

膜技术分离尿液中尿素的研究进展

杨权¹, 裴洪昌², 李贤辉^{1*}

(1. 广东工业大学 生态环境与资源学院, 大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室,
广州 510006; 2. 山东理工大学 化学化工学院, 淄博 255000)

摘要: 尿素是尿液中氮元素的主要来源, 对尿液中尿素进行回收不仅可以扩充尿素生产来源, 减少碳排放, 还可减轻污水处理厂运行压力。膜分离技术在尿液处理领域有广泛运用, 本文概述了尿液组成与性质, 对膜蒸馏、正渗透、纳滤、反渗透膜分离技术以及不同膜工艺耦合在尿液尿素回收处理中的应用与研究进行了总结。分析认为膜分离技术用于尿素回收利用仍有较大提升空间, 随着技术的发展, 新型膜材料的研发与不同膜分离技术的联用将成为主要研究方向。

关键词: 膜分离技术; 尿液处理; 资源化利用; 尿素

中图分类号: TQ028; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0197-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.020

尿素是广泛使用的化肥之一, 常作为药品、化妆品以及除草剂和杀虫剂中的生物活性成分^[1], 同时也是重要的化工原料^[2]。商用尿素生产需要消耗大量能源且排放大量温室气体^[3], 更环境友好的尿素来源是经济可持续发展必然要求。每人每天可产生约 1.4 L 的尿液, 其中氮含量约为 11 g(主要由尿素提供)^[4]。尿液作为尿素生产的潜在补充来源已引起广泛关注, 尤其是通过对污水分级处理与分流尿液来回收尿素^[5]。尽管尿液仅占废水总体积的 1%, 但却贡献了总氮(TN)的 80% 和总磷(TP)的 50%, 是磷和氮的重要替代来源^[6]。对尿液单独处理, 不仅可以回收尿素等物质, 还能减轻污水管网负担(如图 1 所示)。

针对尿液资源化利用, 常用的源头分离技术有鸟粪石法^[7]、吸附法^[8]、离子交换法^[9]、冷冻-解冻

法^[10]、干燥法^[11]和生物电化学技术^[8, 12]。相较于以上尿液处理技术, 膜分离在尿液处理, 特别是尿液浓缩与水回收方面具有较大优势。膜分离技术对水中污染物具有较高的去除率, 出水稳定, 在净化水质的同时不会产生新的污染物, 还具备高效热回收、节能环保和易于控制的特点^[13-14]。此外, 膜分离技术可根据不同需求进行联用, 实现多级或多种形式耦合处理。目前少有文章总结论述膜分离技术针对尿液中尿素处理的研究进展, 本文将主要介绍膜蒸馏、纳滤、反渗透等膜分离技术在尿液中尿素回收的应用, 探讨多种膜技术的联用, 并总结其研究现状及未来发展方向。

1 尿液的组成与性质

尿液成分随时间和用户群体差异而变化。在非

收稿日期: 2024-10-04; 修改稿收到日期: 2024-11-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52270063); 广东省粤港澳科技创新联合资助项目(2021A0505110013); “珠江人才计划”引进创新创业团队(2019ZT08L213)

第一作者简介: 杨权(2000-), 男, 湖南长沙人, 硕士生, 研究方向为分离膜与过程传质。*通讯作者, E-mail: lixianhui@gdut.edu.cn

引用本文: 杨权, 裴洪昌, 李贤辉. 膜技术分离尿液中尿素的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 197—206.

Citation: Yang Q, Pei H C, Li X H, et al. Advances in membrane separation of urea in urine[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 197—206.



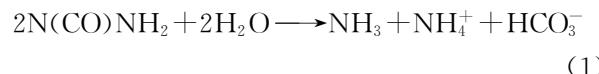
图 1 尿液回收利用概念图

Fig. 1 Conceptual diagram of urine recycling

无菌环境中,尿液中会发生多种化学反应产生新的物质。此外,冲洗会稀释尿液,并增加钙、镁等元素含量,这进一步改变了尿液的组成^[5]。因此从实际采集

系统中获取的尿液成分可能与医学文献存在差异,表 1 给出了人类尿液的主要成分和性质^[15~20]。

尿液中大约 85% 的氮最初以非挥发性形式存在,即尿素[CO(NH₂)₂]^[21]。在尿液储存期间,脲酶阳性细菌会将尿素水解为 NH₃ 和碳酸氢盐[式(1)]^[11~12]。新鲜尿液的 pH 通常在 6.0~7.0 之间,而尿素水解后,尿液的 pH 可上升至约 9.2。水解尿液中氨的挥发会导致大量氮的损失。为最大限度地提高氮回收率,尿液应进行稳定处理以防止尿素水解。研究表明,酸化和碱化处理均能有效稳定尿液。柠檬酸^[22]和氢氧化钙^[23]是目前最常用的尿液稳定剂,通常以固体形式预先投放。该方法不需要昂贵的给药设备和泵组件,降低了系统运行成本。

表 1 人类尿液的成分和性质^[15~20]Table 1 The composition and properties of human urine^[15~20]

成分	含量	成分	含量
尿素态氮/(mg · L ⁻¹)	2 300~3 465	Mg ²⁺ /(mg · L ⁻¹)	11~121
总氮(TN)/(mg · L ⁻¹)	3 020~9 200	总溶解固体(TDS)/(mg · L ⁻¹)	12 700~24 380
总磷(TP)/(mg · L ⁻¹)	210~740	碱度/(mg CaCO ₃ · L ⁻¹)	14 230~16 890
生化需氧量(COD)/(mg · L ⁻¹)	3 600~19 906	NH ₄ ⁺ /(mg · L ⁻¹)	254~7 100
K ⁺ /(mg · L ⁻¹)	863~2 250	电导率/(mS · cm ⁻¹)	13.08~43.7
Na ⁺ /(mg · L ⁻¹)	508~3 730	PO ₄ ³⁻ /(mg · L ⁻¹)	180~740
Cl ⁻ /(mg · L ⁻¹)	3 000~5 346	NO ₃ ⁻ /(mg · L ⁻¹)	9.74~10.26
Ca ²⁺ /(mg · L ⁻¹)	17.7~32	SO ₄ ²⁻ /(mg · L ⁻¹)	681~1 500

2 膜分离技术在尿液处理中的研究与应用现状

2.1 膜蒸馏技术

膜蒸馏(MD)是一种热驱动分离技术,利用疏水性微孔膜将水蒸气从液体中分离出来,同时截留非挥发性溶质。与传统技术相比,MD 的操作温度较低,能耗较小,且所需膜孔径较大,允许使用更廉价的材料如塑料,具有较好的耐腐蚀性和较低的成本^[24~25]。MD 在高效分离和资源回收领域展现出良好的应用潜力。

研究人员广泛关注 MD 在尿液处理中的应用,但少有文章专注于尿液中尿素的回收,更多的是探讨其对尿液中总体营养物质的回收利用^[26~29]。Cartinella 等^[30]用直接接触膜蒸馏(DCMD)对模拟

航天器废水进行测试,实验中并未在馏出液中检测到尿素或表面活性剂。Capuano 等^[31]在研究 DCMD 纯化慢性肾功能衰竭患者的血浆超滤液时也发现了同样的现象,尿素以及进料液中的其他成分均未透过膜层。如图 2 所示,Lyu 等^[32]开发了一种将热活化过氧化物二硫酸盐(PDS)与 MD 相结合的新型系统(TAP-MD),通过热活化预处理稳定尿液。在 TAP-MD 系统中,尿液浓缩 5.26 倍后,氮主要以尿素的形式稳定存在,尿液中 92.95% 的 N、97.35% 的 P 和 99.77% 的 K 被回收,浓缩液可作为浓缩复合液体肥料。

理论上 MD 对非挥发性的尿素分子具有超高的截留^[33],无法有效分离尿素与溶液中其他非挥发性物质(如各种无机盐)。此外,当 MD 进料侧温度高于 40 °C 时,尿素将热分解成易挥发的 NH₃ 逸

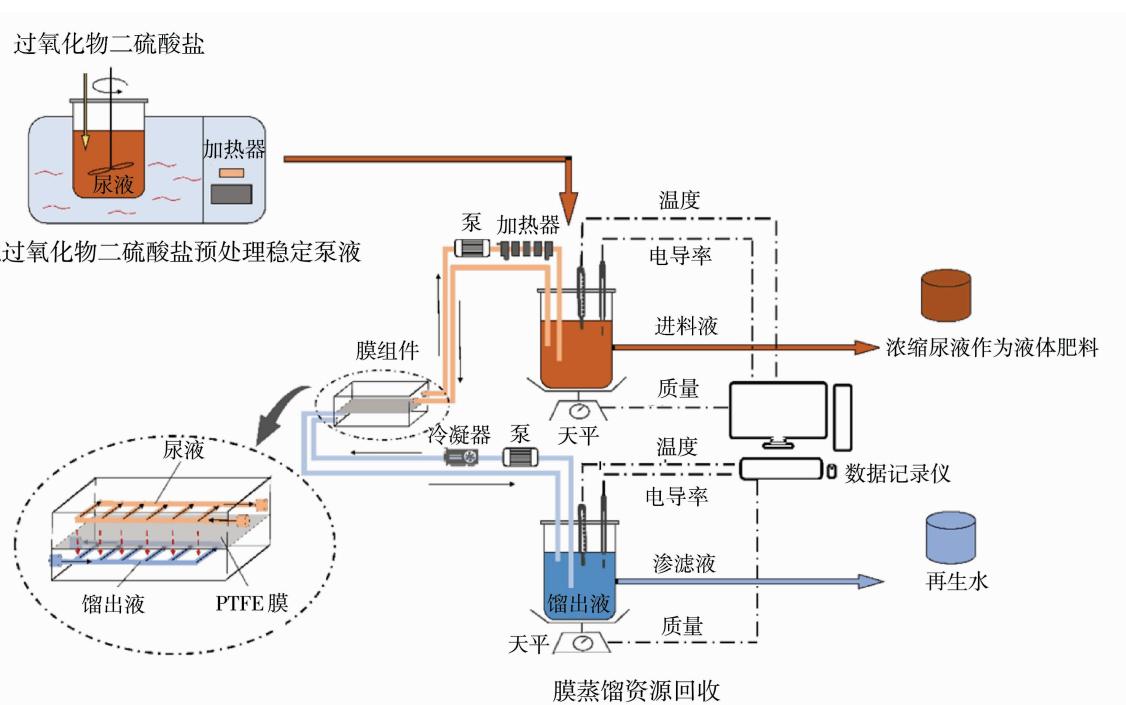


图 2 热活化过氧化物二硫酸盐和膜蒸馏集成系统(TAP-MD)的示意图^[32]

Fig. 2 Schematic diagram of thermally activated PDS and membrane distillation integrated system (TAP-MD)^[32] 出^[23],使得尿素回收更加困难.

2.2 正渗透技术

正渗透(FO)技术是一种浓度驱动的膜分离技术。在FO系统中,水分子顺应渗透压差自发从进料液流向汲取液,进料液中分子或离子被截留^[34]。与其他压力驱动膜工艺(例如纳滤和反渗透)相比,FO能耗较低,且其膜污染表现出高度可逆性^[35]。基于这些优势,FO在尿液富集及资源回收领域展现了良好的应用潜力。

Ray等^[36]研究发现尿素分子能在FO膜上自由扩散,虽然其回收率受限于进料液和汲取液之间的浓度平衡,理论上回收率最高为50%,但FO对尿液中无机盐与总有机碳(TOC)具有较高截留率(除K⁺外截留率均大于90%),因此FO仍有希望用于尿液尿素回收。同时,FO工艺操作简便且成本低廉,可灵活调整各项参数,便捷地研究其对尿素回收的影响^[37]。Engelhardt等^[38]研究了基于水通道蛋白的中空纤维膜FO系统在不同条件下(例如不同的水回收率、初始进料溶质浓度等)对尿素的回收效果,发现水回收率为80%时可回收67%的尿素。

FO的能耗主要取决于用于其汲取液的再生方法,稀释的汲取液需要消耗额外的能量进行浓缩回用,汲取液的回收限制了FO的广泛应用^[39]。相比

于传统的汲取液回收方案,废盐水、三甲胺-二氧化碳、水溶性磁性纳米颗粒和水溶性热响应纳米颗粒都已被证明可用作高效汲取液^[3, 40],其中三甲胺-二氧化碳和磁性纳米颗粒可以重复使用以降低成本。不同汲取液的选取也会导致成本有较大差异,如硫酸镁汲取液成本较低,同等条件下其总成本不到磷酸钾汲取液的10%,因此应根据实际需求进行选择^[36]。Randall等^[40]对FO处理厂建设及运营成本进行分析,发现FO工艺提取肥料(尿素和鸟粪石)的直接收入足以覆盖工艺成本,如果算上对下游处理厂的营养物质负荷的理论节省,则总收入可达到工艺成本的4.3倍以上。

2.3 纳滤膜分离技术

纳滤(NF)技术是一种外压驱动的膜分离技术,其分离能力介于反渗透和超滤之间,主要用于截留纳米级(0.5~5 nm)物质。纳滤技术通过尺寸筛分和静电效应实现溶质分离,其分离效果主要受溶液pH和分子结构的影响^[42]。该技术在废水处理、药物和内分泌干扰物的去除方面已有广泛研究与应用^[19]。

虽然已有学者使用纳滤膜对尿液进行测试,但这些研究主要集中于微污染物的去除^[19]和矿物盐的回收^[43],对尿素分子的研究较少。随着pH的增加,膜表面的游离羧基电离,聚酰胺层表面电位降

低,纳滤膜的静电相互作用增强,但由于尿素分子不带电且分子较小,分子长度和宽度分别为 0.580 nm 和 0.345 nm,因此截留效果有限^[38, 44]. 膜孔径对中性化合物的截留非常重要,孔径的增加(例如从

BW30 到 NF270)会提高尿素的渗透性^[45]. 由于纳滤技术对尿素的去除率较低^[46-48],因此在尿素处理方面,纳滤技术通常需要与其他技术联用,以实现更好的处理效果.

表 2 FO 膜分离技术在尿液分离中的应用

Table 2 Application of FO membrane separation technology in urine separation

工艺	运行参数	进料液	处理效果	参考文献
FO	错流速度为 0.002 58 m/s; 有效膜面积为 0.064 5 m ² ; 汽取液和进料液均在 18 ℃的冷冻水中循环	真实尿液和尿素溶液(15 g/L)	最初 4 h 运行后,只有约 6% 的尿素穿过膜层,而运行 96 h 后,尿素浓度接近平衡,约 50% 的尿素渗透到汽取液中	[36]
FO	FO 传输压力为 0.8 MPa; 有效膜面积为 0.002 0 m ²	合成尿液	60% 进料液回收率下,该工艺可回收高达 50% 的尿素	[37]
FO	进料液的流量为 1 L/min; 有效膜面积为 2.3 m ²	尿素溶液(0.1、1、10 g/L)	尿素回收率随着水回收率的增加而增加,当水回收率为 25% 时,平均尿素回收率可达 82.91%	[38]
FO	有效膜面积为 0.000 43 m ² ; 泵转速为 60 r/min	尿素溶液(1、3、5 g/L)	进料液中尿素浓度对离子截留没有影响,尿素浓度越高,尿素截留率越高,为 93%±2%	[41]

表 3 NF 膜分离技术在尿液分离中的应用

Table 3 Application of NF membrane separation technology in urine separation

工艺	运行参数	进料液	处理效果	参考文献
NF	压力为 2 MPa; 流量为 1.56 L/min, 对应的切向速度为 1.75 m/s	真实尿液及合成尿液	尿素截留率均 <10%, 氨截留率均 <50%	[19]
NF	压力为 0.4~1.8 MPa; 错流速度为 0.2~1.4 m/s; pH 为 5.0~7.0	真实尿液及合成尿液	TOC(含尿素)去除率基本 <30%	[43]
NF	压力为 2.59 MPa; 进料速度为 0.38 m/s; 流量为 1 L/min; 20 ℃下运行	真实尿液及合成尿液	NF90 的平均截留率为 23%, NF270 的尿素平均截留率为 3%	[45]
NF	压力为 2.76 MPa; 22 ℃下运行	真实尿液	NF 在 pH5、pH6 和 pH12.5 下对尿素的平均截留率分别为 56%、55% 和 42%, TOC 去除率 ≥92%(不含尿素)	[46]

2.4 反渗透膜分离技术

反渗透(RO)技术常用于饮用水再利用,它通过外在压力使水克服渗透压差通过半透膜,将溶解的污染物从水中分离. RO 膜能高效去除(>99%)病原体、带电分子和大多数高分子量微污染物^[49].

Ek 等^[50]研究了 RO 对水解尿液中营养物质的去除效果,发现 RO 对磷、钾和硫的截留率较高,而对氮的截留率则受 pH 影响(低 pH 下截留率高,高 pH 下截留率低). 该研究局限于水解尿液,即尿素已降解为铵离子和碳酸根离子的尿液. Ray 等^[46]对比了 RO 和 NF 对新鲜尿液和水解尿液的处理效

果,发现二者对 TOC 和盐均具有高截留率.

由于尿素是中性小分子,提高尿素的截留率需要减小 RO 膜聚酰胺分离层的自由体积^[51],可以通过热处理^[52]或“分子塞”^[53]实现这一目的. 目前,针对尿素分离的膜性能改性研究较少. Habib 等^[54]通过间苯二胺(MPD)和热处理对商用膜(杜邦 XLE 和 BW30XFR)进行改性,与对照膜相比,改性 XLE 膜和 BW30XFR 膜的尿素截留率分别提高至 54.9% 和 64.6%,但水通量分别下降了 4.7 倍和 2.7 倍,且该研究未完全阐明其背后机制. 作为一种模拟计算工具,分子模拟有助于弥合实验观察与膜

过程传质理论之间的差距。Shen 等^[55]通过分子动力学模拟揭示了尿素等小分子中性有机物的跨膜运输过程,发现溶质传输可能与水合溶剂壳(离子)或膜官能团的氢键(尿素)相关。

在尿液稳定过程中,添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 所产生的易溶盐类沉淀可以通过过滤去除^[56]。但使用 RO 进行浓缩时,滤液中仍会产生沉淀导致膜结垢^[57]。虽然可以通过添加阻垢剂降低结垢风险,但此举会大幅增加水处理成本^[58],因此需要更有效的预处理方法来保持膜的高效运行。Courtney 等^[59]研究探讨了不同的尿液稳定化方法和预处理方式对 RO 回收尿液的影响,发现将空气吹扫作为预处理方法,有效减少膜结垢的同时不增加额外的离子,相比于传统预

处理技术,其能源消耗仅有 16 kWh/m^3 。仅考虑工艺成本前提下相较于其他技术,RO 操作所需药品较少,每处理 1 m^3 尿液的成本仅需 4.72 美元,其产物平均每 kg 可盈利 0.4 美元^[60]。虽然 RO 膜平均寿命为 4~5 年,换膜成本较高,但使用期间定期进行清洗可以延长使用时间,降低更换成本^[61]。

2.5 膜工艺联用

在尿液尿素的回收和去除方面,各种膜分离技术各具优势和局限(如表 5 所示)。为了充分发挥其潜力,合理选择并组合不同的膜分离工艺显得尤为重要。膜工艺联用不仅可以弥补单一工艺的不足,还能优化整体工艺的性能,提升尿素回收效率并降低能耗,实现更高效的资源利用。

表 4 RO 膜分离技术在尿液分离中的应用

Table 4 Application of RO membrane separation technology in urine separation

工艺	运行参数	进料液	处理效果	参考文献
RO	压力为 2.59 MPa; 进料流量为 1 L/min ; 20°C 下运行	真实尿液及合成尿液	BW30 的尿素平均截留率为 55%, TOC 去除率为 91%	[45]
RO	压力为 2.76 MPa; 22°C 下运行	真实尿液	对尿素的截留率为 57%, TOC 排斥率(未含尿素)不受 pH 的显著影响, 截留率 $\geq 92\%$	[46]
RO	压力为 0.810 6 MPa; 转速为 400 r/min ; 20°C 下运行	尿素溶液(净氮浓度维持在 0.25 g/L)	LPRO(低压反渗透)膜尿素截留性能略高于 BWRO(苦咸水反渗透), 但二者尿素截留率均低于 60%	[47]
NF-RO	压力为 3 MPa; 有效膜面积为 0.230 m^2	真实尿液	仅使用 RO 工艺可获得纯度为 39% 的尿素回收液, 对尿素截留可达到 73%	[62]
改性 RO	进料速度为 0.540 L/min ; 有效膜面积为 0.002 m^2	尿素溶液(0.01 g/L)	在 2 MPa 下, 脲酶包被改性 RO 膜尿素截留率为 65.9%, 比原膜高 27.9%	[63]

表 5 不同膜分离技术优缺点总览

Table 5 Overview of advantages and disadvantages of different membrane separation techniques

膜分离工艺	特点	优点	缺点
MD	蒸汽压差驱动过程, 对非挥发性物质基本完全截留。无法将尿素与其他物质分离开来, 可以对其他工艺尿素提取液进行提纯	实现高水回收率, 对非挥发性物质基本完全截留	传输的选择性低; 能耗大; 存在膜润湿和膜污染的问题
FO	渗透压驱动过程, 操作压力低, 不同汲取液(种类、浓度)对尿素回收效果不同, 尿素回收率一般可达 50%	不易结垢, 且结垢层松散易清洁; 能耗低	需要筛选合适的汲取液; 汲取驱动力随着时间的推移而减小
NF	外压驱动过程, 不同膜材料对尿素截留差异较大, 最高不超过 60%, 可与其他工艺联用, 作为预处理去除其他污染物	通量较大, 能选择性分离多种污染物	对尿素截留率较低; 易结垢; 产生废水浓缩液
RO	外压驱动过程, 市售商业膜对尿素截留可达到 70% 以上, 但通量过低	出水水质好; 分离性能强	需要高压容器和仪器; 易结垢; 通量低; 高能耗; 产生废水浓缩液

在 FO-MD 混合系统中,FO 工艺初步回收进料液,而 MD 工艺将 FO 渗滤液再浓缩并产生纯水,两者耦合联用可以提供高质量的出水并减少结垢倾向。Liu 等^[64]建立了用于真实人类尿液处理的综合 FO-MD 系统[图 3(a)],发现其对尿液中污染物几乎完全截留,产水水质远高于单独的 MD。Volpin 等^[65]研究表明,将 FO 用作膜蒸馏的预处理步骤,可以有效去除大部分污染物,降低 MD 进料液中的氨氮含量,从而提高渗滤液水质。Gau 等^[66]的研究表明,FO-MD 系统中,FO 侧对离子和溶解有机碳的平均截留率分别超过 93.7% 和 79.5%。FO-MD 工艺中的膜成本占总资本支出的 60%,Ray 等^[3]发现,通过 FO 处理后,MD 可以将含尿素的 FO 渗滤液浓缩 1.9~3.3 倍,同时,再将尿素回收率提升

10% 左右即可实现盈亏平衡,若算上进一步处理浓缩尿液产生的鸟粪石等肥料,利润将进一步得到提升。

疏松的 NF 膜可用于去除尿液中的药物活性成分(PhAC),而相对致密的 NF 膜则适合去除 PhAC 之外的盐。单靠 NF 膜难以获得较纯的尿素溶液,仅使用 RO 浓缩尿液所获得的浓缩液含有较多无机盐和其他有机物。可以使用 NF 对尿液进行初步水回收,再结合 RO 进一步处理以获得浓缩且较纯的尿素产品。Courtney 等^[62]将 NF 与 RO 结合,使用 NF90 膜对尿液进行初步过滤,然后用 RO 进一步浓缩 NF 的渗滤液,最终能够回收原液中 85% 的尿素。此外,他们还开发了一个决策树[图 3(b)],可以根据所需的最终产品来确定最佳处理工艺。

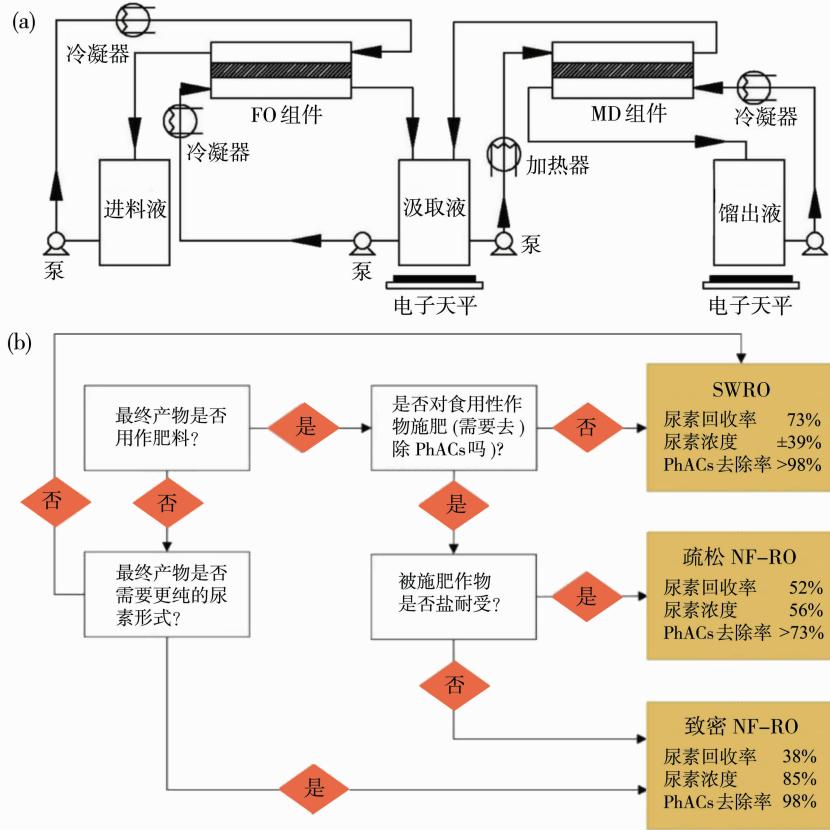


图 3 实验室规模的 FO-MD 混合系统的示意图^[64] (a) 及工艺决策树^[62] (b)

Fig. 3 Schematic diagram of the lab-scale FO-MD hybrid system^[64] (a) and process decision tree^[62] (b)

3 总结与展望

膜分离技术因其设备简单、操作简便及不会引入新污染物等特点在尿液尿素回收中具有广阔的应用前景。不同膜技术的能耗与分离选择性差异较大,如 MD 能耗低但无法有效对尿素进行纯化,RO 对

尿素有较高截留率,但能耗较大。未来膜技术的发展应在能耗和选择性间取得平衡。目前常通过膜材料改性(技术创新)、进料液预处理或调整回收比等工艺参数提高对于尿素的回收率。但单一膜技术仍难以应对复杂的尿液成分。膜技术的协同联用,如 FO 与 RO、NF 或 RO 耦合来实现更全面的资源回收是

未来的发展趋势。在膜技术实际应用过程中,也面临着许多挑战,这些问题阻碍了其发展,限制其推广应用。

由于尿液成分的不稳定性,现有的膜技术在应对尿液成分波动时表现出性能不稳定。对尿液进行稳定化预处理(如添加酸碱试剂),设计适应性强的膜工艺以应对复杂成分的尿液,是进一步推动膜技术实际应用的关键。同时,还应特别关注尿液处理后残余废物的处置,避免二次污染问题。

此外,膜污染与结垢等问题仍然是膜技术应用中的重要挑战。这些问题不仅影响分离效果,还增加了维护成本和操作复杂性。未来需要研发抗污染性、分离性更高的膜材料、优化工艺参数并集成预处理技术以有效应对膜污染问题。值得注意的是,目前大多膜技术回收尿素的研究仍局限于实验室规模,未来应通过更大规模的试验来探讨其实际应用可能性。在这一过程中,建立完善系统的评估方法来平衡膜污染干预措施和经济效益,将有助于推动膜技术的实际应用。

综合来看,虽然当前膜技术在尿液处理和资源回收方面面临诸多挑战,但其自身的低能耗、可操作性强等优点使其在尿素回收方面的潜力不容忽视。未来,通过进一步优化技术集成、提升膜材料性能以及进行大规模试验,膜技术有望在尿液资源化利用中扮演关键角色,为实现可持续的尿液回用和循环经济目标做出贡献。

参考文献:

- [1] Urbanczyk E, Sowa M, Simka W. Urea removal from aqueous solutions — A review[J]. *J Appl Electrochem*, 2016, 46(10):1011—1029.
- [2] 华德荣. 尿素市场回顾与展望[J]. 现代化工, 2001(3): 50—53.
- [3] Ray H, Perreault F, Boyer T H. Urea recovery from fresh human urine by forward osmosis and membrane distillation (FO-MD)[J]. *Environ Sci Wat Res*, 2019, 5(11):1993—2003.
- [4] Rose C, Parker A, Jefferson B, et al. The characterization of feces and urine: A review of the literature to inform advanced treatment technology[J]. *Crit Rev Env Sci Technol*, 2015, 45(17):1827—1879.
- [5] Liu Q, Sun W, Zeng Q, et al. Integrated processes for simultaneous nitrogen, phosphorus, and potassium recovery from urine: A review[J]. *J Water Process Eng*, 2024, 59: 104975.
- [6] Wilsenach J, Van Loosdrecht M. Impact of separate urine collection on wastewater treatment systems[J]. *Water Sci Technol*, 2003, 48(1):103—110.
- [7] Ishii S K L, Boyer T H. Life cycle comparison of centralized wastewater treatment and urine source separation with struvite precipitation: focus on urine nutrient management[J]. *Water Res*, 2015, 79: 88—103.
- [8] Barbosa S G, Peixoto L, Soares O, et al. Influence of carbon anode properties on performance and microbiome of Microbial Electrolysis Cells operated on urine[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 267: 122—132.
- [9] Simha P, Senecal J, Nordin A, et al. Alkaline dehydration of anion-exchanged human urine: Volume reduction, nutrient recovery and process optimisation[J]. *Water Res*, 2018, 142: 325—336.
- [10] Lind B B, Ban Z, Bydén S. Volume reduction and concentration of nutrients in human urine[J]. *Ecol Eng*, 2001, 16(4):561—566.
- [11] Antonini S, Nguyen P T, Arnold U, et al. Solar thermal evaporation of human urine for nitrogen and phosphorus recovery in Vietnam[J]. *Sci Total Environ*, 2012, 414: 592—599.
- [12] Tremouli A, Greenman J, Ieropoulos I. Investigation of ceramic MFC stacks for urine energy extraction[J]. *Bioelectrochemistry*, 2018, 123: 19—25.
- [13] Wu B. Membrane-based technology in greywater reclamation: A review[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 656: 184—200.
- [14] 田继兰, 张 弦, 周丽霞, 等. 膜组合工艺在含盐废水处理中的应用[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(5):119—124.
- [15] Hassan S S M, Abdel-Shafy H I, Mansour M S M. Removal of pharmaceutical compounds from urine via chemical coagulation by green synthesized ZnO-nanoparticles followed by microfiltration for safe reuse[J]. *Arab J Chem*, 2019, 12(8):4074—4083.
- [16] Liu Q L, Liu C H, Zhao L, et al. Integrated forward osmosis-membrane distillation process for human urine treatment[J]. *Water Res*, 2016, 91: 45—54.
- [17] Udert K M, Larsen T A, Gujer W. Fate of major compounds in source-separated urine[J]. *Water Sci Technol*, 2006, 54(11/12):413—420.
- [18] Pronk W, Biebow M, Boller M. Electrodialysis for recovering salts from a urine solution containing micropollutants[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(7): 2414—2420.

- [19] Pronk W, Palmquist H, Biebow M, *et al.* Nanofiltration for the separation of pharmaceuticals from nutrients in source-separated urine[J]. *Water Res*, 2006, 40(7):1405—1412.
- [20] Kakimoto T, Shibuya H, Suzuki H, *et al.* Components of pure fresh human urine and their fate in storage process[M]//FUNAMIZU N. Resource-Oriented Agro-sanitation Systems: Concept, Business Model, and Technology. Tokyo: Springer Japan, 2019: 123—137.
- [21] Chipako T L, Randall D G. Urine treatment technologies and the importance of pH[J]. *J Environ Chem Eng*, 2020, 8(1):103622.
- [22] Ray H, Saetta D, Boyer T H. Characterization of urea hydrolysis in fresh human urine and inhibition by chemical addition[J]. *Environ Sci Wat Res*, 2018, 4(1):87—98.
- [23] Randall D G, Krähenbühl M, Köpping I, *et al.* A novel approach for stabilizing fresh urine by calcium hydroxide addition[J]. *Water Res*, 2016, 95: 361—369.
- [24] Alkhudhiri A, Darwish N, Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review [J]. *Desalination*, 2012, 287: 2—18.
- [25] Eykens L, De Sitter K, Dotremont C, *et al.* Membrane synthesis for membrane distillation: A review [J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 182: 36—51.
- [26] Zhao Z P, 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.
- [27] Kamranvand F, Davey C J, Sakar H, *et al.* Impact of fouling, cleaning and faecal contamination on the separation of water from urine using thermally driven membrane separation[J]. *Sep Sci Technol*, 2018, 53(9): 1372—1382.
- [28] 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.
- [29] Tabasian A N, Ricceri F, Morciano M, *et al.* Modeling and experimental evaluation of membrane distillation aimed at urine treatment for direct potable reuse in space stations[J]. *Desalination*, 2024, 572: 117119.
- [30] Cartinella J L, Cath T Y, Flynn M T, *et al.* Removal of natural steroid hormones from wastewater using membrane contactor processes[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(23):7381—7386.
- [31] Capuano A, Memoli B, Andreucci V E, *et al.* Membrane distillation of human plasma ultrafiltrate and its theoretical applications to haemodialysis techniques [J]. *Int J Artif Organs*, 2000, 23(7):415—422.
- [32] Lyu Y, Ao X, Cheng S, *et al.* Simultaneous recovery of nutrients and water from human urine by a novel thermally activated peroxydisulfate and membrane distillation integrated system[J]. *Chem Eng J*, 2023, 459: 141548.
- [33] Volpin F, Badeti U, Wang C, *et al.* Urine treatment on the international space station: Current practice and novel approaches[J]. *Membranes*, 2020, 10(11):327.
- [34] Jafarinejad S. Forward osmosis membrane technology for nutrient removal/recovery from wastewater: recent advances, proposed designs, and future directions[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128116.
- [35] 叶静菱, 王昊, 陈东辉, 等. 正渗透处理印染废水的性能及回用研究[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(6): 144—150.
- [36] Ray H, Perreault F, Boyer T H. Ammonia recovery from hydrolyzed human urine by forward osmosis with acidified draw solution [J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(18):11556—11565.
- [37] Volpin F, Chekli L, Phuntsho S, *et al.* Simultaneous phosphorous and nitrogen recovery from source-separated urine: A novel application for fertiliser drawn forward osmosis[J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 482—489.
- [38] Engelhardt S, Vogel J, Duirk S E, *et al.* Urea and ammonium rejection by an aquaporin-based hollow fiber membrane[J]. *J Water Process Eng*, 2019, 32: 100903.
- [39] Patel A, Mungray A A, Mungray A K. Technologies for the recovery of nutrients, water and energy from human urine: A review[J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127372.
- [40] Randall D G, Naidoo V. Urine: The liquid gold of wastewater[J]. *J Environ Chem Eng*, 2018, 6(2): 2627—2635.
- [41] Contés-De-Jesús E J, Cha X, Flynn M. The use of porifera membranes for urea rejection in forward osmosis systems[C]// 44th International Conference on Environmental Systems. Tuscon, Arizona, USA: International Conference on Environmental Systems, 2014: 1—8.
- [42] 蒋善庆, 王晓昌, 李超, 等. 源分离尿液资源化利用与风险控制技术研究进展[J]. 安全与环境学报,

- 2014, 14(5):174—182.
- [43] Wang J, Wei Y. Recovery of monovalent mineral salts from urine in controlled ecological life support system by nanofiltration: feasibility study[J]. Desalination, 2020, 479: 114344.
- [44] Chen D, Werber J R, Zhao X, et al. A facile method to quantify the carboxyl group areal density in the active layer of polyamide thin-film composite membranes [J]. J Membr Sci, 2017, 534: 100—108.
- [45] Crane L, Ray H, Perreault F, et al. Recovery of urea from human urine using nanofiltration and reverse osmosis[J]. ACS Es T Water, 2022, 3(7):1835—1846.
- [46] Ray H, Perreault F, Boyer T H. Rejection of nitrogen species in real fresh and hydrolyzed human urine by reverse osmosis and nanofiltration[J]. J Environ Chem Eng, 2020, 8(4):103993.
- [47] Lee S, Lueptow R M. Membrane rejection of nitrogen compounds[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(14): 3008—3018.
- [48] Yoon Y, Lueptow R M. Removal of organic contaminants by RO and NF membranes[J]. J Membr Sci, 2005, 261(1/2):76—86.
- [49] Breitner L N, Howe K J, Minakata D. Effect of functional chemistry on the rejection of low-molecular weight neutral organics through reverse osmosis membranes for potable reuse[J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(19):11401—11409.
- [50] Ek M, Bergstrom R, Bjurhem J E, et al. Concentration of nutrients from urine and reject water from anaerobically digested sludge[J]. Water Sci Technol, 2006, 54(11/12):437—444.
- [51] Yoon Y, Lueptow R M. Reverse osmosis membrane rejection for ersatz space mission wastewaters[J]. Water Res, 2005, 39(14):3298—3308.
- [52] Fujioka T, Osako M, Oda K, et al. Impact of heat modification conditions on the removal of N-nitrosodimethylamine by polyamide reverse osmosis membranes [J]. Sep Purif Technol, 2020, 247: 116921.
- [53] Shultz S, Bass M, Semiat R, et al. Modification of polyamide membranes by hydrophobic molecular plugs for improved boron rejection[J]. J Membr Sci, 2018, 546: 165—172.
- [54] Habib S, Weinman S T. Modification of polyamide reverse osmosis membranes for the separation of urea [J]. J Membr Sci, 2022, 655:120584.
- [55] Shen M, Keten S, Lueptow R M. Dynamics of water and solute transport in polymeric reverse osmosis membranes via molecular dynamics simulations[J]. J Membr Sci, 2016, 506: 95—108.
- [56] Flanagan C P, Randall D G. Development of a novel nutrient recovery urinal for on-site fertilizer production [J]. J Environ Chem Eng, 2018, 6(5):6344—6350.
- [57] Greenlee L F, Lawler D F, Freeman B D, et al. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges[J]. Water Res, 2009, 43 (9):2317—2348.
- [58] 李利华, 崔 勇, 蒋玉明, 等. 反渗透膜阻垢剂投加量优化及其阻垢性能评价[J]. 膜科学与技术, 2021, 41 (3):135—141.
- [59] Courtney C, Randall D G. Concentrating stabilized urine with reverse osmosis: How does stabilization method and pre-treatment affect nutrient recovery, flux, and scaling? [J]. Water Res, 2022, 209: 117970.
- [60] Ray H, Perreault F, Boyer T H. Ammonia recovery and fouling mitigation of hydrolyzed human urine treated by nanofiltration and reverse osmosis[J]. Environ Sci Wat Res, 2022, 8(2):429—442.
- [61] Avlonitis S A, Kouroumbas K, Vlachakis N. Energy consumption and membrane replacement cost for seawater RO desalination plants[J]. Desalination, 2003, 157(1):151—158.
- [62] Courtney C, Randall D G. A hybrid nanofiltration and reverse osmosis process for urine treatment: Effect on urea recovery and purity[J]. Water Res, 2022, 222: 118851.
- [63] Choi S J, Crane L, Kang S, et al. Removal of urea in ultrapure water system by urease-coated reverse osmosis membrane[J]. Wat Res X, 2024, 22: 100211.
- [64] 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.
- [65] Volpin F, Chekli L, Phuntsho S, et al. Optimisation of a forward osmosis and membrane distillation hybrid system for the treatment of source-separated urine[J]. Sep Purif Technol, 2019, 212: 368—375.
- [66] Gau C, Sato S, Zhang D, et al. Recovering nutrients and rejecting trace organic compounds in human urine by a forward osmosis-membrane distillation (FO-MD) hybrid system[J]. Water Sci Technol, 2022, 86(8): 1904—1914.

Advances in membrane separation of urea in urine

YANG Quan¹, PEI Hongchang², LI Xianhui¹

(1. Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, School of Ecology, Environment and Resources, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: Urea represents the primary source of nitrogen in urine. The recovery of urea is able to expand the availability of this nutrient for production, reduce carbon emissions, and alleviate the operating burdens of wastewater treatment facilities. Membrane separation technologies have been extensively employed in the treatment of urine. This study presents a comprehensive overview of the composition and properties of urine, and summarize the applications and researches on membrane distillation (MD), forward osmosis (FO), nanofiltration (NF), and reverse osmosis (RO), as well as the integrated membrane processes for urea recovery. The analysis indicates that there is considerable potential for further development of membrane separation technologies for urea recovery. In light of ongoing advancements, the creation of innovative membrane materials and the integration of diverse membrane technologies are expected to be the primary directions in near future researches.

Key words: membrane separation technology; urine treatment; resource recovery; urea

中国科学技术大学徐铜文教授团队 NSR:新一代离子交换膜——限域离子膜

离子交换膜是电渗析、液流电池、电解水、电化学合成氨等电膜过程的关键材料，在离子精准分离、可再生能源储存和转换以及清洁能源生产等领域发挥着至关重要的作用。离子交换膜的主要功能是快速和选择性传递离子、隔离阳极和阴极反应，离子的渗透性和选择性取决于离子在膜中荷电通道的传递特性，这也决定了电膜过程的效率。本文梳理了离子交换膜历程，并认为发展进程中三个里程碑：第一个是 1925 年 Michaelis 和 Fujita 首次报道人工合成的离子交换膜；第二个是 1978 年以微相分离通道而闻名的 Nafion 膜，并由杜邦公司产业化；第三个是 2020 年前后随着离子交换膜应用于电化学器件，涌现出超微孔结构的新一代离子交换膜，离子传递不仅依赖功能基团，还取决于膜通道结构和壁面特性。

传统离子交换膜通过亲水相和疏水相分离形成离子传递通道，纳米尺度的荷电通道主要分布在具有离子交换基团的亲水性区域，而疏水性区域则缺乏离子传递的多孔结构。离子交换膜的离子渗透性与荷电通道的离子交换容量呈正相关，提高离子交换容量，可以增加反离子渗透性，同时抑制同离子渗透性。然而，当离子交换容量大幅提升时，由柔性聚合物链组成的离子膜会显著膨胀，从而产生尺寸更大的离子通道，选择性大大降低。因此，传统离子膜的离子渗透性和选择性之间此消彼长，存在相互制约的现象。

新一代离子交换膜是在微孔限域效应的指导下构建的，旨在突破传统离子膜的离子渗透性和选择性的相互制约。新一代离子膜具有与水合离子直径相当的刚性微孔框架通道，可以诱导离子脱水，脱水的离子暴露出更多化学环境，与通道壁之间产生更强的相互作用。因此，微孔限域效应下的尺寸筛分和相互作用效应显著增强，并主导离子传递行为，显示出打破固有限制的巨大潜力，在新能源器件中展示出超常的性能。

本文首次定义了新一代离子膜内涵，其特点是具有与水合离子直径相当的微孔框架通道，可限域离子传递，且通道壁面与离子进行相互作用，以实现离子通量和选择性的同步提升。根据制备材料不同，将孔径定义为 1~2 nm, 0.7~1.0 nm, <0.7 nm 3 种范围。文章提出了新一代离子膜的构筑方法，包括超交联离子膜、荷电化自具微孔膜、微孔框架离子膜，阐明了微孔通道强化尺寸筛分和壁面相互作用带来的离子限域传递效应，突出了其在盐湖提锂、液流电池、电解水制氢和合成氨应用领域的性能跃升，展望了新一代离子膜在复杂微观结构表征、离子传递原位解析和规模化制备等方面的发展方向。

这项成果发表于《国家科学评论》(National Science Review, NSR)，中国科学技术大学李兴亚特任教授、左培培副研究员为论文共同第一作者，徐铜文教授为论文通讯作者。