

纳滤膜孔径对沼液超滤透过液养分富集与膜污染行为的影响

黄致祥^{1,2,3}, 崔文静⁴, 刘婉岑^{1,3}, 夏若涵^{1,3}, 曹丁戈^{1,3}, 丁相瑞^{1,2,3}, 李国学^{1,3},
罗文海^{1,2,3*}

(1. 中国农业大学资源与环境学院农田土壤污染防治与修复北京市重点实验室, 北京 100193; 2. 中国农业大学有机循环研究院(苏州), 苏州 215100; 3. 农业农村部农业绿色低碳重点实验室, 北京 100193; 4. 青岛农业大学资源与环境学院, 青岛 266109)

摘要: 超滤 (ultrafiltration, UF) 能有效浓缩沼液, 但透过液中仍含有大量养分, 可进一步采用纳滤 (nanofiltration, NF) 等精密膜浓缩利用。NF 膜的孔径会直接影响膜的截留特性和通量, 从而影响浓缩性能。为了探究 NF 膜孔径对沼液浓缩过程养分富集效果和膜污染行为的影响, 该研究以鸡粪沼液的 UF 透过液为研究对象, 分别采用 800 D、500 D、100 D 的 NF 膜 (平均膜孔径分别为 2.0、1.0、0.5 nm) 进行浓缩, 重点分析养分截留效果和膜污染特征。结果表明: 不同孔径的 NF 膜均能高效截留化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 和总磷 (total phosphorus, TP), 截留率可达 68% 以上, 但对总氮 (total nitrogen, TN) 和总钾 (total potassium, TK) 的截留较低, 仅为 19%~35%。随着膜孔径降低, NF 对 COD、TN、TP、TK 的截留效果略有提高, 但整体差异不明显。不同孔径 NF 膜在沼液浓缩过程均出现了明显的水通量降低。与 1.0 nm 的 NF 膜相比, 0.5 nm 膜较小的孔径和 2.0 nm 膜较大的初始通量均会导致膜表面有机-无机致密污染层的形成, 而造成水通量快速降低; 而 1.0 nm 膜表面形成的以无机晶体为主的污染层较为疏松, 通量下降较为缓慢。综合养分截留效果和水通量变化规律, 确定孔径为 1.0 nm 的 NF 膜更适用于浓缩沼液的 UF 透过液, 研究结果可为推动沼液膜浓缩的发展与工程应用提供理论与技术支撑。

关键词: 纳滤; 膜孔径; 鸡粪沼液; 膜污染; 养分富集

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202212189

中图分类号: X713

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2023)-08-0205-10

黄致祥, 崔文静, 刘婉岑, 等. 纳滤膜孔径对沼液超滤透过液养分富集与膜污染行为的影响[J]. 农业工程学报, 2023, 39(8): 205-214. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202212189 http://www.tcsae.org

HUANG Zhixiang, CUI Wenjing, LIU Wancen, et al. Effects of membrane pore size on nutrient enrichment and membrane fouling behavior in nanofiltration of ultrafiltration permeate from biogas slurry concentration[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2023, 39(8): 205-214. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202212189 http://www.tcsae.org

0 引言

随着中国畜牧业的迅速发展, 畜禽废弃物对环境造成了严峻的压力^[1]。根据 2017 年《全国第二次污染源普查公报》可知, 中国畜禽养殖业排放的化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 为 1 000.53 万 t, 占农业源排放总量的 93.76% 以及全国排放总量的 46.67%^[2]。厌氧发酵技术凭借其显著的能源和环保效益, 广泛应用于大、中型养殖场畜禽粪污处理^[3]。厌氧发酵过程产生的沼液含有丰富的氮磷等营养元素^[4], 可作为潜在的液态有机肥料, 但在农田土地承载力和运输成本的双重约束下, 沼液无法通过直接还田的方式完全消纳, 亟需进一步创新沼液综合处理与资源化利用技术^[5]。沼液膜浓缩是利用

膜的选择透过性, 对分子量不同的组分定向分离, 可实现养分的浓缩富集和透过液的达标排放, 逐渐受到国内外的广泛关注。

沼液性质复杂, 采用单一的膜浓缩技术难以实现养分的充分浓缩和透过液的达标排放。因此, 通常采用微滤 (microfiltration, MF) 或超滤 (ultrafiltration, UF) 耦合纳滤 (nanofiltration, NF) 或反渗透 (reverse osmosis, RO) 等多级膜浓缩工艺^[6]。作为常用的第一道沼液膜浓缩单元, MF 或 UF 能有效去除经过简单预处理的沼液中悬浮微粒、胶体等物质, 极大地减轻后续 NF 或 RO 等高压精密膜的污染, 提高体系的整体运行效率^[7]。陆佳等^[8]研究表明: 在 25 ℃、操作压力 0.1 MPa 的条件下, 利用 UF 可将牛粪沼液浓缩 4~5 倍, 透过液的 COD 和悬浮颗粒物 (suspended solids, SS) 基本能满足国家畜禽养殖排放标准, 但仍含有大量总氮 (total nitrogen, TN) 和总磷 (total phosphorus, TP), 可以通过更精密的 NF 浓缩富集。与 UF 膜相比, 更小孔径且带有负电荷的 NF 膜对小分子有机物和钙离子 (Ca²⁺)、镁离子 (Mg²⁺) 等高价离子具有较好的截留率^[9]。因此, NF 作为 UF 的后端处理技术能进一步富集养分, 形成潜在的富含中微量元素的

收稿日期: 2022-12-29 修订日期: 2023-04-14

基金项目: 中国科学技术协会青年人才托举工程项目 (YESS20200124); “十四五”国家重点研发计划 (2022YFD1900300); 中国农业大学 2115 人才工程资助 (2017025)

作者简介: 黄致祥, 研究方向为餐厨废水和沼液膜处理技术。

Email: 1240756965@qq.com

*通信作者: 罗文海, 博士, 副教授, 研究方向为餐厨废水和沼液膜处理技术。Email: luowenhai@cau.edu.cn

浓缩液态肥料，并提升透过液的水质质量。徐国锐^[10]研究发现，NF 膜对牛粪沼液中 COD、TN、TP 和总钾（total potassium，TK）有较好浓缩效果，浓缩液的养分含量提高了 3 倍。

与 UF 膜相比，运行压力较大的 NF 膜受到的膜污染更严重^[11]。目前，污水处理过程 NF 膜污染调控主要集中在温度、运行压力和错流速度等工艺参数的优化。孔径大小作为关键参数直接影响膜的截留特性和通量，决定着膜分离技术运行的稳定性以及浓缩液和透过液的性质。宋先庆等^[12]选取平均孔径为 28、40、55、80 nm 的聚偏氟乙烯（polyvinylidene fluoride，PVDF）膜，研究膜生物反应器处理生活污水的性能，结果表明随着膜孔径降低，临界通量逐渐提升，运行过程的跨膜压差不断减少，膜污染有效降低。然而，目前尚未有 NF 膜孔径大小对沼液浓缩过程养分截留作用和膜污染行为影响的研究报道。

本研究利用 UF 处理后的沼液透过液进行 NF 浓缩，探究不同膜孔径对 NF 浓缩过程养分和污染物的截留效率的影响，并进一步通过水通量变化规律、膜污染形貌、膜孔堵模型和膜阻力分析，阐明 NF 浓缩过程的膜污染行为与形成机理，筛选沼液浓缩过程兼顾养分高效截留和膜污染缓控的 NF 膜类型，以期为推动沼液膜浓缩的发展与工程应用提供理论与技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

选用养分含量丰富的鸡粪沼液进行 UF 浓缩，以获得透过液。供试鸡粪沼液取自山东蓬莱市某养殖厂。鸡粪沼液及其 UF 透过液基本理化指标如表 1 所示。

表 1 供试鸡粪沼液及其 UF 透过液基本性质
Table 1 Basic properties of chicken manure biogas slurry and its ultrafiltration (UF) permeate

指标 Indicators	沼液 Biogas slurry	UF 透过液 UF permeate
pH 值 pH value	8.3 ± 0.1	8.9 ± 0.1
EC 值 EC value/(mS·cm ⁻¹)	40.1 ± 1.3	28.4 ± 0.8
总氮 Total nitrogen/(g·L ⁻¹)	3.1 ± 0.1	1.7 ± 0.1
氨氮 Ammonia nitrogen/(g·L ⁻¹)	2.0 ± 0.1	1.3 ± 0.1
硝氮 Nitrate nitrogen/(g·L ⁻¹)	1.1 ± 0.1	0.4 ± 0.1
总磷 Total phosphorus/(mg·L ⁻¹)	179.1 ± 2.1	102.1 ± 2.1
总钾 Total potassium/(g·L ⁻¹)	1.8 ± 0.1	1.6 ± 0.1
化学需氧量 Chemical oxygen demand/(g·L ⁻¹)	24.1 ± 0.6	3.8 ± 0.2
总固体 Total solids/(g·L ⁻¹)	21.2 ± 0.3	—

试验所用的 UF 和 NF 膜均购于山东某生物科技有限公司。采用的 UF 膜是以无纺布为支撑层（厚度为 500.0 μm），涂层为聚醚砜（厚度为 0.2 μm），通过表面聚合合成的 100 KD，有机平板半透膜，选用 800 D、500 D 和 100 D 3 种不同规格的 NF 膜（平均膜孔径分别为 2.0、1.0、0.5 nm）对 UF 透过液进行浓缩。3 种 NF 膜均为商业聚酰胺（polyamide，PA）有机膜，是厚度为 0.2 μm 的 PA 涂层和厚度为 500.0 μm 的无纺布底层，经表面聚合形成的不对称微孔结构半透膜。

1.2 试验装置

采用的膜浓缩装置为高压平板错流试验设备（图 1），型号为 BONA-TYLG-19，购于山东某科技有限公司。该装置主要由压力泵、物料罐、膜池、调压阀、泄流阀、放料阀、压力传感器、温度传感器和流量计组成，形成的膜池有效膜面积为 7 cm × 8 cm、膜室高度 1 mm、最大运行压力 6 MPa。

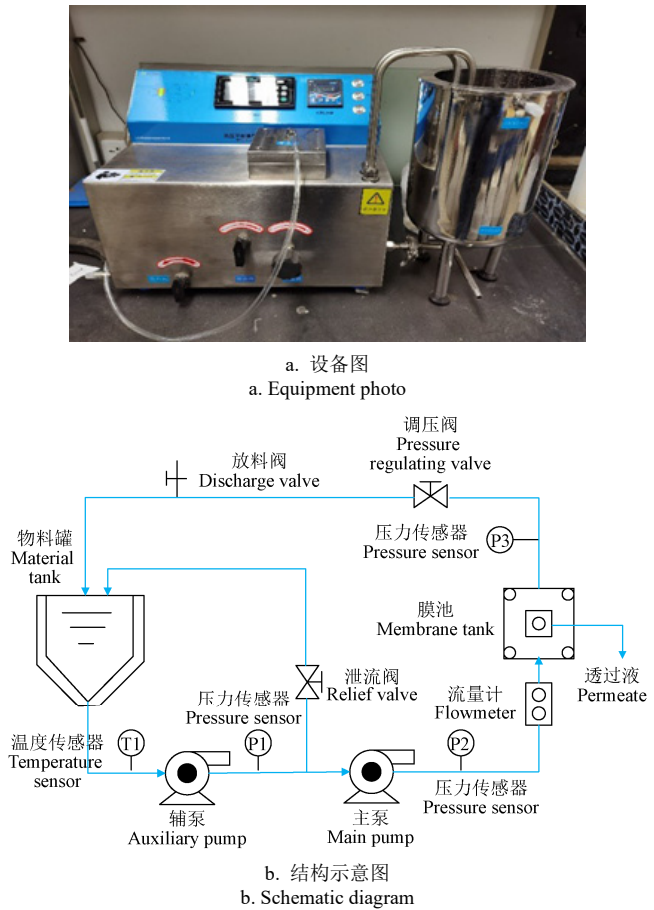


图 1 沼液膜浓缩设备图及结构示意图
Fig.1 Photo and schematic diagram of lab-scale membrane system for biogas slurry concentration

1.3 试验设计

将 UF 膜片固定于膜池中，设置运行压力为 0.8 Mpa、错流速度为 6.6 m/s 和进料液温度为（25 ± 1）℃，进行鸡粪沼液浓缩。进料液温度采用恒温冷凝器（DFY-10L/10）进行控制。当清水回收率达到 80%时（即沼液浓缩倍数达 5 倍），停止浓缩，收集 UF 透过液进行 NF 浓缩。随后，将 UF 透过液分为 3 份，分别用于 2.0、1.0 和 0.5 nm 3 种膜孔径规格的 NF 浓缩。在 NF 浓缩试验前，将 NF 膜固定于膜池中，设置运行压力为 1.6 Mpa、错流速度为 4.1 m/s 和进料液温度为（25 ± 1）℃，利用超纯水试运行 30 min。待膜性能稳定后，利用 3 L 的 UF 透过液替代超纯水，开始试验。NF 透过液流入置于电子天平上的烧杯中，电子天平与电脑连接，每隔一定时间自动记录 NF 透过液的质量变化，用以计算膜通量和记录运行时间。当清水回收率达到 67%时，即进料液浓缩倍数达 3 倍，停止试验，并记录运行时间，分别收集

NF 浓缩液与 NF 透过液样品，于 4 ℃ 避光保存。试验结束后，打开不锈钢膜组件，用镊子取出受污染膜片，放置于密封干燥器中自然干燥，以进行界面表征。上述不同 NF 膜孔径的试验均重复 3 次，每组试验均采用全新的 NF 膜。

1.4 测试指标与方法

1.4.1 沼液基本理化指标测定

pH 值和电导率 (electricity conductivity, EC) 的测定：采用 pH/EC 仪 (thermo scientific, Waltham, 美国) 直接测定水样。

总固体 (total solids, TS) 和挥发性固体 (volatile solids, VS) 的测定：基于水和废水检测标准方法 2540^[13]，利用烘干质量差值法进行测定。

TN 浓度的测定：利用碱性过硫酸钾法，进行比色测定。

TP 浓度的测定：采用钼酸铵分光光度法测定。

氨氮 (ammonia nitrogen, $\text{NH}_4^+\text{-N}$) 和硝氮 (nitrate nitrogen, $\text{NO}_3^-\text{-N}$) 含量测定：将测定水样进行稀释，过 0.45 μm 水系滤膜，通过 AA3 连续流动分析仪 (Auto Analyzer 3, Seal, 德国) 测定。

K^+ 含量测定：将测定水样进行稀释，过 0.45 μm 水系滤膜，利用离子色谱仪 (Aquion, ThermoFisher, 美国) 进行测定。

COD 浓度测定：利用重铬酸钾快速消化分光光度法进行测定。

1.4.2 膜的分离透过性能表征

膜通量 J ：基于电子天平记录的透过液质量变化，利用式 (1) 计算。

$$J = \frac{M}{\rho \times T \times A} \quad (1)$$

式中 M 为透过液质量，g； ρ 为透过液密度，g/cm³； T 为过滤时间，h； A 代表有效膜面积，m²。

物质截留率 R ：分别测定 NF 试验前后 UF 透过液和 NF 透过液中某物质的浓度，用式 (2) 计算。

$$R = (1 - \frac{C_t}{C_0}) \times 100\% \quad (2)$$

式中 C_t 表示某物质在 NF 透过液中的浓度，g/L； C_0 表示某物质在 UF 透过液中的浓度，g/L。

1.4.3 膜阻力和膜污染孔堵机理分析

膜阻力测定及计算方法：利用式 (3) ~ (5) 计算不同膜阻力^[14]。

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_n} \quad (3)$$

式中 R_m 为膜固有阻力，m⁻¹，即膜本身性质引起的固有阻力，m⁻¹； ΔP 为跨膜压差，Pa； μ 是 (22 ± 3) ℃ 时渗透液的黏度，Pa·s； J_n 为新的 NF 膜进行超纯水直接过滤的膜通量，L/(m²·h)。

$$R_f = \frac{\Delta P}{\mu J_2} - R_m \quad (4)$$

式中 R_f 为膜孔吸附结垢阻力，m⁻¹，即膜孔堵塞产生的阻

力，m⁻¹； J_2 为沼液浓缩结束后，将污染的 NF 膜片取出，利用清水冲刷膜表面，并进行超纯水过滤的膜通量，L/(m²·h)。

$$R_c = \frac{\Delta P}{\mu J_1} - R_m - R_f \quad (5)$$

式中 R_c 为滤饼层结垢阻力，m⁻¹，即膜表面物质沉积形成的阻力，m⁻¹； J_1 为沼液浓缩结束后，将沼液换成超纯水直接运行得到的膜通量，L/(m²·h)。

膜污染孔堵机理：膜孔堵塞是膜污染的重要过程，一般可分为完全孔堵、标准孔堵、中间孔堵和饼层孔堵^[15]。不同孔堵模型机理计算式见表 2。

表 2 膜污染孔堵机理及计算式表达

Table 2 Mechanism and formula expression of membrane fouling pore blocking

机理 Mechanism	计算式 Formula
完全孔堵 Complete pore blocking	$J_0 - J = AV$ ^[15]
标准孔堵 Standard pore blocking	$1/T + B = J_0/V$ ^[15]
中间孔堵 Intermediate pore blocking	$\ln J_0 - \ln J = CV$ ^[15]
饼层孔堵 Cake layer formation	$1/J - 1/J_0 = DV$ ^[15]

注： J 为膜通量，L/(m²·h)， J_0 为初始膜通量，L/(m²·h)， A 为完全孔堵系数，(m²·h)， B 为标准孔堵系数，s⁻¹， C 为中间孔堵系数，m²·h， V 为过滤体积，L， T 为过滤时间，h。

Note: J is the membrane flux, L/(m²·h), J_0 is the initial membrane flux, L/(m²·h), A is the complete pore blocking coefficient, (m²·h), B is the standard pore blocking coefficient, s⁻¹, C is the intermediate pore blocking coefficient, m²·h, V is the filtration volume, L, and T is the filtration time, h.

1.4.4 膜污染表征

利用扫描电镜耦合能量色散光谱仪 (SU-8010, Hitachi, 日本) 表征膜表面污染层的微观形貌及其主要组成元素。测试前将样品使用导电胶固定于铝制样品载片上，并在膜表面采用溅射镀膜机 (SPI, West Chester, 美国) 喷涂金属铂 120 s，使其具有导电性。扫描倍数为 20 000 倍，工作电压为 5 kV，电流为 10 μA 。

利用傅里叶变换衰减全红外光谱仪 (Frontier, Perkin Elmer, 美国) 在 600~4 000 cm⁻¹ 范围内测定膜污染层的化学官能团。测试时将膜固定于衰减全反射 (attenuated total reflection, ATR) 附件上方，红外光束在 ATR 晶体内发生衰减反射后到达检测器测试吸收峰。设置分辨率为 4 cm⁻¹，共扫描 32 次。

利用 X 射线衍射仪 (Ultima IV, Rigaku, 日本) 对膜表面晶体类污染物表征。运用橡皮泥将膜固定于样品台，利用 CuK α 辐射在 5°~90° 衍射角范围内进行衍射强度测定。设备运行参数设置为波长 1.541 8 λ 、电压 40 kV、电流 40 mA。

采用接触角测量仪 (Dataphysics OCA20, 德国) 以水为介质，进行亲疏水性的测定。将膜片干燥，测定当水滴到达样品表面 0.2 s 时的瞬时静态角，以判断膜表面污染物的亲疏水性。

1.5 数据分析与作图

采用 IBM SPSS Statistics 26 软件进行数据统计分析。采用 Origin Pro 2022 软件作图。

2 结果与分析

2.1 纳滤对沼液养分的富集效果

不同孔径的NF膜在浓缩UF透过液的过程中,对COD、TN、TP和TK的截留效果存在一定差异(图2a)。其中,2.0、1.0、0.5 nm的3种不同孔径的NF膜对COD的截留率均较高(>68%)且存在显著差异($P < 0.05$) (图2a)。ZHAN等^[16]研究同样发现,1.0 nm的NF膜对猪粪沼液的COD截留率为80%,主要是由于NF膜表面带负电,能通过Donnan作用有效截留部分带负电的腐植酸、多糖、激素等小分子量的有机物^[17]。值得注意的是,膜孔径大小引起的筛分效应可直接影响膜分离的特性^[18]。一般而言,较小孔径的NF膜对小分子有机物的截留区间更广泛^[19]。因此,本研究中NF膜对UF透过液中COD的截留率随膜孔径的降低而增大,造成在设定的3倍浓缩条件下,0.5 nm的NF膜对UF透过液中COD的富集作用最明显。由表1和图2可知,0.5 nm的NF浓缩液中的COD含量达6.9 g/L,为UF透过液的COD含量(3.8 g/L)的1.8倍左右。

3种NF膜对TN的截留率均较低(<35%),但随着膜孔径的缩小截留率略有增加。其中,2.0和1.0 nm的NF膜对TN截留率无显著差异,分别为29%和30%,而0.5 nm的膜对TN的截留率达35%,显著高于二者($P < 0.05$) (图2b)。由表1可知,UF透过液中N的主要形态是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,占TN的76%左右。已有研究表明,由于 NH_4^+ 具有较低的水合半径(0.331 nm)^[20],NF膜对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 截留能力较弱,截留率一般仅为18%~44%^[21]。因此,由表1和图2可知,浓缩试验结束时,各NF浓缩液的TN含量(2 773.4~2 962.0 mg/L)仅为UF透过液TN含量(1.7 g/L)的1.6~

1.7倍。与其他NF膜相比,0.5 nm的NF膜孔径较小(平均约为0.5 nm),更容易引起空间位阻^[22],从而可轻微增强 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的截留率和富集量。

3种NF膜对TP的截留率较高(>68%)且有显著差异($P < 0.05$),特别是随着膜孔径的缩小,截留率略有增加(图2c)。秦方锦等^[23]的研究表明,沼液中的磷元素多以无机态(离子态)形式存在,可达42.8%以上,主要包括 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 等高价阴离子。因此,不同孔径的NF膜对TP的截留率较高是由于PA膜表面的负电荷与 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 等所带的负电荷产生的静电排斥作用^[24]。此外,随着膜孔径的缩小,NF对TP截留率略有增加,有利于其在浓缩液中富集。这可能是由于 PO_4^{3-} 的水合半径为0.339 nm,与0.5 nm膜孔径(0.5 nm)相近,易发生膜孔内的空间位阻作用,提升对TP的截留性能^[22]。因此,由表1和图2可知,浓缩结束时,0.5 nm的NF膜浓缩液中TP的富集最为明显,NF浓缩液中的TP含量达385.7 mg/L,为UF透过液中的TP含量(102.1 mg/L)的3.8倍左右。

与TN类似,3种NF膜对TK的截留率均较低(<24%),但随着膜孔径的缩小,截留率略有增加。其中,2.0和1.0 nm的NF膜对TK截留率无显著差异,分别为19%和21%,而0.5 nm的膜对TK的截留率达23%,显著高于二者($P < 0.05$) (图2d)。这可能是由于NF膜对扩散系数较大的 K^+ 选择透过性较高^[25],而0.5 nm的膜孔径更接近于 K^+ 的水合半径(0.3 nm)^[26],从而提升了NF对TK的截留效果。因此,0.5 nm的NF浓缩液中的TK浓度(2 803.3 mg/L)明显高于其他2个膜,为UF透过液(1.6 g/L)的1.8倍左右,而2.0 nm的NF浓缩液中的TK浓度(2 151.3 mg/L),仅为UF透过液的1.3倍左右。

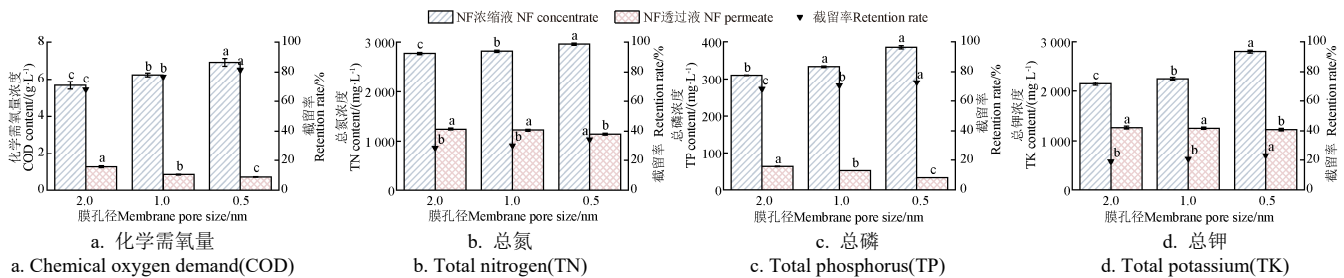


图2 不同孔径纳滤膜对超滤透过液浓缩过程中COD和大量元素富集的影响
Fig.2 Effects of nanofiltration (NF) membranes with different pore sizes on the enrichment of COD and mass element during the concentration of ultrafiltration (UF) permeate

2.2 沼液纳滤过程中膜通量的变化

由于孔径降低会增加膜的固有阻力,NF膜初始通量随孔径的增大而提高,其中2.0 nm的NF膜初始通量为33.2 L/(m²·h),是0.5 nm膜初始通量的2.4倍左右(图3)。随着UF透过液浓缩的进行,NF膜通量逐步下降,整体降低了32.8%~72.3%,以0.5 nm的NF膜最为明显。最大孔径2.0 nm的NF膜的水通量呈现快速下降-平稳的两段式趋势,可能是由于较高的初始通量,迅速形成膜孔封闭层^[27],降低膜的渗透性,造成水通量快速下降;随后污染物在膜表面沉积形成滤饼层,将膜通量稳定在20.4 L/(m²·h)。由于膜孔径缩小,降低了初始膜通量,逐步形成滤饼层结垢,

在孔径为1.0 nm的NF膜浓缩过程中,水通量整体呈现缓慢下降的趋势,由初始的26.8 L/(m²·h)下降到18.0 L/(m²·h)。然而,进一步降低膜孔径至0.5 nm,水通量呈现快速下降-平稳-再下降的趋势。在NF透过液回收率16%时,0.5 nm膜通量快速下降并稳定在9.6 L/(m²·h);但当NF透过液回收率达到65%时,通量再次下降到3.9 L/(m²·h)。这种变化趋势可能是由于较低膜孔径易受孔堵影响,导致运行前期水通量下降明显,但初始通量较低,滤饼层形成缓慢,造成水通量下降较缓;当滤饼层达到一定厚度后,膜污染物含量逐渐提高,特别是浓缩液中腐植酸、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等浓度上升,会加剧膜表面有机-无机复合污染的形成^[28],滤饼

层阻力变大,膜污染更严重,进一步降低了膜的渗透性^[11],引发水通量的第二次下降。在设定的 3 倍体积浓缩条件下,2.0 和 1.0 nm 运行时间差异不大,分别为 1 082、1 204 min,显著短于 0.5 nm 膜 3 200 min 的运行时间 ($P < 0.05$),进一步说明较低孔径的 NF 膜受膜污染影响,浓缩效率略低。

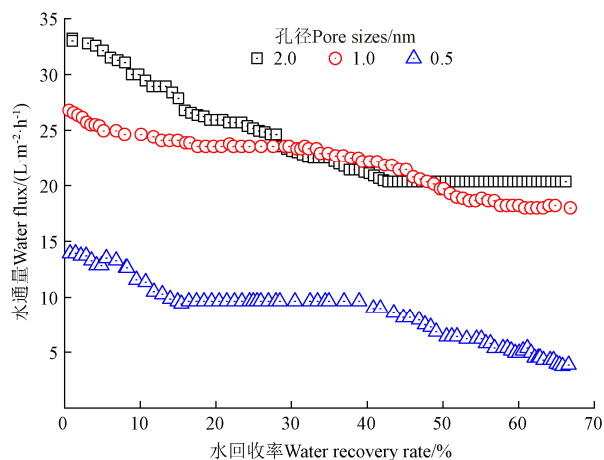


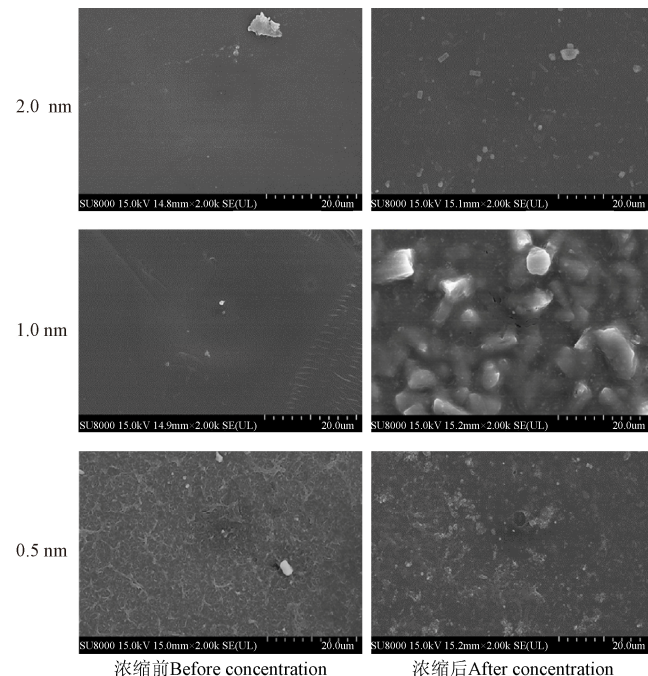
图 3 不同孔径 NF 膜浓缩 UF 透过液过程中水通量变化
Fig.3 Changes of water flux in the process of concentrating UF permeate by NF membrane with different pore sizes

2.3 沼液纳滤过程中膜污染的特征

由扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图像可以观察到浓缩前的 NF 膜表面光滑,无明显的孔状结构,但经过浓缩后,不同孔径的 NF 膜表面微观形态差异明显 (图 4)。由图 4 可知,在浓缩过程中,较小孔径的 0.5 nm 和初始通量较高的 2.0 nm 膜表面均形成了饼状结构的致密污染层,而 1.0 nm 膜表面具有明显较大的晶体颗粒,从而可能造成污染层较为疏松。致密污染层的形成可能是由于 UF 透过液中含有腐植酸、富里酸等小分子有机物和无机盐,在高压高通量运行条件下,易沉积在 NF 膜表面^[29]。2.0 nm 膜孔径较大,其初始通量较高,导致迅速形成膜孔封闭层,造成污染物在膜表面沉积形成致密污染层^[27]。0.5 nm 膜由于较小孔径引起的溶质高速的孔壁碰撞,使空间位阻作用明显,造成污染物在膜表面迅速富集,形成致密污染层^[22]。进一步利用能量色散光谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 扫描分析发现,由表 3 可知,2.0、1.0、0.5 nm 膜表面污染层有机元素 (C、O、N) 质量分数分别为 92.9%、92.0%、93.3%,说明 3 种膜的污染均以有机污染为主。与较其他孔径的 NF 膜相比,1.0 nm 膜表面污染层的 Mg 和 P 含量较高,易形成无机晶体^[30],从而造成其表面的污染层较为疏松。因此,在 UF 透过液浓缩过程中 1.0 nm 的 NF 膜通量缓慢下降,可能与这种疏松的污染层结构相关。

为进一步表征膜污染层表面有机和无机污染情况,对 NF 膜污染层进行了傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 和 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析。由图 5 可知,3 种膜表面污染层在 1 500~1 540、1 250~1 500 和 1 234 cm^{-1} 处均出现明显的吸收峰。通过匹配官能团发现,1 500~1 540 cm^{-1} 处的吸收峰代表酰胺 II 官能团 (N-H、C-N),表明污染层中蛋白质类物质的存在^[31];

在 1 250~1 500 cm^{-1} 之间的吸收峰代表 C-O 和 C-H 官能团,可归因于膜表面存在的腐植酸类物质^[32];在 1 234 cm^{-1} 附近出现的吸收峰,通常代表 P=O 官能团,表明膜表面可能存在磷酸酯、油脂等有机污染物^[33]。因此,无论孔径大小,NF 膜在浓缩 UF 透过液的过程所受有机污染相似,主要由蛋白质类、腐殖质类、磷酸酯、油脂等有机物构成。



注: 图片的放大倍数为 2 000。

Note: The magnification of the image is 2 000.

图 4 不同孔径 NF 膜浓缩 UF 透过液前后膜表面扫描电子显微镜分析

Fig.4 Scanning electron microscope (SEM) analysis of membrane surface before and after concentration of UF permeate with different pore sizes NF membrane

表 3 不同孔径 NF 膜浓缩 UF 透过液后膜表面能量色散光谱分析

元素 Element	孔径 Pore sizes/nm			%
	2.0	1.0	0.5	
C	66.5	60.8	68.2	
O	15.9	18.2	16.0	
N	10.5	13	9.1	
S	4.1	2.1	4.7	
P	-	1.8	-	
K	1.9	1.7	1.6	
Na	0.9	-	0.4	
Mg	-	1.0	-	
Cl	0.7	-	-	

除此之外,3 种 NF 膜表面也存在一定差异的吸收峰。其中,2.0 和 0.5 nm 膜表面的污染层均在 750 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰,表明存在与沼液中不饱和脂肪酸等挥发性有机物有关的羧酸官能团 (C=O) 和 C-H 官能团^[33];此外,2.0 和 1.0 nm 膜污染层还在 1 650 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,代表 N-H、C-N 官能团,也进一步表明了蛋白质类物质的存在^[31];而 0.5 nm 膜在 900~1 000 cm^{-1} 处出

现通常代表吡喃环的醚键官能团的明显吸收峰,表明存在多糖类物质^[34]。这些差异可能是 3 种 NF 膜的孔径不同,膜通量变化不同,造成性质复杂的沼液中有有机物在膜表面的附着强度存在差异。

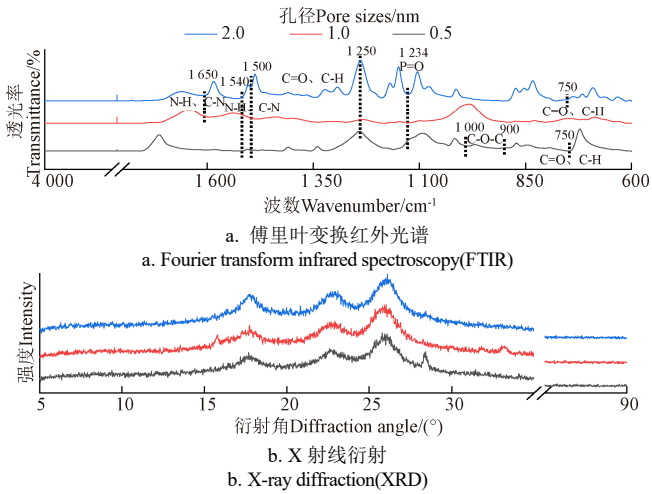


图 5 不同孔径 NF 膜浓缩 UF 透过液后膜表面 FTIR 和 XRD 表征
Fig.5 FTIR and XRD characterization of membrane surface after concentration of UF permeate by NF membranes with different pore sizes

由 XRD 图谱可知, NF 膜的衍射强度整体较高,说明膜表面晶体污染物状态相对稳定且纯度较高(图 5b)。这可能是在 NF 运行的高压条件下(1.6 MPa), UF 透过液不断浓缩,导致离子逐渐饱和,从而在膜表面形成稳定的晶

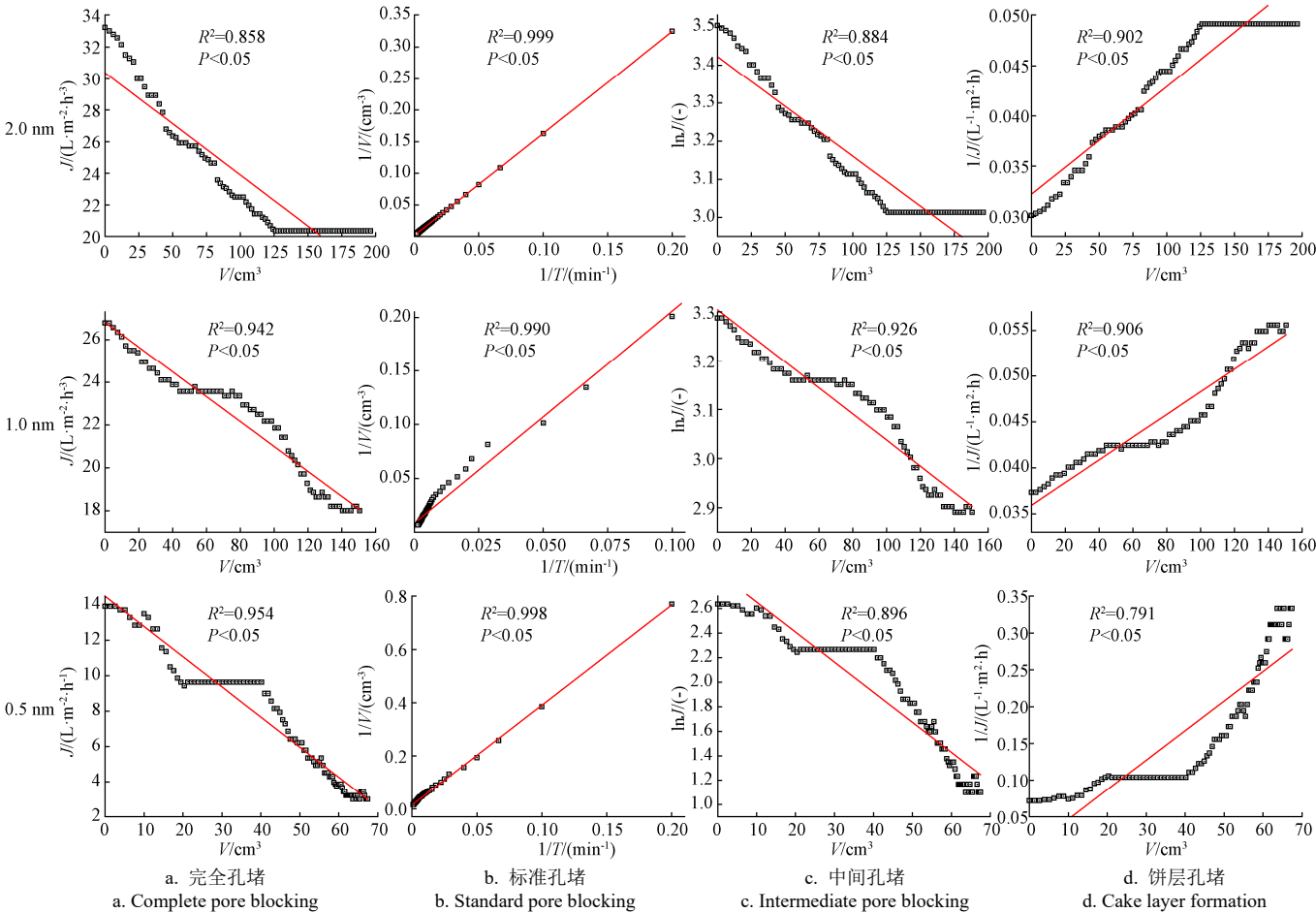


图 6 不同孔径 NF 膜浓缩 UF 透过液过程中膜污染表面孔堵机理
Fig.6 Pore blocking mechanism of membrane fouling surface in the process of concentrating UF permeate with different pore sizes NF membrane

体^[35]。沼液中含有 Si、Fe、S、Ca 等微量元素^[36],通过将 XRD 图谱与 PDF 标准卡片比较, NF 膜的晶体污染物可能为 SiO₂、FeS₂ 和 Ca₂Fe₂O₅^[37]。值得注意的是, NF 浓缩液过程 Ca²⁺和羧基之间能够发生比较强的相互作用,甚至形成络合物^[38],从而加剧膜表面的有机-无机复合污染。

浓缩试验前后, 2.0 和 1.0 nm 的 NF 膜接触角均明显增大(表 4)。这可能是由于蛋白质和腐植酸等有机物在膜表面形成了疏水性较强的滤饼层^[39]。0.5 nm 的 NF 膜在浓缩 UF 透过液后, 表面接触角由初始的 57.8° 略微下降到 55.32°。结合 FTIR 的分析结果, 特别是在 900~1 000 cm⁻¹ 出现的表征多糖官能团的特征峰(图 5 a), 该膜接触角下降可能是由于亲水性较强的多糖类物质在膜表面的吸附。

表 4 不同孔径 NF 膜浓缩 UF 透过液前后膜表面接触角
Table 4 Surface contact angle of NF membranes with different pore sizes before and after concentration of UF permeate

孔径 Pore sizes/nm	原始膜 Primordial membrane/(°)	污染膜 Fouling film/(°)
2.0	61.5 ± 0.1	61.9 ± 0.1
1.0	68.7 ± 0.1	73.2 ± 0.2
0.5	57.8 ± 0.1	55.3 ± 0.2

2.4 沼液纳滤过程中膜污染模型

通过膜污染孔堵模型分析可以看出, 3 种 NF 膜标准孔堵模型的决定系数 R²均超过 0.98(图 6), 说明单糖、腐植酸、有机酸等小分子有机物以及 Ca²⁺、Mg²⁺等溶解态离子污染物会附着于膜孔内部, 造成孔径缩小而降低膜通量^[40]。

在饼层孔堵模型中,相较于 0.5 nm 的 NF 膜 ($R^2 = 0.89$),较大孔径的 1.0 nm 和 2.0 nm 膜饼层孔堵模型的 R^2 超过 0.9,说明这 2 个膜的膜污染受滤饼层影响较大。这可能是由于较大孔径 NF 膜的初始通量较高,促进 UF 透过液中大于膜孔径的物质在膜表面堵住膜孔后,进一步与其他游离的物质吸附沉淀,形成一定厚度的饼层。此外,不同的 NF 膜完全孔堵和中间孔堵模型的 R^2 也达到 0.85 以上,说明 3 个膜的膜污染也受膜孔的影响,表明 UF 透过液中蛋白质、腐植酸等大分子物质可直接或以架桥的形式,造成膜孔堵塞或完全封闭^[41]。因此,NF 对 UF 透过液浓缩过程中,发生的膜污染孔堵为标准、饼层、中间和完全孔堵联合作用,且受膜孔径大小影响不明显。

由表 5 可知, R_m 随着膜孔径的降低而增大,从而解释了选用的 3 种 NF 膜的初始通量存在明显差异;不同孔径的 NF 膜表面 R_c 占比均达到 80% 以上,因此是造成膜阻力的主要因素。UF 透过液的浓缩过程中,0.5 nm 膜的 R_t ($8.3E+14$) 明显高于 1.0 和 2.0 nm 膜,从而导致水通量相较于其初始通量下降最为明显,达 72.3% (图 3)。0.5 nm 较高的 R_t 主要是由于较小的膜孔径的 R_f 和 R_c 更大,说明较小的膜孔径更易受孔堵影响,进而在膜表面形成致密的滤饼层,造成水通量迅速降低。相比之下,尽管 2.0 和 1.0 nm 的 NF 膜具有不同的 R_m ,造成初始水通量存在差异,但这 2 种膜在运行过程中的 R_f 、 R_c 及 R_t 相似,从而具有相近的平均水通量。

表 5 不同孔径 NF 膜浓缩 UF 透过液过程中膜污染表面膜阻力分析

Table 5 Analysis of membrane fouling resistance during the concentration of UF permeate with different pore sizes NF membrane

孔径 Pore sizes/nm	R_m/m^{-1}	$R_m:R_t/\%$	R_f/m^{-1}	$R_f:R_t/\%$	R_c/m^{-1}	$R_c:R_t/\%$	R_t/m^{-1}
2.0	1.7E+13	10.7	1.2E+13	7.4	1.3E+14	81.9	1.6E+14
1.0	1.7E+13	9.7	1.3E+13	7.3	1.5E+14	83.0	1.8E+14
0.5	1.7E+13	2.1	1.9E+13	2.3	7.9E+14	95.6	8.3E+14

注: R_t , 总膜阻力, m^{-1} ; R_m , 膜固有阻力, m^{-1} ; R_f , 膜孔吸附结垢阻力, m^{-1} ; R_c , 滤饼层结垢阻力, m^{-1} 。

Note: R_t , total membrane resistance, m^{-1} ; R_m , inherent resistance of membrane, m^{-1} ; R_f , membrane pore adsorption scaling resistance, m^{-1} ; R_c , Fouling resistance of filter cake layer, m^{-1} 。

3 结 论

1) 不同孔径的纳滤 (nanofiltration, NF) 膜均能有效截留化学需氧量和总磷,截留率可达 68% 以上,且随膜孔径降低而显著增加 ($P < 0.05$),但对总钾和总氮的截留效果相差不明显,整体较低,仅为 19%~35%。

2) NF 浓缩过程,初始通量随膜孔径增大而增加,并引发了不同的膜污染行为,导致通量下降波动较大,降幅为 32.8%~72.3%,以 0.5 nm 膜最为明显。与 1.0 nm 的 NF 膜相比,0.5 nm 膜较小的孔径和 2.0 nm 膜较大的初始通量均会加剧膜表面有机-无机致密污染层的形成,且小孔径膜的孔堵污染更为严重,从而造成通量快速降低。然而,1.0 nm 膜表面形成的污染层较为疏松,通量降低较为缓慢。

3) 在设定的 3 倍体积浓缩倍数下 (即 NF 透过液回收率为 67%),有机质、大量元素等养分整体富集了 1.8~3.8 倍。综合稳定水通量和养分富集,确定 1.0 nm 的 NF 膜孔径更适合于超滤透过液浓缩。

[参 考 文 献]

- [1] 岳彩德,董红敏,张万钦,等. 养殖污水/沼液膜浓缩处理技术研究进展[J]. 中国沼气, 2018, 36(2): 25-33.
YUE Caide, DONG Hongmin, ZHANG Wanqin, et al. Research progress of membrane concentration technology for treatment of husbandry wastewater or biogas slurry[J]. China Biogas, 2018, 36(2): 25-33. (in Chinese with English abstract)
- [2] 第二次全国污染源普查公报[J]. 环境保护, 2020, 48(18): 8-10.
- [3] 尹福斌,詹源航,岳彩德,等. 膜分离技术在大型养殖场沼液处理中的应用与展望[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(11): 2335-2341.
YIN Fubin, ZHAN Yuanhang, YUE Caide, et al. Research progress on membrane technology for treatment of husbandry biogas slurry and wastewater[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(11): 2335-2341. (in Chinese with English abstract)
- [4] 马艳茹,孟海波,沈玉君,等. 秸秆炭强化镁镧氧化物对沼液磷的回收效果[J]. 农业工程学报, 2022, 38(5): 194-203.
MA Yanru, MENG Haibo, SHEN Yujun, et al. Enhanced phosphorus recovery from biogas slurry by biochar of straw with Mg/La oxide[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(5): 194-203. (in Chinese with English abstract)
- [5] 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 Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(8): 259-268. (in Chinese with English abstract)
- [6] 肖华,徐杏,周昕,等. 膜技术在沼气工程沼液减量化处理中的应用[J]. 农业工程学报, 2020, 36(14): 226-236.
XIAO Hua, XU Xing, ZHOU Xin, et al. Application of membrane technology for volume reduction of biogas slurry[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(14): 226-236. (in Chinese with English abstract)
- [7] 李赟,刘婉岑,李国学,等. 沼液膜浓缩处理工艺的现状、问题和展望[J]. 中国沼气, 2020, 38(3): 28-41.
LI Yun, LIU Wancen, LI Guoxue, et al. Membrane process concentrating biogas slurry: current situation, problems and the prospect[J]. China Biogas, 2020, 38(3): 28-41. (in Chinese with English abstract)

- [8] 陆佳, 刘伟, 王欣, 等. 超滤膜浓缩处理沼液实验研究[J]. 应用能源技术, 2016(8): 49-53.
LU Jia, LIU Wei, WANG Xin, et al. Research on biogas slurry concentration by ultrafiltration membrane[J]. Applied Energy Technology, 2016(8): 49-53. (in Chinese with English abstract)
- [9] 王雷. 猪场沼液化学絮凝/电絮凝—纳滤膜浓缩工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
WANG Lei. Study on the Combination Process of Coagulation/Electrocoagulation with Nanofiltration for Enriching Biogas Digestion Slurry[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016. (in Chinese with English abstract)
- [10] 徐国锐. 沼液纳滤膜浓缩技术及其液体有机肥开发研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
XU Guorui. The Research on Concentration Technology for Biogas Slurry Using Nanofiltration Membrane and Subsequent Development of Concentrated Biogas Slurry as Liquid Organic Fertilizer[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [11] 张立卿, 王磊, 王旭东. 纳滤膜物化特征对膜分离及膜污染影响研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(1): 24-29.
ZHANG Liqing, WANG Lei, WANG Xudong. Influence of membrane structure and chemical characteristics on separation and fouling of nanofiltration membranes[J]. Technology of Water Treatment, 2009, 35(1): 24-29. (in Chinese with English abstract)
- [12] 宋先庆, 周杰, 刘飞, 等. 基于小孔径 PVDF 内衬膜 A/O-MBR 膜污染分析[J]. 水处理技术, 2020, 46(1): 38-42.
SONG Xianqing, ZHOU Jie, LIU Fei, et al. Study on membrane fouling of reinforced PVDF membrane with small pore size in A/O-MBR process[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(1): 38-42. (in Chinese with English abstract)
- [13] American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[M]. Washington D C: American Public Health Association, 2005.
- [14] LI M S, ZHAO Y J, ZHOU S Y, et al. Resistance analysis for ceramic membrane microfiltration of raw soy sauce[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 299(1/2): 122-129.
- [15] 孙伟光. 超滤膜特征有机污染物识别及膜污染控制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
SUN Weiguang. Identification of Specific Organic Foulants and Control for UF Membrane Fouling[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018. (in Chinese with English abstract)
- [16] ZHAN Y H, YIN F B, YUE C D, et al. Effect of pretreatment on hydraulic performance of the integrated membrane process for concentrating nutrient in biogas digestate from swine manure[J]. Membranes, 2020, 10(10):249.
- [17] 范科文, 李星, 杨艳玲, 等. 光催化/活性炭/纳滤组合工艺处理二级出水及对膜污染的控制[J]. 环境科学, 2019, 40(8): 3626-3632.
FAN Kewen, LI Xing, YANG Yanling, et al. Organic matter removal and membrane fouling control of secondary effluents using a combined nanofiltration process[J]. Environmental Science, 2019, 40(8): 3626-3632. (in Chinese with English abstract)
- [18] KANG E, LEE Y, CHON K, et al. Effects of hydrodynamic conditions (diffusion vs. convection) and solution chemistry on effective molecular weight cut-off of negatively charged nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2014, 352: 136-141.
- [19] 陈伟, 佟玲, 陈文清, 等. 膜分离技术在印染废水分质处理与分段回用中的应用[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(7): 62-66.
CHEN Wei, TONG Ling, CHEN Wenqing, et al. Membrane separation technologies for segregated pretreatment and resource recycling of printing and dyeing wastewaters[J]. Environmental Pollution & Control, 2008, 30(7): 62-66. (in Chinese with English abstract)
- [20] ZHAO Y Y, TONG X, CHEN Y S. Fit-for-Purpose design of nanofiltration membranes for simultaneous nutrient recovery and micropollutant removal[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(5): 3352-3361.
- [21] 于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 等. 纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2256-2262.
YU Honglei, HUO Shouliang, YANG Zhousheng, et al. Measurement of dissolved organic nitrogen with nanofiltration pretreatment and its distribution characteristics in landscape water[J]. Environmental Science, 2013, 34(6): 2256-2262. (in Chinese with English abstract)
- [22] 何启贤, 刘久清, 颜果春, 等. 纳滤膜结构特征对纳滤过程分离性能的影响[J]. 工业水处理, 2010, 30(7): 22-25.
HE Qixian, LIU Jiuqing, YAN Guochun, et al. Effect of nano-filtration membrane characteristics on its separation capacity during the nano-filtration process[J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(7): 22-25. (in Chinese with English abstract)
- [23] 秦方锦, 齐琳, 王飞, 等. 3 种不同发酵原料沼液的养分含量分析[J]. 浙江农业科学, 2015, 56(7): 1097-1099.
- [24] 王娟, 陈国华, 侯继灵, 等. 一种新型复合纳滤膜对污水的深度处理研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2008, 30(1): 112-115.
WANG Juan, CHEN Guohua, HOU Jiling, et al. Advanced treatment of produced water with a novel composite nanofiltration membrane[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2008, 30(1): 112-115. (in Chinese with English abstract)
- [25] GONG H, YAN Z, LIANG K Q, et al. Concentrating process of liquid digestate by disk tube-reverse osmosis system[J]. Desalination, 2013, 326: 30-36.

- [26] TANSEL B. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 86: 119-126.
- [27] NGHIEM L D, COLEMAN P J. NF/RO filtration of the hydrophobic ionogenic compound triclosan: Transport mechanisms and the influence of membrane fouling[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62(3): 709-716.
- [28] 朱洪光, 王旦一. 混凝预处理厌氧发酵液对超滤膜通量的影响[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(4): 93-99.
ZHU Hongguang, WANG Danyi. Influence of coagulation pretreatment on UF membrane flux of anaerobic fermentation slurry[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(4): 93-99. (in Chinese with English abstract)
- [29] NEBBIOSO A, PICCOLO A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): A critical review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(1): 109-124.
- [30] 谭思源, 沈岩, 刘雁征, 等. 纳米气泡对沼液滴灌系统灌水器的防堵塞效应与机理[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(14): 79-87.
TAN Siyuan, SHEN Yan, LIU Yanzheng, et al. Effects and mechanism of using nanobubble to inhibit biofouling and scaling in biogas slurry drip irrigation emitters[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(14): 79-87. (in Chinese with English abstract)
- [31] KHAN M T, Manes C L D, Aubry C, et al. Kinetic study of seawater reverse osmosis membrane fouling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19): 10884-10894.
- [32] 路亚楠, 王晓霞, 马力通. 液体酸对碱溶酸析法提取泥炭腐植酸光谱学变化特征的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(2): 574-578.
LU Yanan, WANG Xiaoxia, MA Litong. Effect of liquid acid on the spectral characteristics during peat humic acid extracted by alkali-extraction acid-precipitation method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(2): 574-578. (in Chinese with English abstract)
- [33] 李梦晨, 肖康, 黄霞. 基于红外光谱聚类分析的纳滤膜污染动态发展行为研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(2): 421-427.
LI Mengchen, XIAO Kang, HUANG Xia. Tracking the dynamic evolution of NF membrane fouling through clustering analysis based on ATR-FTIR spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(2): 421-427. (in Chinese with English abstract)
- [34] 李君, 李佳怡, 郭思晗, 等. 不同来源的大豆水溶性多糖乳状液乳化特性及红外光谱分析[J]. *渤海大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(4): 312-319.
LI Jun, LI Jiayi, GUO Sihan, et al. Emulsion emulsifying property of microwave-assisted ammonium oxalate extraction soybean soluble polysaccharides-protein and infrared spectroscopy analysis[J]. *Journal of Bohai University (Natural Science Edition)*, 2021, 42(4): 312-319. (in Chinese with English abstract)
- [35] TANG C Y, KWON Y N, LECKIE J O. Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid-effects of solution composition and hydrodynamic conditions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 290(1/2): 86-94.
- [36] 沈其林, 单胜道, 周健驹, 等. 猪粪发酵沼液成分测定与分析[J]. *中国沼气*, 2014, 32(3): 83-86.
SHEN Qilin, SHAN Shengdao, ZHOU Jianju, et al. Determination and analysis of composition in biogas slurry produced by swine manure digestion[J]. *China Biogas*, 2014, 32(3): 83-86. (in Chinese with English abstract)
- [37] SVENSSON P D, HANSEN S. Redox chemistry in two iron-bentonite field experiments at Äspö hard rock laboratory, Sweden: an XRD and Fe K-edge xanes study[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2013, 61(6): 566-579.
- [38] 周鸣天, 张干伟, 寇朝卫, 等. XDLVO 理论分析混合有机污染物的膜污染[J]. *水处理技术*, 2020, 46(4): 73-77.
ZHOU Mingtian, ZHANG Ganwei, KOU Chaowei, et al. XDLVO theory analysis of membrane fouling by mixture organic pollutants[J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(4): 73-77. (in Chinese with English abstract)
- [39] 李荧, 史文悦, 张翠翠, 等. 基于倒置 A²O-MBR 工艺处理综合污水中的膜污染分析[J]. *广东化工*, 2021, 48(18): 114-116.
LI Ying, SHI Wenyue, ZHANG Cuicui, et al. Analysis of membrane fouling in comprehensive wastewater treatment based on the inverted A²O-MBR process[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(18): 114-116. (in Chinese with English abstract)
- [40] 赵媛媛, 王志, 王纪孝, 等. 含腐殖酸类有机物模拟废水超滤过程研究[J]. *膜科学与技术*, 2006(1): 42-46.
ZHAO Yuanyuan, WANG Zhi, WANG Jixiao, et al. Studies on ultrafiltration membrane process of simulated wastewater containing humic acid organic substances[J]. *Membrane Science and Technology*, 2006(1): 42-46. (in Chinese with English abstract)
- [41] 王文琼, 周吉阳, 李健驹, 等. 乳清蛋白超滤过程中膜污染机制及监测方法研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(23): 272-279.
WANG Wenqiong, ZHOU Jiyang, LI Jianju, et al. The mechanism of membrane fouling and monitoring methods in the process of whey protein ultrafiltration[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2021, 47(23): 272-279. (in Chinese with English abstract)

Effects of membrane pore size on nutrient enrichment and membrane fouling behavior in nanofiltration of ultrafiltration permeate from biogas slurry concentration

HUANG Zhixiang^{1,2,3}, CUI Wenjing⁴, LIU Wancen^{1,3}, XIA Ruohan^{1,3}, CAO Dingge^{1,3}, DING Xiangrui^{1,2,3},
LI Guoxue^{1,3}, LUO Wenhai^{1,2,3*}

(1. Beijing Key Laboratory of Farmland Soil Pollution Prevention and Remediation, College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. Organic Recycling Research Institute (Suzhou) of China Agricultural University, Suzhou 215100, China; 3. Key Laboratory of Low-carbon Green Agriculture, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, P. R. China, Beijing 100193, China; 4. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Ultrafiltration (UF) can effectively concentrate the biogas slurry, but a large number of nutrients are still remained to be further permeated using nanofiltration (NF) and precision membranes. The pore size of NF membranes can directly dominate the retention characteristics and flux of the membrane, thus affecting the concentration performance. In response to the lack of research on the effect of NF membrane pore size on nutrient enrichment and membrane fouling behavior in the concentration process of biogas slurry, this study aims to determine nutrient retention and the characterization of membrane fouling. The research object was taken as the chicken manure in the biogas slurry of UF, while the NF membranes were set with the membrane pore sizes of 2.0, 1.0, 0.5 nm for the concentration. Results showed that the retention rates of chemical oxygen demand (COD) by NF membranes of 2.0, 1.0, 0.5 nm were 68%, 77%, and 81%, respectively. The retention rate of COD was higher, as the membrane pore size decreased. By contrast, the retention rates of total nitrogen (TN) by NF membranes of 2.0, 1.0, 0.5 nm were 29%, 30% and 35%, respectively. The retention rate of TN was higher, as the membrane pore size decreased. The retention percentages of total phosphorus (TP) by NF membranes of 2.0, 1.0, 0.5 nm were 68%, 71%, and 73%, respectively. The retention of TP was higher with the decrease in membrane pore size. The retention rates of total potassium (TK) by NF membranes of 2.0, 1.0, 0.5 nm were 19%, 21% and 23%, respectively, where the retention rates of TK were higher, as the membrane pore size decreased. Once the biogas slurry was concentrated to 1/3 of the original volume, there was no difference in the running time between 2.0 and 1.0 nm membrane (1082-1204 min), but the running time of 2.0 and 1.0 nm was significantly less than that of 0.5 nm one (3 200 min, $P<0.05$), indicating that the smaller pore size NF membrane was less efficiency in the concentration. Energy Dispersive Spectrometer (EDS) revealed that the contents of the organic element (C, O, and N) on the surface contamination layer of 2.0, 1.0, 0.5 nm membranes were 92.9%, 92.0%, and 93.3%, respectively, indicating the dominated organic contamination. The inorganic contamination of 1.0 nm membranes was more severe than those of 2.0 and 0.5 nm membranes, resulting in a looser contamination layer on the membrane surface. There was a slow decrease in the flux and higher concentration efficiency. Compared with the 1.0 nm membrane, the smaller pore size of the 0.5 nm membrane and the larger initial flux of the 2.0 nm membrane both led to the formation of an organic-inorganic dense contamination layer on the membrane surface, resulting in a rapid reduction in the flux. The Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) showed that the organic pollutants on the surface of 2.0, 1.0, 0.5 nm membranes were mainly macromolecular organic substances, such as protein and humic acid, whereas, the organic pollutants on the surface of 0.5 nm membranes were also contained the polysaccharides. X-ray diffraction (XRD) demonstrated the high overall diffraction intensity of the NF membrane, indicating the relatively stable and pure state of crystal pollutants on the membrane surface. The crystal pollutants were identified by SiO_2 , FeS_2 , and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, leading to the organic-inorganic dense contamination on the membrane surface. The smallest contact angle was achieved in the 0.5 nm membrane. The FITR was also combined to reveal the adsorption of the more hydrophilic polysaccharides on the membrane surface. The membrane fouling pore blocking occurred during NF concentration, as a combination of complete, standard, and intermediate pore blocking. There was no influence of membrane pore size on the cake layer formation. The resistance of the membrane originated mainly from the filter cake layer, where the resistance of the filter cake layer accounted for the largest proportion (81.9%-95.6%). The 0.5 nm membrane with the smallest pore size was easy to plug the pore for the formation of a dense filter cake layer, leading to a rapid decrease in flux. As such, the NF membrane with a pore size of 1.0 nm was highly recommended to integrate with the UF in the two-stage concentration of biogas slurry for stable water flux and effective nutrient retention.

Keywords: nanofiltration; membrane pore size; chicken manure biogas slurry; membrane fouling; nutrient enrichment