

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2024.06.033

# 以富 CO<sub>2</sub> 吸收液为汲取液的沼液中水正渗透回收特性研究

汪洋<sup>1,2</sup> 石明菲<sup>1,2</sup> 贺清尧<sup>1,2</sup> 晏水平<sup>1,2</sup>

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 农业农村部长江中下游农业装备重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 针对沼气工程存在的沼液量大难处理问题及沼气提纯的需求, 提出将正渗透技术与沼气 CO<sub>2</sub> 化学吸收分离耦合, 探究了沼气 CO<sub>2</sub> 化学吸收中的富 CO<sub>2</sub> 吸收液作为正渗透汲取液从沼液中回收水及浓缩沼液的可行性, 并以沼液浓缩过程中的水通量、沼液浓缩倍数、沼液氨氮截留率与吸收剂反向传质通量为指标, 考察了汲取液种类、汲取液浓度与其他操作参数对正渗透水回收性能的影响。结果表明, 富 CO<sub>2</sub> 吸收液作为汲取液从沼液中回收水并浓缩沼液具有可行性, 且随着汲取液浓度、流量和温度的增加, 沼液中水向汲取液的传质通量增加, 沼液浓缩倍数也相应增加, 但沼液中氨氮截留率下降, 同时汲取液中的吸收剂溶质向沼液的反向传质通量也增加。当采用浓度 2.5 mol/L、CO<sub>2</sub> 负荷 0.5 mol/mol 的富 CO<sub>2</sub> 甘氨酸钾溶液作为汲取液, 汲取液温度为 70℃、流速为 150 mL/min、沼液室温及流速为 150 mL/min 时, 采用正渗透技术从沼液中回收水的初始通量达 8.05 L/(m<sup>2</sup>·h), 经过 4 h 运行后, 沼液浓缩倍数为 1.18, 氨氮截留率为 84.13%, 反向吸收剂通量仅为 2.94 g/(m<sup>2</sup>·h)。

**关键词:** 正渗透; 沼液浓缩; 水回收; CO<sub>2</sub> 捕获; 膜分离

中图分类号: X712; S216.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2024)06-0317-08

OSID:



## Performance of Water Recovery from Biogas Slurry by Forward Osmosis Technology when Adopting CO<sub>2</sub>-rich Solvent as Draw Solution

WANG Yang<sup>1,2</sup> SHI Mingfei<sup>1,2</sup> HE Qingyao<sup>1,2</sup> YAN Shuiping<sup>1,2</sup>

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2. Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-lower Yangtze River, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** In the biogas project, determining how to treat the biogas slurry with large volume is one of big issues. Additionally, biogas upgrading is always required for increasing the heat value of biogas. A concept was proposed by coupling the water recovery using forward osmosis and CO<sub>2</sub> chemical absorption, in which the CO<sub>2</sub>-rich solvent from CO<sub>2</sub> chemical absorption process was adopted as the draw solution to recover water from biogas slurry in forward osmosis. The feasibility of water recovery from biogas slurry by using CO<sub>2</sub>-rich solvent as the draw solution in addition to concentrating the biogas slurry was experimentally investigated. In terms of the water flux, concentration ratio of biogas slurry, rejection ratio of ammonia nitrogen and CO<sub>2</sub> absorbent transfer flux from the draw solution to biogas slurry, effects of the type and mass fraction of draw solution and other key operation parameters on water recovery performance in forward osmosis were explored. Results showed that CO<sub>2</sub>-rich solvent can be adopted as the draw solution to successfully reclaim water from biogas slurry and simultaneously concentrate the biogas slurry in forward osmosis. Additionally, the water flux transferred from biogas slurry from the draw solution increases with the mass fraction, flow rate and temperature of draw solution. Correspondingly, the concentration ratio of biogas slurry was increased, however, the rejection ratio of ammonia nitrogen in biogas slurry was decreased and the absorbent transfer flux of CO<sub>2</sub> absorbent was increased. When the CO<sub>2</sub>-rich potassium glycinate with 2.5 mol/L and 0.5 mol/mol CO<sub>2</sub> loading was adopted as the draw

收稿日期: 2023-10-30 修回日期: 2024-01-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(52076101)和武汉市知识创新专项(2023020201010108)

作者简介: 汪洋(1997—), 男, 硕士生, 主要从事沼液中水回收研究, E-mail: 2021307110032@webmail.hzau.edu.cn

通信作者: 晏水平(1980—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事沼气高值化利用及气体 CO<sub>2</sub> 分离研究, E-mail: yanshp@mail.hzau.edu.cn

solution in the forward osmosis, the initial water flux from biogas slurry was about  $8.05 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  at the conditions of  $70^\circ\text{C}$  and  $150 \text{ mL}/\text{min}$  for draw solution, and ambient temperature and  $150 \text{ mL}/\text{min}$  for biogas slurry. After 4 h operation, the concentration ratio and ammonia nitrogen rejection ratio of biogas slurry can reach 1.18 and 84.13%, respectively. Notably, the  $\text{CO}_2$  absorbent transfer flux was only  $2.94 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ . The research result may provide a technical support for concentrating biogas slurry and recovering water from biogas slurry.

**Key words:** forward osmosis; biogas slurry concentration; water recover;  $\text{CO}_2$  absorption; membrane separation

## 0 引言

沼气工程可以有效处理畜禽粪污,将其转化为绿色、可再生的沼气<sup>[1]</sup>,但在这一过程中还会产生大量的沼液。虽然其中存在大量对植物生长有益的营养物质,但沼液量大、含水率高且处理困难<sup>[2]</sup>,亟需对其进行资源化处理。同时,沼气工程所生产的原始沼气中以  $\text{CO}_2$  为主的杂质气体含量高,导致其热值低,因而需进行提纯处理。

膜分离技术具有操作简便、能耗低、污染小、分离效率高等特点,是沼液资源化技术研究的热点。正渗透技术(Forward osmosis, FO)是一种以渗透压差作为驱动力的新型膜分离技术<sup>[3]</sup>,其利用正渗透膜的选择透过性,使水自发从渗透压低的一侧(即原料液)向渗透压高的一侧(即汲取液)移动。与其他膜分离技术相比,正渗透技术具有能耗低、抗污染、无需加压、溶质截留率高等特点<sup>[4]</sup>,在污水处理<sup>[5]</sup>、食品浓缩<sup>[6]</sup>、海水淡化<sup>[7]</sup>等领域均有应用,可利用正渗透技术对沼液进行浓缩处理,但目前 FO 技术存在汲取液回收困难等问题<sup>[8]</sup>。

$\text{CO}_2$  化学吸收法是目前应用最广泛的沼气提纯技术之一<sup>[9-10]</sup>,具有  $\text{CO}_2$  分离效率高、技术成熟、操作简单、分离中  $\text{CH}_4$  损失可忽略及产品气中  $\text{CH}_4$  纯度高等优点。在  $\text{CO}_2$  化学吸收系统中,贫  $\text{CO}_2$  吸收液(简称贫液)与富  $\text{CO}_2$  吸收液(简称富液)在吸收塔与解吸塔间互相转化,循环流动。在这一过程中,解吸塔顶会排出  $\text{CO}_2$  与水蒸气的混合气体(即解吸气)。陶瓷膜基跨膜冷凝器(Transport membrane condenser, TMC)技术可用于回收低温含湿废气中的水蒸气,并可以利用毛细冷凝现象来强化水蒸气的回收通量<sup>[11]</sup>,是回收热解吸气中水蒸气的理想技术,利用 TMC 回收的高品质水可供沼气提纯工程或畜禽养殖场等所用。但利用 TMC 技术回收热解吸气的水蒸气后,将会打破  $\text{CO}_2$  化学吸收系统内的水平衡。此时,需从外界向  $\text{CO}_2$  化学吸收系统补充水。

因此,可以利用 FO 技术截留率高、不需外界驱动的特点,将 FO 技术与  $\text{CO}_2$  化学吸收系统相耦合,

以  $\text{CO}_2$  吸收剂溶液作为汲取液从沼液中回收水,实现沼液浓缩并向  $\text{CO}_2$  化学吸收系统补充水,同时利用 TMC 技术回收解吸塔顶排出的热解吸气中的水蒸气进行外用。在耦合系统中,  $\text{CO}_2$  吸收液在化学吸收系统内循环,不需考虑其回收问题。耦合系统主要包含沼液中水的正渗透回收及热解吸气中水蒸气的分离回收两部分,而后者在前期研究中得到了证实<sup>[12-13]</sup>,但前者还未见报道。

本文以  $\text{CO}_2$  化学吸收系统产生的富  $\text{CO}_2$  吸收液为 FO 汲取液进行沼液中水回收研究,探究汲取液种类、浓度、流速以及温度对沼液中水正渗透回收性能及沼液浓缩特性的影响,以期 FO 沼液浓缩技术与沼气提纯技术的耦合应用提供一种新思路。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

本文主要探究的是以富液为汲取液进行沼液中水回收的可行性,为消除沼液中悬浮物、胶体等<sup>[14]</sup>对 FO 膜污染而可能导致的负面影响,特采用模拟沼液作为原料液进行研究。以武汉市某沼气工程产生的真实沼液为参照,构建模拟沼液。模拟沼液主要由质量分数为 0.15% 的葡萄糖、0.27% 的  $\text{KCl}$ 、0.08% 的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、0.56% 的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、0.32% 的  $\text{NaCl}$  组成。其中,模拟沼液中的磷含量采用文献推荐值<sup>[2]</sup>。FO 过程为渗透压驱动的膜分离过程,因此模拟沼液的渗透压应与真实沼液相同。在保证模拟沼液的化学需氧量(Chemical oxygen demand, COD)、 $\text{NH}_3\text{-N}$  质量浓度、总钾(Total potassium, TK)质量浓度和总磷(Total phosphorus, TP)质量浓度与真实沼液相同的前提下,加入  $\text{NaCl}$  来调节模拟沼液的渗透压,使其与真实沼液相同,具体确定方法详见 1.2 节所述。真实沼液与模拟沼液水质参数如表 1 所示。

试验所用 FO 膜为美国 HTI 公司生产的三醋酸纤维素 FO 膜,膜有效面积  $0.02 \text{ m}^2$ ,该膜试验前需先使用超纯水浸泡 30 min,除去膜表面的甘油保护层。

表 1 真实沼液与模拟沼液的主要水质参数

Tab. 1 Parameters of actual biogas slurry and simulated biogas slurry

沼液类别	pH 值	电导率/ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	NH <sub>3</sub> -N 质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	COD/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TK 质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TP 质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
真实沼液	7.98	1 187.3	934.15	1 607.75	1 338	
模拟沼液	7.91 ± 0.12	1 531.2	1 000	1 600	1 300	70

研究所用的汲取液为 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、单乙醇胺 (MEA)、甘氨酸钾 (Potassium glycinate, GlyK) 水溶液及相应的富 CO<sub>2</sub> 溶液,其中, GlyK 为甘氨酸与氢氧化钾按照等物质的量溶于水发生化学反应后定容后配制而成。试验所用的试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。富 CO<sub>2</sub> 吸收液由吸收剂水溶液吸收 CO<sub>2</sub> 反应而成,其 CO<sub>2</sub> 负荷可通过标准酸碱滴定法测定。

## 1.2 试验装置与方法

### 1.2.1 溶液的渗透压测试

溶液渗透压测试装置如图 1 所示。试验所用膜池为实验室定制,有效面积为 45 cm<sup>2</sup>。试验在室温 (20℃) 下进行, FO 膜活性层面向 NaCl 溶液侧,不同浓度的 NaCl 溶液与待测溶液由 YZ1515X-A 型蠕动泵 (保定兰格恒流泵有限公司) 以 100 mL/min 的恒定流速泵入装有 FO 膜的膜池中,由 R3002K 型自动计数电子天平 (安衡衡器电子有限公司) 记录装置运行 10 min 后两侧溶液的质量变化,从而计算水通量,由此构建水通量随 NaCl 溶液浓度的变化规律。当水通量为零时,即可认为待测溶液的渗透压与此时的 NaCl 溶液渗透压相等。渗透压测试方法详见文献 [15], 渗透压计算公式<sup>[16]</sup>为

$$\Pi = 0.2nRT \quad (1)$$

式中  $\Pi$ ——NaCl 溶液渗透压, MPa

$n$ ——溶液物质的量浓度, mol/L

$R$ ——气体常数, 取 8.314 J/(mol·K)

$T$ ——温度, K

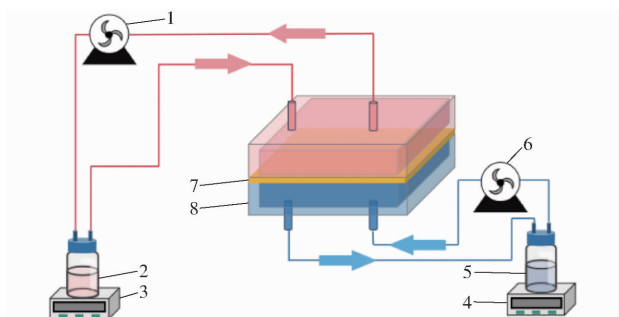


图 1 渗透压测试装置示意图

Fig. 1 Schematic of osmotic pressure testing device

- 1、6. 蠕动泵 2. NaCl 溶液储存罐 3、4. 电子天平 5. 待测溶液  
7. FO 膜 8. 膜池

### 1.2.2 沼液中水正渗透回收

试验装置如图 2 所示。试验所用膜池与渗透压

测试试验所用膜池相同。试验开始后,汲取液由蠕动泵以恒定流速从反应瓶中泵入 DF-101S 型恒温水浴锅 (上海力辰邦西科技有限公司) 的盘管中,待加热到预设温度后流入装有 FO 膜的膜池中,其中, FO 膜活性层面向沼液侧。为避免传热导致沼液温度升高,沼液由蠕动泵泵入 DLSB-5/20 型低温冷却液循环泵 (巩义市予华仪器有限责任公司) 冷却至室温后流入膜池,沼液与汲取液取相同流速、且错流流动。自动计数电子天平每隔 30 min 记录一次两侧溶液质量,由此计算 30 min 内的平均水通量以及沼液浓缩倍数,观察水通量与沼液浓缩倍数的变化规律。每次试验运行 4 h,且试验开始前与结束后分别取样 10 mL,用于分析试验前后沼液氨氮浓度及汲取液吸收剂浓度的变化规律。

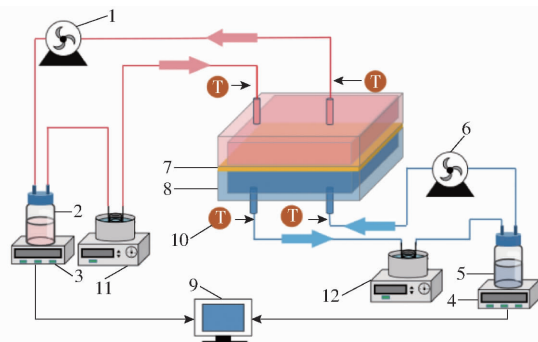


图 2 沼液中水正渗透回收试验装置示意图

Fig. 2 Schematic of water recovery from biogas slurry using forward osmosis

- 1、6. 蠕动泵 2. 沼液储存罐 3、4. 电子天平 5. 汲取液储存罐  
7. FO 膜 8. 膜池 9. 数据采集计算机 10. 温度传感器 11. 低温冷却循环泵 12. 恒温水浴锅

## 1.3 测试分析方法

样品的 COD 与 pH 值使用 CM-03 型 COD 仪 (北京双汇精诚电子有限公司) 和 FE20K 型 pH 仪 (Mettler Toledo 公司) 分别测定,总氨氮含量、总磷含量与总钾含量在 Smartchem20 型全自动化学分析仪 (AMS-Westco 公司,意大利) 中测定,氨基酸浓度通过 A300 advanced 型氨基酸分析仪 (Membra Pure 公司,德国) 测定,电导率通过 DDS-307A 型电导率仪 (上海依奈萨仪器有限公司) 测定。

采用 FO 技术时,从沼液中回收的水通量为重要指标,其计算公式为

$$J_w = \frac{\Delta m}{A \Delta t p} \quad (2)$$

式中  $J_w$ ——回收水通量,  $L/(m^2 \cdot h)$

$A$ ——膜有效面积,  $m^2$

$\Delta t$ ——运行时间,  $h$

$\Delta m$ ——运行时间内两侧溶液质量变化量,  $g$

$\rho$ ——水密度,  $g/L$

FO 膜对沼液中氨氮截留率计算公式为

$$I = \left(1 - \frac{C_{t,N} V_t}{C_{0,N} V_0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中  $I$ ——氨氮截留率, %

$C_{0,N}$ ——沼液初始氨氮质量浓度,  $mg/L$

$C_{t,N}$ ——试验结束后沼液氨氮质量浓度,  $mg/L$

$V_0$ ——沼液初始体积,  $L$

$V_t$ ——试验结束后沼液体积,  $L$

吸收剂由汲取液向沼液的反向传质通量是评价 FO 性能的另一个重要指标, 计算公式为

$$J_s = \frac{w_{t,s} m_t}{A \Delta t} \quad (4)$$

式中  $J_s$ ——反向吸收剂通量,  $g/(m^2 \cdot h)$

$w_{t,s}$ ——试验结束后沼液侧吸收剂质量分数, %

$m_t$ ——试验结束后沼液质量,  $g$

沼液浓缩倍数计算公式为

$$R_s = \frac{V_0}{V_t} \quad (5)$$

式中  $R_s$ ——沼液浓缩倍数

## 2 结果与讨论

### 2.1 沼液与 CO<sub>2</sub> 吸收液的渗透压

表 2 为沼液、GlyK 贫液、GlyK 富液、MEA 贫液以及 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 贫液的特性参数。由表 2 可知, 试验测试所得的 5 mol/L MEA 的渗透压为 9.03 MPa, 与文献值 ((9.30 ± 0.01) MPa) 接近<sup>[17]</sup>, 证明测试结论可靠。同时, CO<sub>2</sub> 吸收液渗透压均远高于沼液, 作为 FO 汲取液从沼液中回收水。其中, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的渗透压最高, 为 18.60 MPa, GlyK (甘氨酸钾) 的渗透压低于 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 为 13.95 MPa, MEA 的渗透压最低。据此可推测, 在沼液浓缩过程中, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液作为汲取液回收水的性能最佳, GlyK 次之, MEA 最差。而与 GlyK 水溶液相比, 负载 0.5 mol/mol CO<sub>2</sub> 的 GlyK 富液渗透压提升 14.63%, 这说明吸收 CO<sub>2</sub> 后的 GlyK 富液的水回收性能更佳。

表 2 不同溶液的特性参数

Tab. 2 Characteristic parameters of different solutions

参数	沼液	GlyK	GlyK 富液	MEA	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )		2.5	2.5	5	2.5
CO <sub>2</sub> 负荷/(mol·mol <sup>-1</sup> )		0	0.5	0	0
渗透压/MPa	1.02 ± 0.32	12.17 ± 0.37	13.95 ± 0.38	9.03 ± 0.57	18.60 ± 0.93

### 2.2 沼液中水的 FO 回收性能及沼液浓缩特性

#### 2.2.1 汲取液种类

常见的 CO<sub>2</sub> 吸收剂有无机盐、胺类以及氨基酸盐类 3 种<sup>[18]</sup>, 且在工业应用中, CO<sub>2</sub> 吸收剂的质量分数一般为 30%<sup>[19]</sup>, 因而本文仅考虑了质量分数为 30% 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MEA 及 GlyK 贫液 (即未负载 CO<sub>2</sub> 的新鲜溶液) 及其对应的富液 (即 CO<sub>2</sub> 负荷为 0.5 mol/mol 的吸收液) 在正渗透时从沼液中回收水的性能, 如图 3 所示。

由图 3a 可知, 无论选择何种汲取液, 均能从沼液中回收水, 实现对沼液的浓缩 (图 3b)。随着运行时间延长, 各汲取液水回收通量均呈逐渐下降趋势, 如 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 富液初始水通量为 11.61 L/(m<sup>2</sup>·h), 但运行 4 h 后, 水通量则降至 8.71 L/(m<sup>2</sup>·h)。随着时间的延长, 沼液中的水在渗透压差的驱动下逐渐被传质到汲取液之中, 沼液被浓缩, 渗透压逐渐增加, 而汲取液由于回收了水而被稀释, 导致其渗透压逐渐下降, 由此导致汲取液与沼液间的渗透压差逐渐降低, 因而 FO 过程中的水传质驱动力下降, 从而导致

水回收性能下降。现有研究中沼液浓缩倍数最高仅为 1.21 倍 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 富液), 主要原因在于 FO 膜的面积有限, 后期可通过增加 FO 膜面积或继续延长分离时间来强化沼液的浓缩性能。

如图 3b 所示, 在 FO 过程中, 沼液中氨氮也会发生向吸收剂的传质, 主要原因在于, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 分子量较小, 水合半径小, 容易通过正渗透膜。同时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子带正电荷, 而 3 种汲取液均为碱性溶液, 溶液内存在大量 OH<sup>-</sup> 离子, 为保持电中性, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 会在膜两侧移动, 两种离子结合所生成的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 不稳定, 同时由于汲取液侧温度较高, 会使其转化为 NH<sub>3</sub> 而逸散<sup>[20-21]</sup>。另外, 氨氮截留率与汲取液所能接受的水通量呈负相关, 即水通量越高, 氨氮截留率越低, 这主要是因为水通量较大时, 通过膜的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 分子也越多<sup>[22]</sup>。如, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 富液水通量最高, 但氨氮截留率则最低, 仅为 82.79%。

由图 3 还可知, 无论何种汲取液类型, 吸收剂富液作汲取液时的水通量及对沼液的浓缩倍数均高于吸收剂贫液本身, 如在运行 4 h 后, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 富液的水

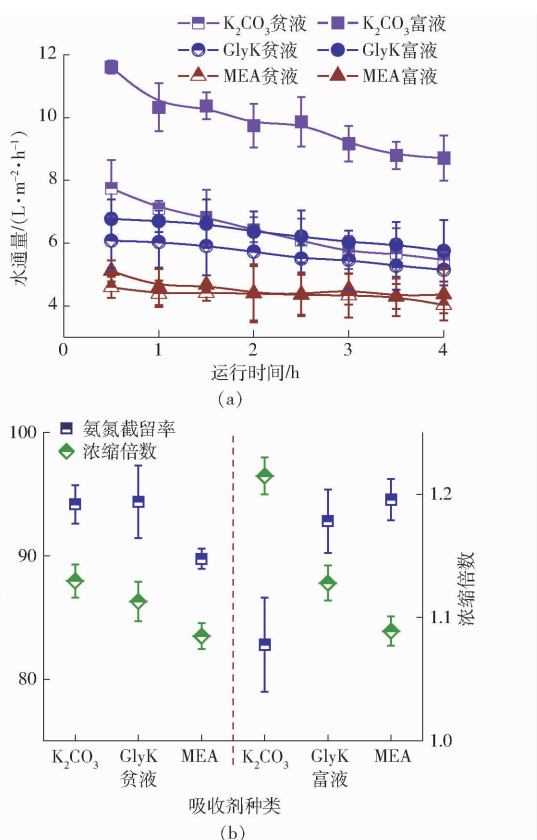


图3 不同汲取液对沼液中水回收性能的影响

Fig. 3 Water recovery performance from biogas slurry using different draw solutions

通量为 8.71 L/(m<sup>2</sup>·h), 而 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的水通量为 5.46 L/(m<sup>2</sup>·h)。产生此种现象的主要原因在于, 吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 后, 吸收剂溶液的各溶液离子浓度增大, 渗透压增加, 因而正渗透中的水传质驱动力更大, 导致水通量也随之升高<sup>[23]</sup>。

仅从水回收通量及对沼液的浓缩程度来看, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为正渗透汲取液的性能最好, 但其作为吸收剂时, CO<sub>2</sub> 吸收效率明显低于 MEA 与 GlyK<sup>[24]</sup>。与 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 相比, 虽然 GlyK 的初始水通量以及所能实现的沼液浓缩倍数略低, 但高于 MEA, 且氨基酸盐具有 CO<sub>2</sub> 吸收效率高、抗氧化降解能力强以及零挥发性损失等优点, 可代替 MEA 作为 CO<sub>2</sub> 吸收剂<sup>[25]</sup>。因此, 在后续试验中选用 GlyK 富液作为汲取液。

### 2.2.2 汲取液浓度

正渗透过程中, GlyK 富液的浓度对水回收通量的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 正渗透过程的水通量随 GlyK 浓度的升高而增加, 当浓度从 1 mol/L 增加到 2.5 mol/L 时, 正渗透中的初始水通量由 3.08 L/(m<sup>2</sup>·h) 急剧升高至 8.13 L/(m<sup>2</sup>·h)。造成此种变化的主要原因在于, 汲取液浓度越高, 其渗透压越高, 因而汲取液与沼液间的渗透压差越大, 正渗透中水传质驱动力越大, 导致水的传质通量越高。但水通量与汲取液浓度之间并不呈线性关系, 如当

GlyK 浓度由 1 mol/L 增加到 2 mol/L 时, 初始水通量由 3.08 L/(m<sup>2</sup>·h) 上升到 6.31 L/(m<sup>2</sup>·h), 增加 104.87%, 但浓度由 2 mol/L 增加到 2.5 mol/L 时, 初始水通量仅由 6.31 L/(m<sup>2</sup>·h) 上升到 6.80 L/(m<sup>2</sup>·h), 增幅为 12.75%。这是因为 FO 膜本身的性质决定了膜的水通量具有上限, GlyK 溶液浓度为 2.5 mol/L 时可能更接近此膜的水通量上限。因此, 继续提升浓度对于提升水通量的意义不大, 反而还会增加汲取液成本<sup>[23]</sup>。

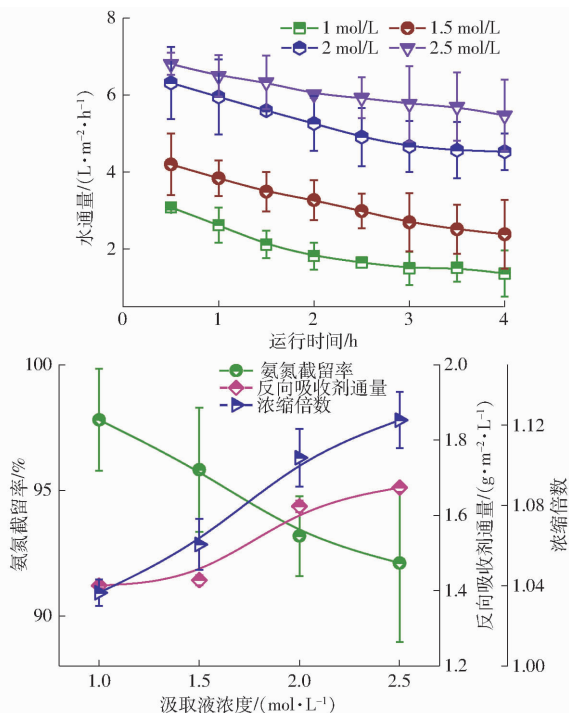


图4 汲取液浓度对沼液中水回收性能的影响

Fig. 4 Effect of concentration of draw solutions on performance of water recovery from biogas slurry

反向吸收剂通量是指在单位时间和单位膜面积条件下, 汲取液溶质通过 FO 膜转移到原料液中的质量, 其传质方向与水传质方向相反, 同时其通量通常随着水通量的增加而成比例增加<sup>[26]</sup>。由图 4 可知, GlyK 浓度升高时, 水通量与反向吸收剂通量同时上升, 但吸收剂反向传质通量的增幅小于水通量增幅。浓缩倍数能直观反映从沼液中回收水的性能, 当 GlyK 浓度由 1 mol/L 提升到 2.5 mol/L 时, 沼液浓缩倍数提升明显, 且氨氮截留率则降幅较小。综合分析, 在研究的浓度范围内, 2.5 mol/L 为最优的 GlyK 浓度。

### 2.2.3 操作参数

在沼液中水回收过程中, 由于溶质与水的相向扩散, 膜表面会形成溶质积累与溶质过度稀释现象, 导致膜层的有效渗透压远低于膜两侧溶液本身的渗透压, 这一现象被称为浓差极化现象, 其是所有膜分离过程中无法避免的现象。FO 膜是非对称结构, 容

易发生内浓差极化与外浓差极化现象<sup>[27]</sup>。内浓差极化现象主要是 FO 膜本身的不对称结构导致的,外浓差极化现象则是由外界条件(如温度、流速等)引起的<sup>[5]</sup>。研究所用 FO 膜为商业膜,虽然无法改变其自身结构减弱内浓差极化,但可通过改变操作条件(如提高膜两侧溶液的流速、提升温度等)来减弱外浓差极化,以提高水回收特性。

图 5 为沼液中水回收性能随沼液与汲取液流速的变化规律。从图 5 可知,汲取液与沼液的流速越大,水回收通量越高。汲取液与沼液的流速从 50 mL/min 增加到 200 mL/min 时,初始水通量由 5.43 L/(m<sup>2</sup>·h) 提升到 6.64 L/(m<sup>2</sup>·h),同时沼液浓缩倍数从 1.09 提升到 1.15,但汲取液与沼液流速从 150 mL/min 进一步增加到 200 mL/min 时,水通量却相差无几,浓缩倍数也几乎不变。这是因为,当溶液浓度较高时,外浓差极化对水通量的影响显著<sup>[28]</sup>,提升溶液流速可以增加膜表面的水流剪切力,扰动由于传质造成的膜表面的溶质累积或稀释层,能有效缓解外部浓差极化现象,使水通量提升。但当流速提升到一定程度后,浓差极化现象转由内浓差极化主导,导致流速继续上升并不能有效增加水通量。

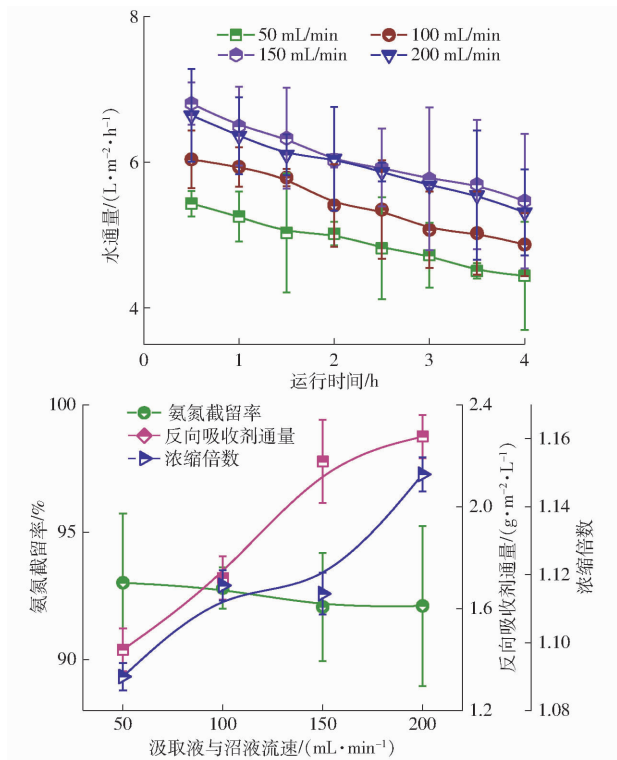


图 5 汲取液与沼液流速对沼液中水回收性能的影响  
Fig. 5 Effects of draw solution and biogas slurry flow rates on performance of water recovery from biogas slurry

与图 4 类似,反向吸收剂传质通量也随沼液和汲取液流速的增加而增大,且变化增加趋势与水通

量变化趋势基本一致,这是由于汲取液与沼液流速增加时,外浓差极化现象缓解,吸收剂溶质传质阻力减少,因而溶质的反向传质性能增加。汲取液与沼液的流速变化时,氨氮截留率的变化并不明显,各流速下氨氮截留率均在 90% 以上。综合考虑流速对各因素以及能耗的影响,汲取液与沼液流速可选用 150 mL/min。

CO<sub>2</sub> 化学吸收系统的富 CO<sub>2</sub> 吸收液出口温度通常为 40 ~ 70 °C。将 FO 装置设置在富液出口处时,需要考虑富液温度对 FO 过程中水回收性能的影响。研究中,设置 GlyK 温度为 40 ~ 70 °C,沼液为室温,沼液中水回收性能随温度的变化规律如图 6 所示。

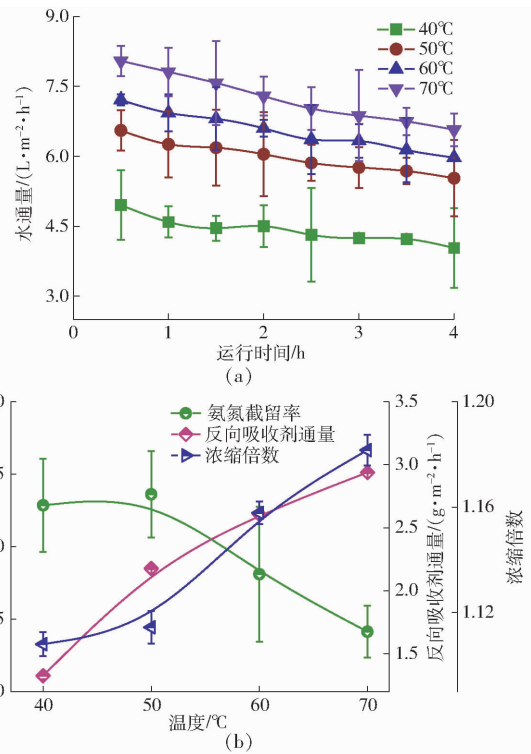


图 6 汲取液温度对沼液中水回收性能的影响  
Fig. 6 Effect of draw solution temperature on performance of water recovery from biogas slurry

由图 6 可知,汲取液温度对水通量的影响非常显著,温度从 40 °C 升高到 70 °C 时,初始水通量由 4.96 L/(m<sup>2</sup>·h) 提升到 8.05 L/(m<sup>2</sup>·h),提升幅度达 62.30%,浓缩倍数从 1.11 提升至 1.18。这是因为温度升高时,汲取液的运动粘度下降,水的跨膜扩散系数增大,使外浓差极化减弱,水通量得到提升。温度升高使水的扩散系数增大的同时,NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 与 Gly 的扩散系数也随之增加。因此,温度升高,氨氮截留率由 92.85% 降低到 84.13%,反向吸收剂通量由 1.33 g/(m<sup>2</sup>·h) 提升到 2.94 g/(m<sup>2</sup>·h)。另外,FO 膜两侧传热与传质同时进行,汲取液温度越高,靠近 FO 膜的沼液温度越高。而温度升高会使膜侧为维

持电中性的产生的NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O分解速度加快,这也是氨氮截留率降低的原因之一。

图6a还显示,当汲取液温度由40℃提升到50℃时,初始水回收通量提升32.26%,但温度从50℃继续增加到70℃时,初始水回收通量仅提升22.67%。这主要归因于浓差极化现象,提升温度可减弱外浓差极化现象,但当外浓差极化现象减弱到一定程度后,内浓差极化将主导浓差极化现象,此时,继续提升温度,水通量的提升幅度将受到限制。

### 3 结论

(1) 沼液的测试渗透压约为1.02 MPa,而2.5 mol/L甘氨酸钾 GlyK 富液的渗透压可达13.95 MPa,远高于模拟沼液,因而可作为正渗透过

程的汲取液浓缩沼液。

(2) 汲取液浓度、流速和温度越高,从沼液中回收水的通量越大,沼液浓缩倍数也相应越高,但由于膜本身结构以及浓差极化现象的限制,水通量并不能持续升高。当浓度为2.5 mol/L的GlyK富液、汲取液与沼液流速为150 mL/min、而汲取液温度为70℃时,初始水通量与浓缩倍数均最高,分别为8.05 L/(m<sup>2</sup>·h)与1.18,反向吸收剂通量较低,为2.94 g/(m<sup>2</sup>·h),氨氮截留率为84.13%。

(3) 改变汲取液种类与浓度时,沼液氨氮截留率随水通量的增大而减小,且富CO<sub>2</sub>吸收液中吸收剂向沼液的反向传质通量较小。增大FO膜两侧溶液流速、升高汲取液温度时,从沼液中回收的水通量增大,但反向吸收剂通量也增加,且氨氮截留率降低。

### 参 考 文 献

- [1] 张大雷,刘虎成,寇巍,等. 中小型沼气工程撬式沼气提纯系统设计与应用[J]. 农业工程学报, 2020, 36(23): 215–221. ZHANG Dalei, LIU Hucheng, KOU Wei, et al. Design and application of skid type biogas purification system for small- and medium-scale biogas projects[J]. Transactions of the CSAE, 2020, 36(23): 215–221. (in Chinese)
- [2] 贺清尧,石明菲,冯棕,等. 基于膜蒸馏的沼液资源化处理研究进展[J]. 农业工程学报, 2021, 37(8): 259–268. HE Qingyao, SHI Mingfei, FENG Liang, et al. Research progress of biogas slurry resourceful treatment by membrane distillation [J]. Transactions of the CSAE, 2021, 37(8): 259–268. (in Chinese)
- [3] WEN H, LIU C. Effect of the interlayer construction on the performances of the TFC-FO membranes: a review from materials perspective[J]. Desalination, 2022, 541: 116033.
- [4] SULEMAN S B, HAI F I, MUKHTAR H, et al. Influence of operating parameters and membrane fouling on nutrient transport by FO membrane[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 47: 102699.
- [5] JAFARINEJAD S. Forward osmosis membrane technology for nutrient removal/recovery from wastewater: recent advances, proposed designs, and future directions[J]. Chemosphere, 2021, 263: 128116.
- [6] TRISHITMAN D, NEGI P S, RASTOGI N K. Concentration of beetroot juice colorant (betalains) by forward osmosis and its comparison with thermal processing[J]. LWT, 2021, 145: 111522.
- [7] ABOUNAHIA N, IBRAR I, KAZWINI T, et al. Desalination by the forward osmosis: advancement and challenges[J]. Science of the Total Environment, 2023, 886: 163901.
- [8] BERNACKA E, JAROSZEK H, TUREK M, et al. Application of waste glycerol as a draw solution for forward osmosis[J]. Membranes, 2021, 12(1): 44.
- [9] 晏水平,余歌,浦吉成,等. 沼液中CO<sub>2</sub>化学吸收传质性能分析与传质系数建模[J]. 农业机械学报, 2018, 49(7): 311–318. YAN Shuiping, YU Ge, PU Jicheng, et al. Mass transfer performance and modeling of CO<sub>2</sub> chemical absorption from simulated biogas[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(7): 311–318. (in Chinese)
- [10] FU L, REN Z, SI W, et al. Research progress on CO<sub>2</sub> capture and utilization technology[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2022, 66: 102260.
- [11] XIAO L, YANG M, YANG Y, et al. Performance study of transport membrane condenser using condensate water to recover water and heat from flue gas[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 371: 133573.
- [12] YAN S, CUI Q, TU T, et al. Membrane heat exchanger for novel heat recovery in carbon capture[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 577: 60–68.
- [13] TE T, QIUFANG C, FEIHONG L, et al. Water recovery from stripping gas overhead CO<sub>2</sub> desorber through air cooling enhanced by transport membrane condensation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 215: 625–633.
- [14] HOU C, CHENG X, ZHANG X, et al. Effect of ferrous-activated calcium peroxide oxidation on forward osmosis treatment of algae-laden water: membrane fouling mitigation and mechanism[J]. Science of the Total Environment, 2023, 858 (Pt 3): 160100.
- [15] FERON P, THIRUVENKATACHARI R, COUSINS A. Water production through CO<sub>2</sub> capture in coal-fired power plants[J]. Energy Science & Engineering, 2017, 5(5): 244–256.

- [16] SIGLER K, JIGLER K. Osmotic pressure; thermodynamic basis and units of measurement[J]. *Folia Micorobiologica*, 1996, 41: 2-9.
- [17] WU X, FERNANDES D, FERON P, et al. Production of cooling water by  $Ti_3C_2T_x$  MXene interlayered forward osmosis membranes for post-combustion  $CO_2$  capture system[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641: 119877.
- [18] 杨正山. 钢铁高炉煤气的二氧化碳捕集技术研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2019.  
YANG Zhengshan. Carbon dioxide capture technology for blast furnace gas of iron and steel industry[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2019. (in Chinese)
- [19] 张瑞. 有机胺溶剂化学结构与二氧化碳吸收-解吸性能构效关系的探究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.  
ZHANG Rui. Study of the relationship between the amine molecular structure and the carbon dioxide ( $CO_2$ ) absorption-desorption performance[D]. Changsha: Hunan University, 2018. (in Chinese)
- [20] CATH T, CHILDRESS A, ELIMELECH M. Forward osmosis: principles, applications, and recent developments[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281(1-2): 70-87.
- [21] LI Y, XIE X, YIN R, et al. Effects of different draw solutions on biogas slurry concentration in forward osmosis membrane: performance and membrane fouling[J]. *Membranes*, 2022, 12(5): 70-87.
- [22] HU B, JIANG M, ZHAO S, et al. Biogas slurry as draw solution of forward osmosis process to extract clean water from micro-polluted water for hydroponic cultivation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 576: 88-95.
- [23] GWAK G, KIM D I, KIM J, et al. An integrated system for  $CO_2$  capture and water treatment by forward osmosis driven by an amine-based draw solution[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 581: 9-17.
- [24] LI Z, JI X, YANG Z, et al. Study of  $CO_2$  absorption/desorption behaviors in aqueous (2-hydroxyethyl)-trimethyl-ammonium (S)-2-pyrrolidine-carboxylic acid salt ([Cho][Pro]) +  $K_2CO_3$  solutions[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 83: 51-60.
- [25] HAMBORG E S, VAN SWAAIJ W P M, VERSTEEG G F, et al. Diffusivities in aqueous solutions of the potassium salt of amino acids[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2008, 53(5): 1141-1145.
- [26] ZHENG L, PRICE W E, HE T, et al. Simultaneous cooling and provision of make-up water by forward osmosis for post-combustion  $CO_2$  capture[J]. *Desalination*, 2020, 476: 114215.
- [27] WU W, SHI Y, LIU G, et al. Recent development of graphene oxide based forward osmosis membrane for water treatment: a critical review[J]. *Desalination*, 2020, 491: 114452.
- [28] SUWAILEH W, PATHAK N, SHON H, et al. Forward osmosis membranes and processes; a comprehensive review of research trends and future outlook[J]. *Desalination*, 2020, 485: 114455.