/MD 系统处理黄水时需对氨氮等小分子物质进行预处理,或者进一步提高 FO 膜的性能,保证对小分子物质的有效截留。

连续运行 48 h 的正渗透/膜蒸馏系统物料守恒分析如图 5 所示。3 L 原料液经系统浓缩后体积变为 1.25 L,占原体积的 41.7%。浓缩液中氨氮、磷酸盐和 TOC 的含量分别为 1.39、0.20 和 0.33 g。进入系统的 0.7 L 去离子水从系统中回收水后体积变为 2.45 L,馏出液中氨氮和 TOC 的含量分别为 0.113 和 0.02 g,未检出磷酸盐。在连续运行 48 h 过程中汲取液的体积维持不变,汲取液中氨氮、磷酸盐和 TOC 的积累量分别为 0.847、0.04 和 0.27 g。物料守恒图中汲取液中物质的质量是通过守恒公式计算而得,实际测得的汲取液中氨氮、磷酸盐和 TOC 含量分别为 0.811、0.016 和 0.037 g。计算结果与实际测得的差值占原料液中总质量的百分比分别为 1.5%、10% 和 37.6%,氨氮和磷酸盐的误差在可接受范围内。TOC 的误差较高,可能由于样品放置时间较长,导致测量结果出现较大误差。

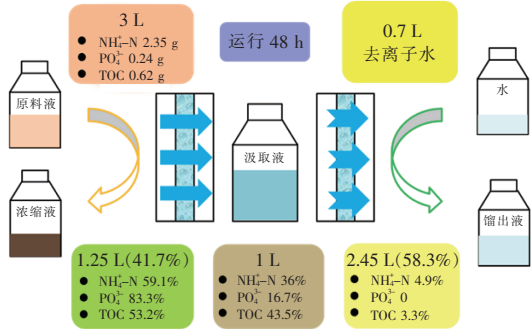


图 5 FO/MD 物质守恒情况

Fig. 5 Conservation of matter for FO/MD system

3 结论

① FO/MD 系统中 FO 侧膜通量在每次运行中会下降,但更换黄水原料液后可以恢复至最初水平,FO 直接处理腐熟黄水并未出现明显的膜污染现象,而 MD 的膜通量则较为稳定,通过 FO 侧和 MD 侧水传递速率的匹配,FO/MD 系统可稳定运行。

② FO 侧膜对物质的截留在 FO/MD 系统中起决定性作用,其对黄水中磷酸盐这种大分子物质的截留效果较好,而对氨氮这种小分子物质的截留效果一般。物料守恒分析表明,氨氮和 TOC 会在汲取液和馏出液中积累,提升 FO 膜的性能是得到高品质产水的关键。

参考文献:

- [1] Tarpeh W A, Udert K M, Nelson K L. Comparing ion exchange adsorbents for nitrogen recovery from source-separated urine[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(4): 2373–2381.
- [2] Larsen T, Peters I, Alder A. Re-engineering the toilet for sustainable wastewater management[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(9): 192A–197A.
- [3] Xu K, Wang C, Liu H, *et al.* Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(2): 207–212.
- [4] 谭薇, 徐康宁, 张驰, 等. 折流式反应器中模拟尿液废水钾和磷同步回收的优化[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(11): 27–30.
Tan Wei, Xu Kangning, Zhang Chi, *et al.* Optimization of baffled reactor for simultaneous recovery of potassium and phosphorus from synthetic urine[J]. *China Water & Wastewater*, 2015, 31(11): 27–30 (in Chinese).
- [5] 张驰. 黄水中氮磷钾回收的物化处理技术及其过程机理[D]. 北京: 清华大学, 2017.
Zhang Chi. Physicochemical Treatment Processes of Yellow Water: Aiming to Recover Nitrogen, Phosphorus and Potassium[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017 (in Chinese).
- [6] Zheng M, Zuo Z, Zhang Y. Nitrite production from urine for sulfide control in sewers[J]. *Water Res*, 2017, 122: 447–454.
- [7] Coppens J, Lindeboom R, Muys M, *et al.* Nitrification and microalgae cultivation for two-stage biological nutrient valorization from source separated urine[J]. *Biore-sour Technol*, 2016, 211: 41–50.
- [8] 于涛, 马军, 张立秋, 等. 冷冻浓缩-RO 工艺处理空间站尿液试验研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2006, 38(4): 567–569.
Yu Tao, Ma Jun, Zhang Liqiu, *et al.* Urine treatment by the combined freeze-concentration and reverse osmosis in space station[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2006, 38(4): 567–569 (in Chinese).
- [9] 刘乾亮, 刘彩虹, 马军, 等. 正渗透膜处理源分离尿液效能与工艺运行特性[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(9): 16–19.
Liu Qianliang, Liu Caihong, Ma Jun, *et al.* Efficiency and operation performance of forward osmosis membrane in source-separated urine treatment[J]. *China Water & Wastewater*, 2016, 32(9): 16–19 (in Chinese).
- [10] Zhao Z, Xu L, Shang X, *et al.* Water regeneration from human urine by vacuum membrane distillation and analysis of membrane fouling characteristics[J]. *Sep Purif Technol*, 2013, 118: 369–376.
- [11] Zhang J, She Q, Chang V W C, *et al.* Mining nutrients (N, K, P) from urban source-separated urine by forward osmosis dewatering[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(6): 3386–3394.
- [12] Tun L L, Jeong D, Jeong S, *et al.* Dewatering of source-separated human urine for nitrogen recovery by membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2016, 512: 13–20.
- [13] Liu Q, Liu C, Zhao L, *et al.* Integrated forward osmosis–membrane distillation process for human urine treatment[J]. *Water Res*, 2016, 91: 45–54.



作者简介: 刘梦(1992–), 女, 河北廊坊人, 硕士研究生, 主要研究方向为尿液资源化。

E-mail: 512803069@qq.com

收稿日期: 2018–06–10