

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2024.02.033

# 畜禽粪污处理中氨气膜接触器回收的传质及选择性研究

贺清尧 廖婷 陈号迁 刘梦飞 纪龙 晏水平

(华中农业大学工学院, 武汉 430070)

**摘要:** 对畜禽粪污好氧堆肥中产生的氨气与厌氧发酵后沼液中的氨氮进行回收,不仅可以减少污染物和温室气体的排放,达到减污降碳的目的,还能获得氮肥产品,增加粪污处理的经济性。针对现有氨气捕集过程中设备体积大和灵活性差等问题,提出了采用中空纤维膜来实现氨气捕集的目标。采用空气吹扫氨水溶液模拟了不同情形下的氨气浓度与空气流量,测试不同情形下氨气捕集的通量和回收率,分析影响氨气捕集的主要因素和传质特性。结果表明,氨气向膜内传质的阻力主要受气相传质阻力和膜的传质阻力影响,低空气流量下气相传质阻力占主导地位。提升空气流量至5 L/min时,气相传质阻力比0.5 L/min时下降53.6%,此时膜内传质阻力占主导。氨气捕集通量随进膜氨气浓度的增大而提升。在空气流量低于1 L/min下,氨氮回收率高于95%,0.5 L/min时的氨氮回收率高于99%。在氨气停留时间足够的条件下,氨氮回收率仅与酸液吸收容量相关。在温度差和浓度差的影响下,空气中的水蒸气会向膜内的吸收剂中传递。吸收剂中含质量分数26%的硫酸铵比仅含1%的硫酸铵溶液水回收通量高13.3倍,氨氮分离因子由41.6降低至3.06。酸液质量分数对氨气的传质无显著影响。文献对比表明典型状态下粪污处理中的氨气释放质量浓度与本研究中涉及的质量浓度区间基本一致,说明中空纤维膜捕集氨气具有较广的适用性。

**关键词:** 粪污处理; 氨气; 膜吸收; 中空纤维膜

中图分类号: S216.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2024)02-0338-08

OSID:



## Mass Transfer and Selectivity of Ammonia Recovery Using Membrane Contactor during Manure Treatment

HE Qingyao LIAO Ting CHEN Haoqian LIU Mengfei JI Long YAN Shuiping

(College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Ammonia recovery from aerobic composting of livestock and poultry manure, or recovery from biogas slurry, can not only reduce pollutant and greenhouse gas emissions, but also obtain nitrogen fertilizer products. Aiming to use hollow fiber membrane absorption process for ammonia gas capture to solve the problems of large equipment volume and poor flexibility in the existing ammonia capture process, air stripping of diluted aqueous ammonia solution was used to prepare ammonia contained air. Then, the simulated ammonia contained air was flowed into hollow fiber membrane contactor, in which ammonia was captured by acid solution flowing in the tube side of the hollow fiber. By analyzing the total ammonium nitrogen concentration in the aqueous ammonia solution and acid solution, the ammonia mass transfer characteristics can be acquired. The results indicated that the mass transfer resistance of ammonia capture was mainly influenced by the gas phase mass transfer resistance and the membrane mass transfer resistance. The gas phase mass transfer resistance dominated at low air flow rates. However, when the air flow rate was increased to 5 L/min, the gas phase mass transfer resistance was decreased by 53.6% compared with that of 0.5 L/min, and the membrane mass transfer resistance dominants. The ammonia capture flux was increased with the elevation of ammonia concentration. Ammonia recovery ratio was above 95% at an air flow rate below 1 L/min, while it was increased to above 99% at air flow rate of 0.5 L/min. The ammonia recovery ratio was only related to the acid absorption capacity if sufficient

收稿日期: 2023-06-29 修回日期: 2023-08-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(32002222, 52076101)和中央高校基本科研业务经费专项资金项目(2662022GXYJ006)

作者简介: 贺清尧(1990—),男,副教授,博士,主要从事农业资源回收与温室气体控制研究,E-mail: qingyao.he@mail.hzau.edu.cn

通信作者: 晏水平(1980—),男,教授,博士生导师,主要从事沼气提纯技术与装备等研究,E-mail: yanshp@mail.hzau.edu.cn

ammonia retention time was provided. Under the dual influence of temperature and concentration differences, water vapor in the air would transfer into the membrane thus decreasing the product concentration. When the mass fraction of absorbent was 26%, the water transfer flux was 13.3 times higher than that of using 1% sulfuric acid solution. Besides, ammonia separation factor was decreased from 41.6 to 3.06. Acid concentration variation had no significant impact on the mass transfer of ammonia. Literature review showed that the ammonia release concentration in typical manure treatment was basically consistent with the concentration range. The hollow fiber membrane proposed had a wide applicability for capturing ammonia.

**Key words:** manure treatment; ammonia; membrane absorption; hollow fiber membrane

## 0 引言

畜禽粪污的无害化及资源化处理,是农业可持续发展的重要内容。其中,固体粪污的堆沤处理与液体粪污的厌氧处理最为常见<sup>[1]</sup>。两种粪污处理模式下含氮有机物均会分解并释放大量氨氮。其中,好氧堆肥过程中以氨气形式释放到空气中的氮元素占总氮元素的18.9%<sup>[2]</sup>。厌氧发酵后,氨氮占总氮70%以上<sup>[3]</sup>。大量氨氮的释放不仅会对生态环境带来巨大的影响,同时也会增加温室气体的排放<sup>[4]</sup>。回收氨氮并进行资源化利用不仅可减少环境威胁,同时还能获得氮肥产品,增加粪污处理的收益<sup>[5-6]</sup>。以疏水性透气膜配合酸液吸收的方式回收氨氮具有设备紧凑、组合方式多样以及成本低廉等优点<sup>[7]</sup>。采用膜接触器“液-液接触”的方式来回收沼液氨氮具有较高的可行性,但其面临的膜污染问题需要解决。以“气-液接触”的方式回收氨氮则能大幅减缓膜污染问题,已有报道采用膜覆盖配合膜吸收来回收粪污处理过程中释放的氨气,可实现88%~100%的氨气捕集<sup>[8]</sup>。但氨气“气-液接触”方式回收的传质特性还有待研究,不同原料及不同处理方式下其实用性还需深入分析。为此,本文研究中空纤维膜吸收氨气过程中的传质阻力与选择性分离特性,分析中空纤维膜捕集粪污处理过程中氨气的可行性,以期为氨气膜回收设备研发提供参考。

## 1 氨气膜回收的基本理论

氨气膜回收过程基本传质路径如图1所示。首先氨气在空气中自由扩散到膜表面,该过程中的传质阻力主要受空气流动特性影响。随后氨气由膜的外表面经过膜孔传递到膜内侧被酸液吸收剂固定,该过程中的传质阻力主要受膜特性影响,一旦选定膜材料,在膜材料稳定的情况下则保持不变<sup>[9]</sup>。氨气在液相的传质阻力与溶解平衡特性有关,由于氨气被酸液捕集反应速率较快,因此,氨气在液相的传质阻力一般被忽略,故氨气由空气中传递到膜内被

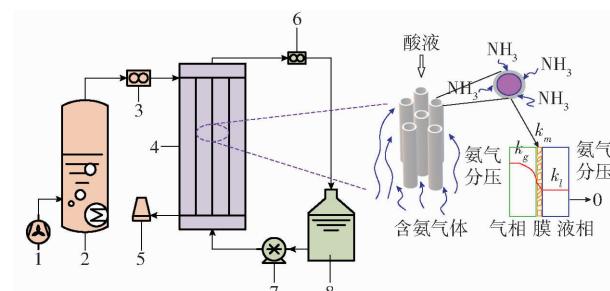


图1 氨气膜吸收过程的实验流程及传质概念图

Fig. 1 Experimental flowchart and mass transfer concept of ammonia gas absorption by membrane

1. 气泵 2. 原液罐 3. 气体流量计 4. 中空纤维膜接触器 5. 尾气处理器 6. 液体流量计 7. 酸液泵 8. 酸液罐

酸液吸收的传质阻力可以简化表达为气相传质阻力和膜内传质阻力之和<sup>[10]</sup>,公式为

$$\frac{1}{K_{ov}} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_m} \quad (1)$$

式中  $K_{ov}$ ——总传质系数, m/s

$k_g$ ——气相传质系数, m/s

$k_m$ ——膜内传质系数, m/s

总传质系数  $K_{ov}$  满足公式<sup>[11]</sup>

$$\ln \frac{C_{in}}{C_{out}} = K_{ov} \frac{A}{Q} \quad (2)$$

式中  $C_{in}$ ——膜接触器进口氨气质量浓度, mg/m<sup>3</sup>

$C_{out}$ ——膜接触器出口氨气质量浓度, mg/m<sup>3</sup>

$A$ ——膜面积, m<sup>2</sup>

$Q$ ——气体流速, m<sup>3</sup>/s

在膜没有被润湿的情况下,膜内传质系数仅与气体有效扩散系数、膜孔隙率、曲率因子和厚度相关,公式为

$$k_m = \frac{D_g}{\tau \delta} \varepsilon \quad (3)$$

式中  $D_g$ ——气体有效扩散系数, m<sup>2</sup>/s

$\varepsilon$ ——膜孔隙率, %

$\tau$ ——曲率因子

$\delta$ ——膜厚度, m

而气相传质系数则可在总传质系数和膜内传质系数确定后根据式(1)求得<sup>[10]</sup>。

## 2 材料与方法

实验所用分析纯浓硫酸(质量分数98.0%以上)购置于上海沪试实验室设备有限公司,硫酸铵(质量分数99.0%以上)、磷酸二氢铵(质量分数99.0%以上)、氨水(质量分数25%~28%)购置于中国上海麦克林公司。实验中使用的聚丙烯疏水性中空纤维膜组件由宁波摩尔森膜科技有限公司提供,中空纤维膜接触器及膜丝参数如表1所示。

表1 中空纤维膜组件相关参数

Tab. 1 Specifications of hollow fiber membrane contactor

参数	数值
膜内径/ $\mu\text{m}$	200
膜外径/ $\mu\text{m}$	300
膜孔直径/nm	85
膜孔隙率/%	33
组件内径/mm	20
组件外径/mm	25
膜丝数量	300
总长度/mm	722.5
有效长度/mm	375
有效气液接触面积/ $\text{m}^2$	0.106

为研究不同模式下中空纤维膜吸收气相中氨气的特性,搭建如图1所示的实验流程图。原液罐中放置500 mL不同浓度的氨水,通过空气吹扫的形式将氨气带出,获得不同浓度的含氨空气。含氨空气从膜接触器的壳层进入接触器,与膜管层的酸液逆流接触,实现氨气的膜吸收分离。经过膜处理后的空气进一步酸洗后排放。每次实验中,酸液体积控制在500 mL,每隔1 h从原液罐和酸液罐中分别取样5 mL测试氨氮浓度,同时记录两个罐体的质量变化,进而分析氨氮分离与回收特性。

空气流量、吸收剂流量、吸收剂种类及浓度、氨气浓度等是影响氨气膜回收的重要因素。在研究空气流量对氨气膜回收性能影响时,原液罐中氨水浓度为0.1 mol/L,空气流量由0.5 L/min增加至5 L/min,酸液罐中硫酸浓度为0.1 mol/L。研究吸收剂流量影响时,氨水浓度和空气流量分别保持在0.1 mol/L和2 L/min。除特殊说明,本研究中原液罐的温度控制在40℃。实验还测试了酸液浓度及其种类对氨气回收的影响。通过对不同操作参数的研究,可获得中空纤维膜对不同情形下氨气的回收特性。

氨气吸收通量(氨通量)是单位时间内单位膜面积上氨的传质量,是研究氨气回收的重要指标,公式为<sup>[12]</sup>

$$F_{\text{NH}_3} = \frac{\Delta m_{\text{NH}_3}}{A \Delta t} \quad (4)$$

式中  $F_{\text{NH}_3}$ ——氨通量,  $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

$\Delta m_{\text{NH}_3}$ ——计算时间内过膜的氨质量, mg

$\Delta t$ ——所用时间, h

由于空气中水蒸气为近饱和或超饱和状态,氨气回收过程中还存在水传质的情况,水通量是指单位时间单位膜面积上通过水的量,公式为<sup>[12]</sup>

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}}{A \Delta t} \quad (5)$$

式中  $F_{\text{H}_2\text{O}}$ ——水通量,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ ——计算时间内通过水的质量, g

由于氨气回收过程中存在水的传质,引出氨氮分离因子 $S_t$ 来反映氨氮分离性能<sup>[7]</sup>,公式为

$$S_t = \frac{(C_{\text{NH}_3}/C_{\text{H}_2\text{O}})_p}{(C_{\text{NH}_3}/C_{\text{H}_2\text{O}})_f} \quad (6)$$

式中  $C_{\text{NH}_3}$ ——渗透侧( $p$ )或进料侧( $f$ )氨的浓度, mol/L

$C_{\text{H}_2\text{O}}$ ——渗透侧( $p$ )或进料侧( $f$ )水的浓度, mol/L

式(6)中,氨和水的浓度是指进料侧和过膜气体中氨和水气全部冷凝回收下的计算值。氨氮回收率 $R$ 是指膜从含氨空气中回收氨气的百分比,公式为<sup>[7]</sup>

$$R = \frac{C_i V_t - C_0 V_0}{C_{\text{in}} Q} \times 100\% \quad (7)$$

式中  $V_0$ ——初始酸液体积, L

$V_t$ —— $t$ 时刻的酸液体积, L

$C_0$ ——初始酸液中氨氮质量浓度, mg/L

$C_t$ —— $t$ 时刻酸液中氨氮质量浓度, mg/L

## 3 结果与讨论

### 3.1 传质系数与传质阻力

不同空气流量对传质阻力及阻力占比如图2所示。总传质系数通过实验数据进行计算后得到,其倒数为总传质阻力。总传质阻力随气体流量的增加而降低,由0.5 L/min时的2 760 s/m降低至5 L/min时的1 280 s/m,降低53.6%(图2a),此时的膜内传质阻力占比达69.9%。在膜未被润湿和污染堵塞的情况下,膜的阻力保持恒定<sup>[12]</sup>。由于液相传质阻力可忽略不计,因此,总传质阻力降低的主要因素是气相传质阻力的减小。空气流量较低时,氨气向膜内传递的边界层较厚,传质阻力增加<sup>[13]</sup>。根据传质阻力占比情况可知(图2b),空气流量较低时,气相传质阻力占主导地位,而流量增加至2.7 L/min以上时,膜内传质阻力超过气相传质阻

力。显然, 氨气膜回收过程中, 传质阻力可通过提高空气流量和减小膜内传质阻力来进行控制, 但膜选定后, 工程上仅能以气体流量的改变来减少总传质阻力。

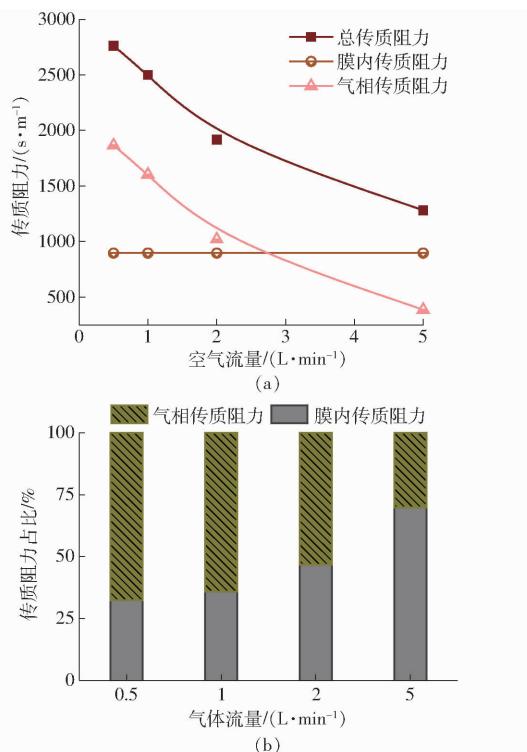


图2 空气流量对传质阻力及阻力占比的影响

Fig. 2 Effect of air flow rate on magnitude of mass transfer resistance and proportion of resistance

### 3.2 主要操作参数对传质通量与回收率的影响

鉴于气体流量对氨气回收的重要性, 本文在40℃下研究空气流量变化时, 0.1 mol/L硫酸溶液对氨气吸收通量和回收率的影响(图3)。在相同的进气流量下, 由于进料罐中氨氮的总量一定, 因此进入膜接触器氨气浓度随运行时间逐渐降低<sup>[10]</sup>。初期的氨气浓度随着气体流速的增加呈现先增加后降低的趋势。空气流量高于2 L/min后进入膜接触器氨气浓度逐渐降低(图3a)。空气流量为1 L/min时, 氨气进入膜接触器初始质量浓度最高, 可达到1 867 mg/m<sup>3</sup>, 而空气流量增加至5 L/min时降低至1 193 mg/m<sup>3</sup>。

中空纤维膜吸收氨气的通量与氨气进膜质量浓度呈现出显著的线性关系, 相同流速下进膜氨气的浓度越高, 氨气吸收通量越大。但由于空气流量增加, 导致氨氮回收率差异较大(图3b)。空气流量在0.5 L/min时, 氨氮回收率在99.0%以上, 而当空气流量提升到5 L/min时, 氨氮回收率降低至63.8%。这主要是因为空气流量增加, 氨气在膜接触器内的停留时间大幅降低导致<sup>[9]</sup>。为获得较高的氨氮回收率, 建议气体进入单根膜组件的流量低于

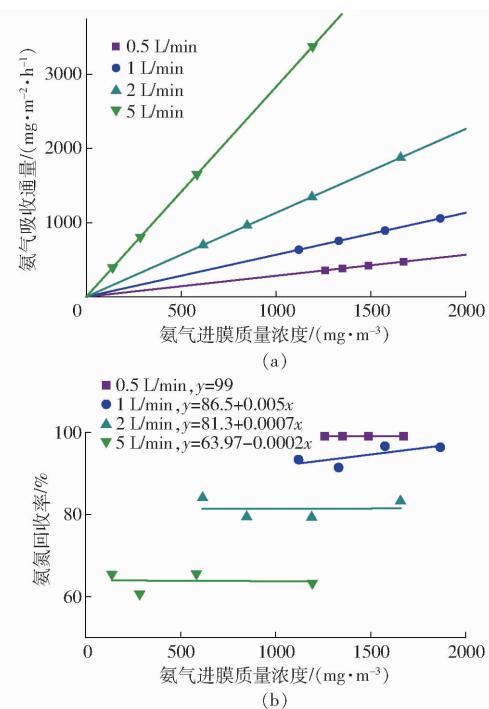


图3 空气流量对氨气吸收通量和氨氮回收率的影响

Fig. 3 Effect of air flow rate on ammonia gas absorption flux and ammonia nitrogen recovery ratio

1 L/min。工程上也可考虑增加膜接触器的数量或气体多次循环来增加氨气在膜接触器内的停留时间<sup>[8]</sup>。

空气流量1 L/min条件下, 通过调节进料罐中氨水的浓度, 进而配置出不同氨气浓度的空气。氨气进膜质量浓度对氨气吸收通量和氨氮回收率的影响如图4a所示, 氨气吸收通量与氨气进膜质量浓度呈典型的线性递增关系, 氨氮回收率也大多保持在95%以上。这说明, 在误差范围内, 氨气进膜质量浓度在10 000 mg/m<sup>3</sup>以内可以保持很高的氨氮回收率。但当氨气质量浓度增加至52 492 mg/m<sup>3</sup>时, 氨氮回收率急剧降低至65.6%。这可能是因为膜内酸的浓度较低, 不能完全捕集高浓度氨气导致。这说明中空纤维膜吸收空气中的氨气具有很高的浓度适应区间。在保证进料罐中氨水浓度为0.1 mol/L条件下, 将酸液流量由5 mL/min逐步提升至50 mL/min过程中, 氨气吸收通量与氨气进膜质量浓度呈典型的线性关系(图4b)。这说明酸液流量对氨氮回收过程中的传质影响不显著, 酸液的浓度与流量仅需满足氨气回收量即可。

### 3.3 NH<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>O(g)的选择性分离特性

水蒸气在废弃物处理中广泛存在。例如, 典型的粪污堆肥处理中伴随水分损失, 堆体温度升高且翻堆过程中即可见到白雾<sup>[14]</sup>。在采用空气吹扫脱除沼液氨氮或者沼液浓缩过程中, 空气中的水蒸气也处于超饱和状态<sup>[15-16]</sup>。酸液对氨气吸收的同时,

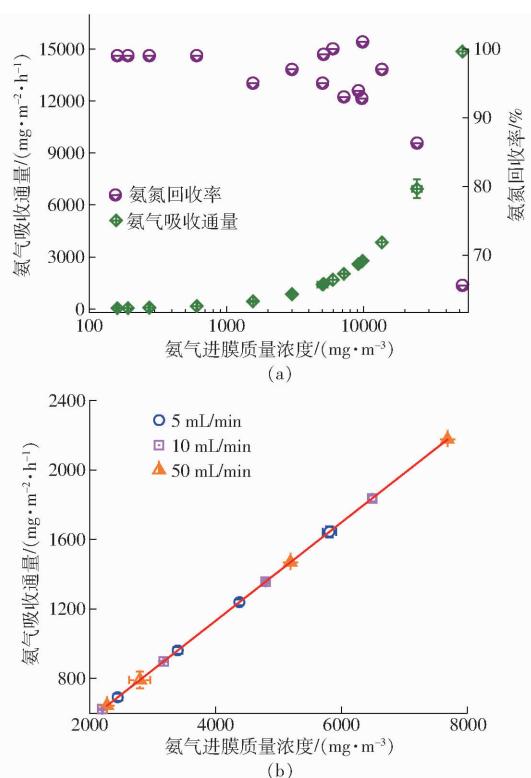


图4 氨气进膜浓度及酸液流速对氨气回收性能的影响

Fig. 4 Influence of ammonia gas concentration and flow rate of acid solution on ammonia recovery performance

膜两侧的水蒸气分压差导致酸液对水蒸气的吸收量也不可忽略,但目前研究氨氮回收过程中水的传质特性还偏少<sup>[11,17]</sup>。主要原因在于,大多数氨氮回收过程中均采用低浓度酸液,而对产品浓度缺乏考虑<sup>[18~19]</sup>。为此,本文在60℃下,通过在吸收剂中分别添加不同浓度的硫酸铵和磷酸二氢铵,以此研究典型的吸收剂浓度变化带来氨氮分离特性及产品浓

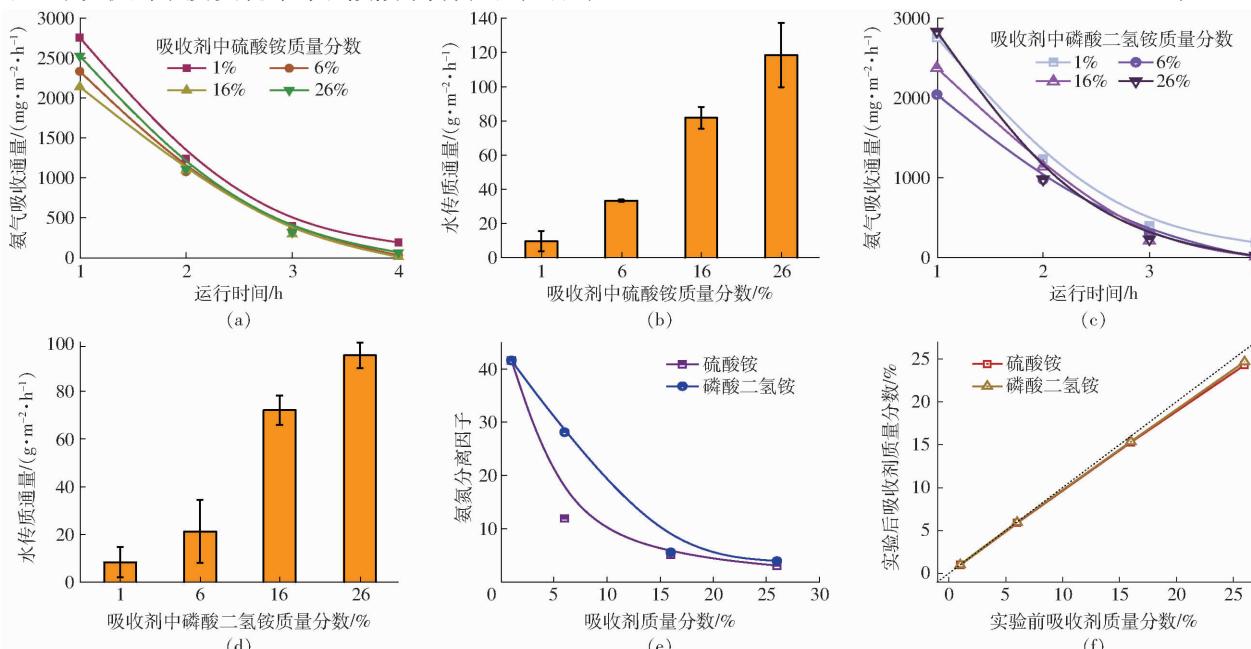


图5 不同浓度吸收剂对氨气和水蒸气传质特性的影响

Fig. 5 Effects of absorbent concentration on mass transfer performance of ammonia gas and water vapor

度的影响。

不同浓度吸收剂对氨气的吸收性能如图5所示,其中,硫酸铵质量分数对氨气和水蒸气吸收通量的影响如图5a、5b所示。由于进料罐中氨氮浓度随运行时间呈指数递减趋势<sup>[20]</sup>,导致氨气吸收通量也呈指数降低,但不同质量分数吸收剂对氨气的传质通量在统计学上没有显著差异。相比之下,水传质通量则随吸收剂浓度的增加而大幅提升。吸收剂质量分数为1%时,水传质通量仅8.28 g/(m<sup>2</sup>·h),而吸收剂质量分数增加至26%时,水传质通量为118.52 g/(m<sup>2</sup>·h),提升13.3倍。类似的结果也出现在采用磷酸二氢铵作为吸收剂的情形中(图5c、5d)。不同点在于,相同吸收剂质量分数下,磷酸二氢铵回收氨氮过程中的水传质通量略低。质量分数均为26%时,采用磷酸二氢铵的水传质通量(95.14 g/(m<sup>2</sup>·h))比采用硫酸铵低约20%。这是因为吸收剂浓度增加降低了界面水蒸气分压,气相水蒸气向膜内传质的结果<sup>[21]</sup>。

通过氨氮分离因子和实验前后吸收剂浓度对比更能体现水蒸气传质对产品的影响(图5e、5f)。氨氮分离因子随吸收剂质量分数提升而显著降低,采用低浓度吸收剂时,氨氮分离因子可达到41.6,而提升吸收剂质量分数至26%时,则大幅降低至3.06(硫酸铵)和3.91(磷酸二氢铵),降低幅度达92.64%。运行4 h后,硫酸吸收剂体系下的吸收剂质量分数就由26%降低至24.3%。显然,在该体系下如何控制水蒸气的传质值得关注,工程上可采用加热吸收液的方式来提升膜内水蒸气分压,继而减

少水蒸气传质。但吸收剂升温带来的能耗增加和氨气捕集性能改变等特性还有待进一步研究。

### 3.4 应用场景

畜禽粪污处理的典型工艺中,固相部分的主要处理方式有厌氧消化和好氧堆肥等<sup>[1]</sup>,针对液相部分主要为厌氧处理,再续接污水的深度处理工艺<sup>[22]</sup>。在粪污存放、处理及转运多个环节,均会出现氨气释放场景,需要采用氨气回收或者抑制氨气挥发的策略<sup>[14, 23]</sup>。采用中空纤维膜吸收粪污处理过程中释放的氨气,实际工程的主要影响因素为气体成分与氨气浓度,而反应温度对膜吸收过程影响程度较

低<sup>[8]</sup>。本文统计了粪污堆肥处理和沼液吹脱除氨过程中氨气浓度分布(表2)。典型的畜禽粪便堆肥处理过程中氨气质量浓度为 $116.5 \sim 1137 \text{ mg/m}^3$ <sup>[24]</sup>,而堆肥罐处理过程中的均值为 $806.26 \text{ mg/m}^3$ <sup>[25]</sup>,符合本研究中的高氨氮回收率区间。而鸡粪属于高氮废弃物,直接加碱处理后的氨气质量浓度即可升高至 $1000 \sim 5000 \text{ mg/m}^3$ <sup>[8]</sup>,也符合本研究中的高氨氮回收率所在的浓度区间。沼渣混合玉米芯后进行堆肥处理中的氨气质量浓度可以降低至 $2 \sim 6 \text{ mg/m}^3$ <sup>[26]</sup>。理论上,中空纤维膜可实现低浓度氨气的回收,但具体回收效果还需要深入研究。

表2 粪污处理过程中释放的氨气浓度

Tab. 2 Ammonia concentration released during manure and waste treatment

原料	处理方式	氨气排放质量浓度/(mg·m <sup>-3</sup> )	来源
鸡粪	加碱	1 000 ~ 5 000	文献[8]
畜禽粪便	堆肥罐	806.26	文献[25]
猪粪	箱式堆肥	116.5 ~ 1 137	文献[24]
猪场沼渣与玉米芯	槽式堆肥	2 ~ 6	文献[26]
猪粪沼液,初始氨氮质量浓度 3.39 g/L	pH值调至9.5,在80℃下以空气流量 0.005 L/min进行吹扫	$2.7 \times 10^5 \sim 7.0 \times 10^6$	
新鲜猪粪,初始氨氮质量比 3.68 g/kg	pH值调至9.5,在80℃下以空气流量 0.005 L/min进行吹扫	$8.48 \times 10^5 \sim 4.00 \times 10^6$	文献[27]
尿液,初始氨氮质量浓度 3.81 g/L	pH值调至10.0,在40℃下以空气流量 4 L/min的进行吹扫	40.59 ~ 2 851.63	文献[20]
餐厨垃圾发酵液,初始氨氮质量浓 度 4.12 g/L	pH值调至10.0,在55℃下以沼气流量 0.125 L/min的进行吹扫	330 ~ 2 595	文献[28]

相比于粪污堆肥处理过程中的氨气回收,厌氧后氨氮主要在液体中,可通过气体吹扫或直接液-液膜接触的方式进行回收。由于液-液膜接触或膜蒸馏回收氨氮的报道较多,本文仅分析气体吹扫脱氨过程的氨气回收。现有的吹扫气体中氨气捕集主要通过鼓泡塔或填料塔完成氨氮回收,其设备尺寸较大<sup>[6]</sup>。采用小型且耐酸性更优的中空纤维膜接触器回收吹扫气中的氨氮还有报道。在空气流量0.005 L/min下吹扫猪粪或者猪粪发酵后的沼液,氨气质量浓度可达到 $7 \times 10^6 \text{ mg/m}^3$ ,虽然浓度远高于本研究中的结果<sup>[27]</sup>,但空气流量较低,理论上完全可以采用中空纤维膜吸收过程实现氨气捕集。而采用空气吹扫尿液过程中,氨气质量浓度为40.59 ~ 2 851.63 mg/m<sup>3</sup>,可以采用本研究中所用的中空纤维膜实现氨气捕集<sup>[20]</sup>。此外,膜吸收过程还能完全适应沼气吹扫条件下的氨气捕集,因为沼气中的甲烷、二氧化碳和硫化氢等气体均不会与膜内的酸液发生反应,或者其溶解度极低<sup>[28]</sup>。显然,无论是采用好氧堆肥的方式处理固态粪污,还是以厌氧发酵的形式处理液相粪污,膜吸收理论上均能够适应粪污处理过程氨气回收。但在极低浓度和较高浓度下的传质特性

以及分离限度还有待研究。此外,膜接触器捕集氨气的长期稳定性也有待工程实践<sup>[29]</sup>。

## 4 结论

(1) 中空纤维膜接触器捕集氨气过程中,氨气向膜内酸液的传质阻力主要由气相传质阻力和膜的传质阻力构成。在低空气流量下,气相传质阻力占主导地位。而提升空气流量至5 L/min时,气相传质阻力相比于0.5 L/min时下降53.6%,此时的膜内传质阻力占比达69.9%。因此,总传质阻力可通过降低气相流量来减弱。

(2) 影响中空纤维膜接触器捕集氨气的主要因素是氨气的浓度与在接触器内的停留时间,氨气捕集通量随进膜氨气质量浓度增大而提升。在空气流量低于1 L/min下,氨气回收率实验值高于95%,0.5 L/min时氨气回收率高于99%。在氨气停留时间足够的条件下,氨氮回收率仅与酸液吸收容量相关。

(3) 中空纤维膜捕集氨气过程中,由于温度差和浓度差的双重影响,空气中的水蒸气会向膜内传质。吸收剂中硫酸铵质量分数由1%增加至26%

时,水回收通量提高13.3倍,氨氮分离因子由41.6大幅降低至3.06。吸收液中分别含26%的硫酸铵和磷酸二氢铵时的水通量可高达 $118.52\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 和 $95.14\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,但酸液浓度变化对氨气传质影响无差异。

(4)文献调研了部分粪污堆肥处理与厌氧发酵沼液后处理中的氨气释放浓度,结果表明典型状态下粪污处理中的氨气释放浓度与本研究中涉及的浓度区间基本一致,说明中空纤维膜捕集氨气具有较广的适用性。

## 参 考 文 献

- [1] KEVIN D O, SARAH S, SARAH N, et al. Environmental and economic impacts of managing nutrients in digestate derived from sewage sludge and high-strength organic waste[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(23): 17256–17265.
- [2] 袁京,刘燕,唐若兰,等.畜禽粪便堆肥过程中碳氮损失及温室气体排放综述[J].农业环境科学学报,2021, 40(11): 2428–2438,2590.
- YUAN Jing, LIU Yan, TANG Ruolan, et al. A review of carbon and nitrogen losses and greenhouse gas emissions during livestock manure composting[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(11): 2428–2438,2590. (in Chinese)
- [3] DROSG B, FUCHS W, SEADI T A, et al. Nutrient recovery by biogas digestate processing[R]. IEA Bioenergy, 2015.
- [4] CROLLA A, KINSLEY C, PATTEY E. Land application of digestate[M]// WELLINGER A, MURPHY J D, BAXTER D. The biogas handbook[M]. Sawston Cambridge: Woodhead Publishing, 2013: 302–325.
- [5] TAO W, UKWUANI A. Coupling thermal stripping and acid absorption for ammonia recovery from dairy manure: ammonia volatilization kinetics and effects of temperature, pH and dissolved solids content[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 188–196.
- [6] 柳珊,刘晟,郭宝寿,等.氨吹脱与酸吸收一体酒糟沼液处理试验装置研究[J].农业机械学报,2022, 53(增刊2): 249–259.
- LIU Shan, LIU Sheng, GUO Baoshou, et al. Ammonia stripping and acid absorption integrated test device for vinasse slurry treatment [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2022, 53(Supp. 2): 249–259. (in Chinese)
- [7] CHANG H, LU M, ZHU Y, et al. Consideration of potential technologies for ammonia removal and recovery from produced water[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(6): 3305–3308.
- [8] ROTHROCK M J, SZÖGI A A, VANOTTI M B. Recovery of ammonia from poultry litter using flat gas permeable membranes [J]. Waste Management, 2013, 33(6): 1531–1538.
- [9] CUI Z, DEMONTIGNY D. A review of  $\text{CO}_2$  capture using hollow fiber membrane contactors [J]. Carbon Management, 2013, 4(1): 69–89.
- [10] HE Q, YU G, YAN S, et al. Renewable  $\text{CO}_2$  absorbent for carbon capture and biogas upgrading by membrane contactor[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 194: 207–215.
- [11] 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.
- [12] ZHANG Z, YAN Y, ZHANG L, et al. Hollow fiber membrane contactor absorption of  $\text{CO}_2$  from the flue gas: review and perspective[J]. Global Nest Journal, 2014, 16(2): 354–373.
- [13] LUO W, YANG Q, CONWAY W, et al. Evaluation and modeling of vapor-liquid equilibrium and  $\text{CO}_2$  absorption enthalpies of aqueous designer diamines for post combustion capture processes[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(12): 7169–7177.
- [14] 焦敏娜,任秀娜,何熠锋,等.畜禽粪污清洁堆肥——机遇与挑战[J].农业环境科学学报,2021, 40(11): 2361–2371,2589.
- JIAO Minna, REN Xiuna, HE Yifeng, et al. Opportunities and challenges in a livestock manure cleaner composting process [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(11): 2361–2371,2589. (in Chinese)
- [15] ZHAO Q, MA J, ZEB I, et al. Ammonia recovery from anaerobic digester effluent through direct aeration[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 31–37.
- [16] 白晓凤,李子富,尹福斌,等.蒸发法处理厌氧发酵沼液试验研究[J].农业机械学报,2015, 46(5):164–170.
- BAI Xiaofeng, LI Zifu, YIN Fubin, et al. Evaporation treatment on biogas slurry from anaerobic fermentation [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(5): 164–170. (in Chinese)
- [17] HE Q, TU T, YAN S, et al. Relating water vapor transfer to ammonia recovery from biogas slurry by vacuum membrane distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 191:182–191.
- [18] DAVEY C J, HERMASSI M, ALLARD E, et al. Integrating crystallisation into transmembrane chemical absorption: process intensification for ammonia separation from anaerobic digestate[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118236.
- [19] JIANG H, STRAUB A P, KARANIKOLA V. Ammonia recovery with sweeping gas membrane distillation: energy and removal efficiency analysis[J]. ACS ES&T Engineering, 2022, 2(4): 617–628.
- [20] LIU B, GIANNIS A, ZHANG J, et al. Air stripping process for ammonia recovery from source-separated urine: modeling and optimization[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2015, 90(12): 2208–2217.
- [21] CONDE M R. Properties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: formulations for use in air conditioning equipment design[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2004, 43(4): 367–382.
- [22] 邓良伟,吴有林,丁能水,等.畜禽粪污能源化利用研究进展[J].中国沼气,2019, 37(5): 3–14.

- DENG Liangwei, WU Youlin, DING Nengshui, et al. A review of energy utilization of animal manure [J]. China Biogas, 2019, 37(5): 3–14. (in Chinese)
- [23] 马艳茹, 丁惊涛, 赵立欣, 等. 沼液中氮的回收利用技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(3): 339–344.
- MA Yanru, DING Jingtao, ZHAO Lixin, et al. Advances in recycling and reuse of nitrogen from biogas slurry [J]. Environmental Pollution and Prevention and Control, 2018, 40(3): 339–344. (in Chinese)
- [24] 周谈龙, 尚斌, 董红敏, 等. 低碳氮比条件下猪粪堆肥氨气和温室气体排放[J]. 中国农业气象, 2017, 38(11): 689–698.
- ZHOU Tanlong, SHANG Bin, DONG Hongmin, et al. Emission characteristics of ammonia and greenhouse gas during the low C/N ratio swine manure composting[J]. Chinese Journal of Agrometeorology, 2017, 38(11): 689–698. (in Chinese)
- [25] 邓隆华. 好氧堆肥恶臭气体排放特征及其生物法去除应用研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2022.
- DENG Longhua. Odor emission characteristics of the off-gas from livestock manure aerobic composting tank and its bioreactor deodorization[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2022. (in Chinese)
- [26] 余鑫, 郑云昊, 朱志平, 等. 猪场沼渣与玉米芯混合槽式堆肥氨气排放特征[J]. 中国农业气象, 2020, 41(3): 138–145.
- YU Xin, ZHENG Yunhao, ZHU Zhiping, et al. Characteristics of ammonia emissions from trough composting of swine manure biogas residue and corn cob[J]. Chinese Journal of Agrometeorology, 2020, 41(3): 138–145. (in Chinese)
- [27] BONMATHÍ A, FLOTATS X. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion[J]. Waste Management, 2003, 23(3): 261–272.
- [28] SERNA-MAZA A, HEAVEN S, BANKS C J. Biogas stripping of ammonia from fresh digestate from a food waste digester[J]. Bioresource Technology, 2015, 190: 66–75.
- [29] ZHANG J, LI K, XIE M, et al. A new insight into the low membrane fouling tendency of liquid-liquid hollow fiber membrane contactor capturing ammonia from human urine[J]. Water Research, 2023, 233: 119795.

(上接第305页)

- [30] HU J, SHEN L, SUN G. Squeeze-and-excitation networks[C] // Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 2018: 7132–7141.
- [31] SAKAMOTO N, KAKENO H, OZAKI N, et al. Marker-less tracking system for multiple mice using Mask R-CNN[J]. Frontiers in Behavioral Neuroscience, 2023, 16: 1086242.
- [32] HE K, GKIOXARI G, DOLLÁR P, et al. Mask R-CNN[C] // Proceedings of the IEEE International Conference on Computer Vision. 2017: 2961–2969.
- [33] PÉREZ-ESCUDERO A, VICENTE-PAGE J, HINZ R C, et al. idTracker: tracking individuals in a group by automatic identification of unmarked animals[J]. Nature Methods, 2014, 11(7): 743–748.
- [34] ZHANG Z. A flexible new technique for camera calibration[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2000, 22(11): 1330–1334.
- [35] RUSSELL B C, TORRALBA A, MURPHY K P, et al. LabelMe: a database and web-based tool for image annotation[J]. International Journal of Computer Vision, 2008, 77(1): 157–173.
- [36] REDMON J, DIVVALA S, GIRSHICK R, et al. You only look once: unified, real-time object detection[C] // Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 2016: 779–788.
- [37] DU Y, ZHAO Z, SONG Y, et al. Strongsort: make deepsort great again[J]. IEEE Transactions on Multimedia, 2023, 25: 8725–8737.
- [38] LUO H, JIANG W, GU Y, et al. A strong baseline and batch normalization neck for deep person re-identification[J]. IEEE Transactions on Multimedia, 2019, 22(10): 2597–2609.
- [39] ZHOU K, YANG Y, CAVALLARO A, et al. Omni-scale feature learning for person re-identification[C] // Proceedings of the IEEE/CVF International Conference on Computer Vision, 2019: 3702–3712.
- [40] WANG Z, ZHENG L, LIU Y, et al. Towards real-time multi-object tracking[C] // European Conference on Computer Vision, 2020: 107–122.
- [41] KUHN H W. The Hungarian method for the assignment problem[J]. Naval Research Logistics Quarterly, 1955, 2(1–2): 83–97.
- [42] EVANGELIDIS G D, PSARAKIS E Z. Parametric image alignment using enhanced correlation coefficient maximization[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2008, 30(10): 1858–1865.
- [43] DU Y, WAN J, ZHAO Y, et al. Giaotacker: a comprehensive framework for mcmot with global information and optimizing strategies in visdrone 2021[C] // Proceedings of the IEEE/CVF International Conference on Computer Vision, 2021: 2809–2819.
- [44] CAO J, WENG X, KHIRODKAR R, et al. Observation-centric sort: rethinking sort for robust multi-object tracking[J]. arXiv preprint arXiv:2203.14360, 2022.