

超滤膜孔径对畜禽粪污沼液浓缩过程 膜污染行为的影响研究

曹琦¹, 吕晶森², 崔文静², 亓传仁¹, 李赞^{2*}, 韩先杰³, 罗文海¹

(1. 中国农业大学 资源与环境学院, 北京 100193; 2. 青岛农业大学 资源与环境学院, 青岛 266109;
3. 青岛农业大学 动物医学院, 青岛 266109)

摘要: 超滤(UF)是沼液膜分离资源化处理的重要单元,能高效地去除悬浮物和胶体等物质,已有的研究大多关注于膜污染与膜通量的关系,缺乏对膜污染机制的分析。为进一步满足工程化需要,本研究以畜禽养殖场沼液为对象,采用截留分子量为30 000、50 000、100 000和500 000的UF膜开展浓缩试验,系统分析膜孔径对养分截留效率、膜通量变化规律及污染机理的影响。研究表明:不同孔径UF膜均能高效截留沼液中的COD,截留率超过80%。但对总氮、总磷和总钾截留性能整体较差,分别为24.0%~27.0%、59.0%~69.0%和9.0%~9.5%。在沼液浓缩5倍的膜浓缩过程中,水通量表现出初期速降,后保持平稳状态,最终再下降的现象,其主要污染机理为有机-无机复合滤饼层污染,占污染总阻力96%以上,吸附污染占总阻力低于3%,随孔径变大而增加。100 000膜在膜处理过程中,其通量维持能力优于500 000、50 000、30 000膜。综合稳定水通量、养分截留和膜污染情况,确定适用于沼液浓缩的UF膜的截留分子量为100 000。

关键词: 超滤; 膜污染; 沼液; 膜孔径

中图分类号: TQ028; X713 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)05-0181-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.018

进入21世纪以来,我国畜禽集约化、规模化的养殖模式导致畜禽粪便排放密度的增加,严重威胁我国生态环境^[1]。我国畜禽养殖业排放的化学需氧量(COD)、氨氮、总氮(TN)和总磷(TP)分别占水污染物排放总量的60.5%、67.6%、62.0%和67.2%^[2]。沼液作为一种富含有机养分与活性微生物的农业资源,具有改良土壤结构、促进作物生长和

提升农产品品质的积极作用。然而,规模化沼气工程产生的沼液具有产量大、成分复杂的特点,传统处理方式如自然沉淀或直接农用,存在效率低下、二次污染风险高、难以匹配规模化需求等问题。采用膜浓缩技术可有效突破这一瓶颈,其通过高效分离机制在实现清水回收循环利用的同时,将沼液浓缩,不仅大幅降低浓缩液储运成本,更兼具无化学添加、无

收稿日期: 2025-02-12; 修改稿收到日期: 2025-05-08

基金项目: “农业废弃物协同高效处理低碳资源化利用关键技术装备研发及集成示范”项目(2023YFD1701702); 山东省自然科学基金(ZR2022QD038); 山东省现代农业产业技术体系(SDAIT-08-09)

第一作者简介: 曹琦(2001-),女,山东烟台人,研究方向为废弃物资源化处理和利用。* 通讯作者, E-mail: liyun@qau.edu.cn

引用本文: 曹琦,吕晶森,崔文静,等.超滤膜孔径对畜禽粪污沼液浓缩过程膜污染行为的影响研究[J].膜科学与技术,2025,45(5):181-190.

Citation: Cao Q, Lyu J M, Cui W J, *et al.* Study on the influence of ultrafiltration membrane pore size on membrane fouling behavior during the concentration of livestock and poultry manure biogas slurry[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(5): 181-190.

二次污染、运行安全可控等优势,为沼液的减量化处理与资源化利用提供了关键技术支持^[3]。

超滤(UF)膜作为沼液预处理的重要单元,能有效地去除悬浮微粒与胶体,减轻纳滤(NF)膜和反渗透(RO)膜污染,提升系统效率。研究证实,UF膜能将沼液浓缩 5~25 倍,高效截留大分子,如蛋白、腐植酸,优化整体处理性能^[4-6]。陆佳等^[5]研究 UF 膜处理牛粪沼液,发现浓缩 4~5 倍后,浓缩液中化学需氧量(COD)和总氮(TN)增加至原液的 4 倍和 2.5 倍,透过液中的 COD 和悬浮物(SS)均能够达标排放。然而,Konieczny 等^[7]研究发现,UF 膜对沼液中小分子物质的截留效果较差,截留率仅有 17%,要对沼液透过液进一步处理,以达到排放标准或循环收回。李汪晟^[8]采用 UF+RO 组合工艺将沼液浓缩 4 倍时,对 TN、NH₄⁺ 截留效果较好,截留效率均达到 90.0%以上。Pan 等^[9]研究发现,超滤膜与纳滤膜相比能更有效地截留有机分子(如蛋白质、腐殖质和色素),同时允许较高比例的 NH₄⁺ 和 HCO₃⁻ 无机离子透过。Cui 等^[10]采用了新型混凝剂辅助生物质超滤膜过滤用于快速预处理沼液,以防止沼液处理后出现膜浓缩严重污染的现象。

膜孔径直接影响膜的截留特性和通量,并改变浓缩液与透过液的性质,进一步影响膜的性能。Huang 等^[11]研究发现,膜孔径的减小和增大都会导致更严重的膜污染,并且随着孔径增加,滤饼层阻力占总阻力的相对比例逐渐增加。黄生林等^[12]采用

错流过滤方法,以餐厨垃圾厌氧消化沼液为介质和 30 nm 孔径的管式超滤膜为组件,使用数学模型($R^2 > 0.99$)探究了膜污染与膜通量影响因素,结果表明,跨膜压差与污泥浓度对膜通量有决定性影响。李冰等^[13]采用超滤-纳滤膜耦合技术,在 pH 5~7 范围内能高效浓缩沼液并显著提升氮、磷、钾浓度,同时有效去除 TN、TP、COD 等污染物,出水水质达标,并通过酸洗、碱洗对膜污染的去 除起到一定效果。然而,已有研究的关注点往往在膜污染的去 除以及膜污染与膜通量的关系,忽略了探究不同孔径的 UF 膜污染孔堵机制,并缺乏膜污染表面阻力的分析。

本研究以畜禽养殖场的沼液为对象,探究 UF 膜孔径差异对沼液中养分截留效果的影响,分析膜污染层微观形貌与化学构成,结合水通量及膜阻力变化,揭示 UF 膜浓缩沼液过程中膜污染机制并分析膜污染表面阻力,筛选截留效果最佳的 UF 膜孔径。

1 材料与 方法

1.1 沼液及膜基本指标

将鸡粪和猪粪混合的畜禽粪便厌氧发酵沼液作为试验材料。该沼液取自山东省烟台市某养殖场,采用升流式固体反应器厌氧发酵 15~20 d,总固体(TS)质量分数为 8.0%~10.0%,取发酵液静置沉淀后的上层清液作为研究对象。沼液基本理化指标如表 1 所示。

表 1 沼液基本指标

Table 1 Basic indicators of biogas slurry

项目	pH	电导率(EC)/ (mS·cm ⁻¹)	总氮/ (mg·L ⁻¹)	总磷/ (mg·L ⁻¹)	总钾/ (mg·L ⁻¹)	化学需氧量/ (g·L ⁻¹)	总固体/ (g·L ⁻¹)
沼液原液	8.3±0.1	40.1±1.3	3 026.5±3.3	179.1±2.1	1 776.2±9.1	24.1±0.6	21.2±0.3

实验超滤膜片购买于山东某生物科技有限公司。该 UF 膜是通过表面聚合的方式合成的有机平板半透膜,支撑层为无纺布(厚度 500 μm),聚醚砜为涂层(厚度 0.2 μm)。本研究选用的 UF 膜规格分别为截留分子量 500 000(孔径为 200 nm)、100 000(孔径为 40 nm)、50 000(孔径为 20 nm)和 30 000(孔径为 7 nm)。

1.2 实验设备与参数选择

本实验采用 BONA-TYLG-19 型高压平板错流膜试验装置[图 1(a)],源自山东某科技公司,核心组件涵盖压力泵、物料储罐、膜组件室、压力调控

与释放阀组,以及精密的压力、温度与流量传感系统。膜池设计有效面积为 56 cm²,膜室高度精准控制,承压能力高达 6 MPa,确保实验高效稳定进行。

根据已有文献的压力和错流速度参数的设定^[14],并考虑沼液具有远高于市政污水的悬浮物和有机物浓度等污染负荷,为克服高污染负荷带来的膜阻力,维持必要的水通量,保证系统的处理能力,在沼液浓缩试验前,将测试膜片安装于膜池中,在 0.8 MPa 压力和 6.6 m/s 错流速度条件下,加入超纯水,运行至膜通量稳定状态(约 30 min)。随后用

3 L 沼液替换超纯水,启动辅泵排气,主泵在相同条件下运行进行沼液浓缩。实验期间,利用 DFY-10L/10 恒温冷凝器控制沼液温度在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。透过液经电子天平实时称重,以监测膜通量的变化。当沼液浓缩 5 倍时试验结束,收集沼液浓缩液与透

过液样品,并保存在 4°C 条件下避光备用。收集污染膜片放置于密封且干燥的容器内,以待后续表征分析。实验设计包含 3 组平行对照,每组均独立采用未使用的 UF 膜进行测试,以确保结果的可靠性和重复性。

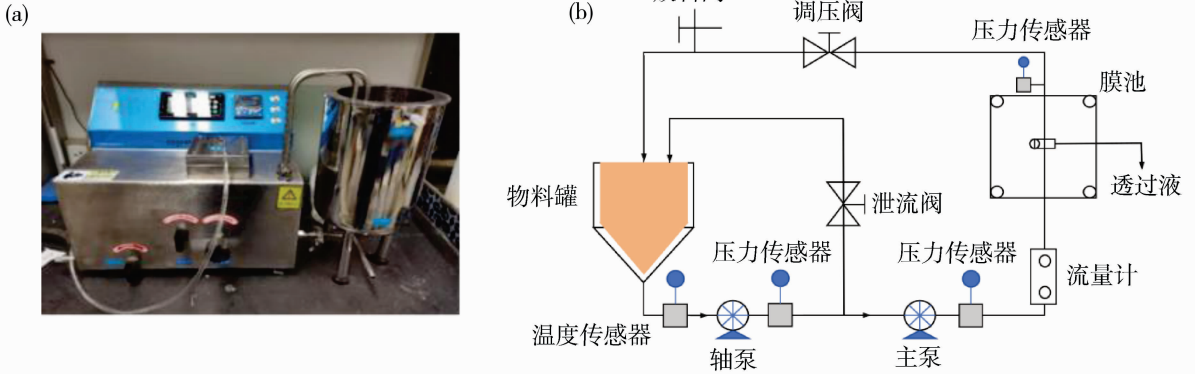


图 1 BONA-TYLG-19 型高压平板错流膜实验装置(a)与流程图(b)

Fig. 1 BONA-TYLG-19 high-pressure plate cross-flow membrane test device(a) and flow chart(b)

1.3 理化性质与测试方法

1.3.1 测定方法

pH 和电导率采用 pH/EC 仪(Thermo Scientific, 美国)测定。

TS(总固体)和 VS(挥发性固体)基于污水测试国际标准方法 SM 2540 D^[15], 利用烘干质量差值法进行测定。

TN 和 TP 分别采用碱性过硫酸钾比色法和钼酸盐比色法进行测定。

TK(总钾)采用 Aquion 离子色谱仪(Thermo Fisher, 美国)进行定量分析, 样品预处理用 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔径的水洗滤膜净化。

COD 采用重铬酸钾快速消化分光光度法进行测定。采集沼液样品 2.5 mL, 加入 3.5 mL 硫酸-硫酸银和 1.5 mL 重铬酸钾溶液后, 进行高温消煮, 冷却至适宜温度后, 利用上海仪电 N4s 型紫外-可见分光光度计, 在 605 nm 波长下进行比色分析。通过预先配制的 COD 标准溶液系列, 绘制标准曲线, 并据此计算待测样品的 COD 浓度。

养分截留率 $R(\%)$ 根据式(1)计算。

$$R = (1 - \frac{C_1}{C_0}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_1 表示目标物质在透过液中的质量浓度, mg/L ; C_0 表示目标物质在初始沼液的质量浓度, mg/L 。

膜通量 $J[\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 根据式(2)计算。

$$J = \frac{V}{TA} \quad (2)$$

式中: V 为取样体积, mL ; T 为取样时间, h ; A 为有效膜面积, m^2 。

1.3.2 膜阻力和膜污染孔堵机理分析

总膜阻力 ($R_t, 1/\text{m}$) 包括膜本身性质引起的固有阻力 (R_m)、由于膜孔结垢堵塞产生的阻力 (R_f) 和膜表面物质沉积形成滤饼层的阻力 (R_c)。测定过程中, 先记录 UF 膜初始纯水通量 [$J_0, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]; 沼液浓缩结束后, 将沼液换成超纯水直接运行, 记录污染膜的通量 [$J_1, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]。之后, 将受污染的膜片取出, 通过清水冲洗膜面以去除附着物, 随后进行超纯水透过性测试, 以评估膜性能的恢复情况, 记录膜通量 [$J_2, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]。膜阻力 ($1/\text{m}$) 的计算方法见式(3)~式(5)^[16]:

$$R_m = \frac{\Delta p}{\mu J_0} \quad (3)$$

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

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

式中: Δp 为跨膜压差, Pa ; μ 为溶液的黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

膜污染孔堵机理根据表 2 的机理及公式表达^[17]。

表 2 膜污染孔堵机理及公式

Table 2 Mechanism and formula of membrane fouling pore plugging

机理	完全孔堵	标准孔堵	中间孔堵	饼层孔堵
公式	$J_0 - J = AV$	$1/t + B = J_0/V$	$\ln J_0 - \ln J = CV$	$1/J - 1/J_0 = DV$

注: A 为完全孔堵系数; B 为标准孔堵系数; C 为中间孔堵系数; D 为饼层孔堵系数; J 为膜通量, L/(m² · h); J₀ 为初始膜通量, L/(m² · h); t 为过滤时间, h; V 为过滤体积, L.

1.3.3 膜污染表征

利用 Hitachi SU-8010 扫描电镜耦合能量色散光谱仪(FEI, 美国), 对膜表面污染层主要组成元素进行分析。

借助 Perkin Elmer Frontier 傅里叶变换衰减全红外光谱仪(Thermo, 美国)分析膜污染层的化学官能团特征。

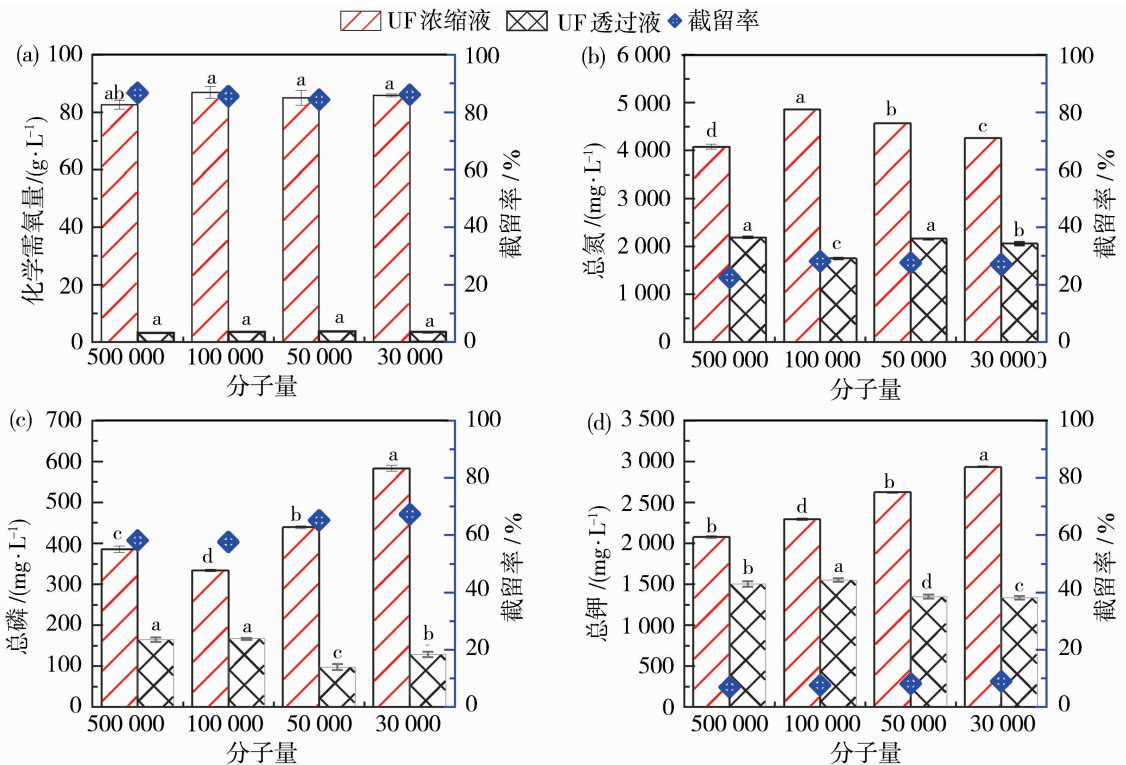
采用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪(BRUKER AXS GMBH, 德国), 对膜表面潜在的晶体污染物进行了结构表征, 以揭示其晶体学特性。

利用 Dataphysics OCA20 接触角测量仪(KRUSS, 德国), 以水为介质, 测定膜污染物的接触角, 对亲/疏水性进行分析。

2 结果与分析

2.1 UF 膜孔径差异对沼液养分的截留效果的影响

沼液浓缩过程中, 30 000、50 000、100 000 和 500 000 四种孔径的 UF 膜对 TN、TP 和 TK 的截留效果差异显著[图 2(b)~2(d)]。不同孔径的 UF 膜对 COD 整体截留率均在 80% 以上, 且效果相差并不明显[图 2(a)]。这与相关学者对猪粪沼液 UF 膜浓缩的研究结果一致^[17-19], 表明 UF 膜对 COD 的截留性能较高且不受孔径大小的影响。沼液浓缩 5 倍时, 不同孔径的 UF 膜能够将沼液中 COD 浓度提升 2.4~2.5 倍, TN、TP、TK 等养分整体浓缩了 1.4~3.1 倍。



注: 不同小写字母表示各处理间差异显著 ($P < 0.05$)

图 2 UF 膜孔径差异对沼液化学需氧量(a)、总氮(b)、总磷(c)和总钾(d)的截留效果的影响
Fig. 2 Effect of varying pore size on interception efficiency of COD (a), TN (b), TP (c) and TK (d) in biogas slurry

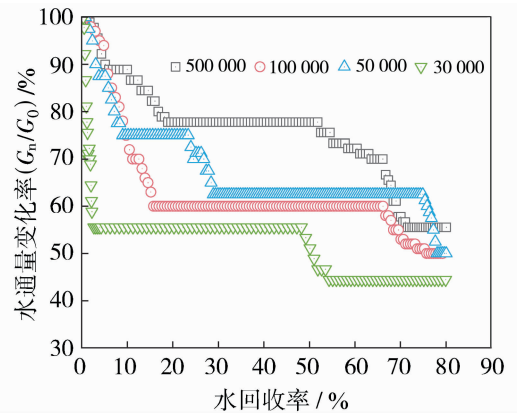
UF膜对TN和TK的截留率较低,分别为24.0%~27.0%、9.0%~9.5%,且随着膜孔径的缩小截留率略有增加[图2(b)、2(d)]。这是由于沼液中 NH_4^+ 的占比较大^[20],且离子水合半径仅为0.133 nm^[21],能够轻易通过500 000的UF膜(孔径为200 nm),导致对TN的截留效果较差。由于 K^+ 具有较高的扩散系数和较低的水合半径^[22],导致了其截留率低,后期可通过与纳滤膜浓缩等技术耦合回收氮、钾元素。相比之下,UF膜对TP的截留率较高[图2(c)]。沼液中TP的主要存在形式为溶解态磷(如 PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} ,其水合半径分别为0.339 nm和0.228 nm)及颗粒态磷^[23-24],较大孔径的UF膜能够有效截留沼液中的胶体、悬浮物、磷脂以及部分颗粒态磷。然而,对于水合半径较小的溶解态磷离子,UF膜的截留效果则相对有限,因为这些离子能够轻易穿透膜孔。值得注意的是,尽管直接截留效果不佳,但溶解态磷在浓缩过程中可通过与溶液中富集的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子发生化学反应,形成不溶性的沉淀物,从而被UF膜间接截留^[25]。

2.2 UF膜孔径差异对沼液超滤过程中膜通量变化的影响

4种孔径的UF膜的水通量变化在沼液浓缩过程整体趋势相同,均呈现降-平-降的趋势,整体降低了37.0%~48.0%(图3)。各UF膜在透过液回收率为2.0%~18.0%范围内,出现的水通量骤降,主要是由于沼液中含有大量的颗粒物、胶体及腐植酸类物质,造成膜表面的污染^[26-27]。不同UF膜的水通量保持稳定,这可能和污染层特性与沼液污染物的表面电荷或亲疏水性的相似性有关,导致了静电排斥或疏水排斥效应,阻碍了污染层的额外积累,从而维持了水通量的平稳状态^[28]。500 000超滤膜由于允许中等分子量污染物进入膜孔,形成多阶段的污染(表面滤饼、内部堵塞、凝胶层),导致三次平台期。而较小孔径的超滤膜主要截留大分子,形成表面滤饼层,污染阶段较少,因此平台期次数少。然而,随着沼液浓缩,膜污染物含量逐渐提高,加剧了膜表面有机-无机复合污染物的形成^[29]。因此,当UF透过液回收率达到25.0%~68.0%后,各UF膜水通量会打破平稳状态,呈现下降趋势。Yu等^[30]研究表明,腐植酸的存在加剧膜的褶皱,滤饼层的结晶过程通过降低孔隙率而加剧膜污染,腐植酸的存在会导致膜污染更加严重。在水回收率达到70.0%~

80.0%的情况下,短暂出现50 000超滤膜的水通量下降速率高于500 000超滤膜,可能是由于较小膜孔径截留的污染层相对疏松,对水流的阻力较小,而大孔径超滤膜截留更加致密的污染层,水流阻力较大,从而导致50 000超滤膜的水通量下降速率高于500 000超滤膜。

与其他孔径的膜相比,初始通量下降最为快速的UF膜为30 000和50 000膜,要注意的是30 000的UF膜在透过液回收率仅2.0%时,其水通量下降率高达46.7%。这种现象可能由于较小孔径UF膜的孔道阻塞导致膜污染更加严重。尤其是小孔径膜会优先较大孔径膜出现通量的降低,这种现象可能是在沼液浓缩过程中,膜表面更易积累污染物,形成致密的污染层。从膜性能来看,100 000膜在膜处理进程中,水通量衰减趋势相对平缓,相较于500 000、50 000及30 000膜,展现出更优的通量稳定性,其抗污染引发的通量骤降能力突出,利于维持膜分离传质效率。已有研究表明^[31],合理的清水反洗可有效降低超滤膜跨膜压差(TMP)的升高,减少膜清洗次数,提高效率。



注: G_0 为初始通量, G_n 为水回收率对应的水通量
图3 UF膜孔径差异下的沼液浓缩过程中水通量变化率
Fig. 3 The change ratio of water flux in biogas slurry concentration process with varying UF membrane pore size

2.3 UF膜孔径差异对沼液超滤过程中膜表面污染的影响

通过傅里叶红外扫描(FTIR)进一步分析了不同孔径UF膜污染层的有机物主要组分[图4(a)]。结果表明,不同UF膜孔径的膜污染层FTIR吸收峰位置基本相同,出现了6处明显的吸收峰,位置分别在3 080、2 923、1 650、1 500、1 480和1 240 cm^{-1}

处。这可能是由于原料性质和透过液回收率相同,形成了组分相似的膜污染层^[32]。在 $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到的较宽吸收峰,是由于 C-N-H、C=C 和 N-H 的规律性拉长缩短造成的[图 4(a)],表明膜污染层存在羟基基团和有机胺类^[33],可能受到了蛋白质类物质的污染^[34],该结果与已有的对膜污染层有机组分分析的研究结果一致^[35]。各处理在 $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 480\ \text{cm}^{-1}$ 等处检测出了较小峰值,这一现象可能是由 -CH₂ 和 -P=O 的规律性拉长缩短引起的,表明膜污染层存在着腐殖质类有机物^[34]。通常 $2\ 923\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰与脂肪族结构中的烷烃(C-H 伸

展)和其他碳水化合物相关^[36],可证明污染层中含有糖类有机物。因此,推断 UF 膜表面的有机污染是由蛋白质、腐植酸和多糖等组成。

由 XRD 图谱可知造成膜表面无机污染的主要物质。XRD 图谱显示了在 $2\theta=22^\circ$ 和 27° 处的两个宽峰[图 4(b)],与 PDF 标准卡片衍射峰图谱 11-0650、83-2092 对比可知,膜表面可能含有次磷酸钠、磷酸铁晶体。此外,与单质硫标准谱图基本一致,分别对应 S 的(311)、(040)晶面,可推断膜表面污染物可能是由硫化钙、硫化钠和硫化钾等组成,这可能是随着沼液的不断浓缩,盐离子达到饱和度,促使结晶在膜表面形成了结垢^[37]。

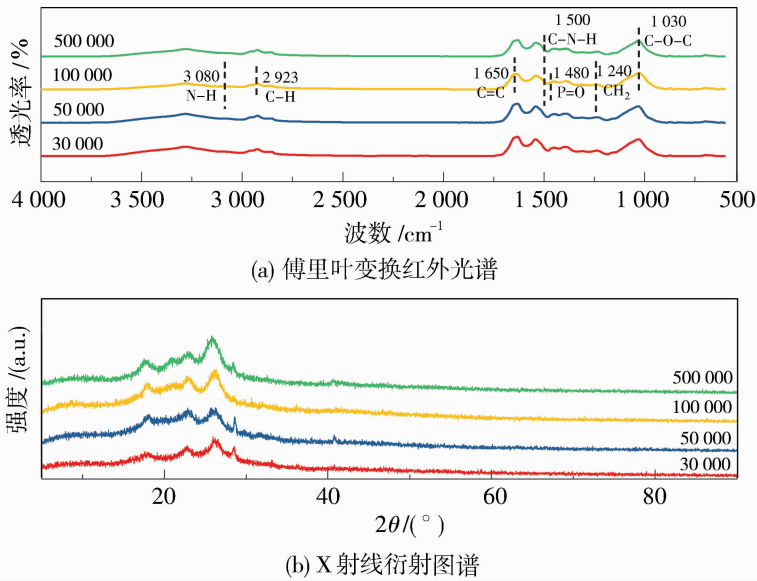


图 4 UF 膜孔径差异下沼液浓缩前后的 FTIR(a)与 XRD(b)表征

Fig. 4 FTIR(a) and XRD (b) analysis of membrane surface alterations before and after concentration with varying UF pore size

接触角能反映材料表面的亲疏水特征:接触角越小,材料的亲水性越高;接触角越大,材料的疏水性则越高。本研究选用的膜为亲水性膜,并且膜浓缩结束后接触角由 $61.4^\circ \sim 68.7^\circ$ 逐渐增大到 $68.0^\circ \sim 80.3^\circ$ (图 5),增强了膜表面的疏水性。这可能是由于蛋白质、腐植酸等疏水物质在膜表面沉积形成的滤饼层导致^[38]。这一结果与 SEM-EDS 和 FTIR 对膜表面有机污染物的组分识别结果相一致。UF 膜孔径不同可能会导致截留污染物的种类和污染层特性存在差异。100 000 的 UF 膜可能更易截留腐植酸等疏水性大分子有机物,这些物质吸附在膜表面会显著增加接触角;而 30 000 的 UF 膜截留的污染物可能以多糖、蛋白质等亲水性小分子为主,其形成的滤饼层虽更致密但对接触角影响较小^[39]。

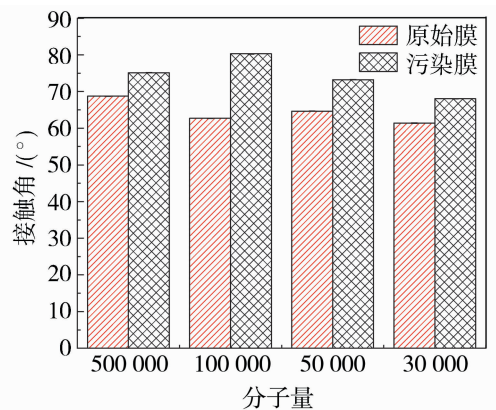


图 5 UF 膜孔径变化对沼液浓缩前后膜表面接触角的影响
Fig. 5 Impact of varying UF pore size on contact angle of membrane surface before and after biogas slurry concentration

2.4 UF膜孔径差异下沼液浓缩的膜污染孔堵机理分析

通过膜污染孔堵模型对沼液浓缩过程进行拟合,进一步阐明了不同孔径UF膜浓缩沼液过程中的膜污染形成机理。各处理与标准孔堵模型拟合 R^2 均超过0.9(图6),证明了污染物吸附于膜孔内壁是沼液浓缩过程中膜污染形成的原因之一。膜通量平稳阶段,小孔径膜(50 000和30 000)因截留能力强,初始污染物积累稍快;大孔径膜(500 000和100 000)的污染物附着更松散,动态平衡更稳定。膜通量下降阶段,大孔径膜的膜面形成致密滤饼层,

同时部分中等大小颗粒进入孔道造成堵塞;小孔径膜则以孔道阻塞为主,小分子和微小颗粒大量滞留孔内,导致有效流通面积急剧缩小,且因孔径小,污染物更难排出。此外,孔径较大的500 000膜浓缩过程与完全、中间、饼层模型拟合 R^2 也超过了0.7。由此说明,较大孔径的UF膜浓缩过程产生的膜污染机制除标准孔堵外,完全、中间和饼层孔堵在膜污染过程中也共同发挥作用。这一研究结果与Li等^[35]通过UF膜处理猪粪沼液所得结论一致,可能是由于除蛋白质、糖类和腐植酸等物质造成的标准孔堵外,污染物吸附内壁造成的完全孔堵和中间孔

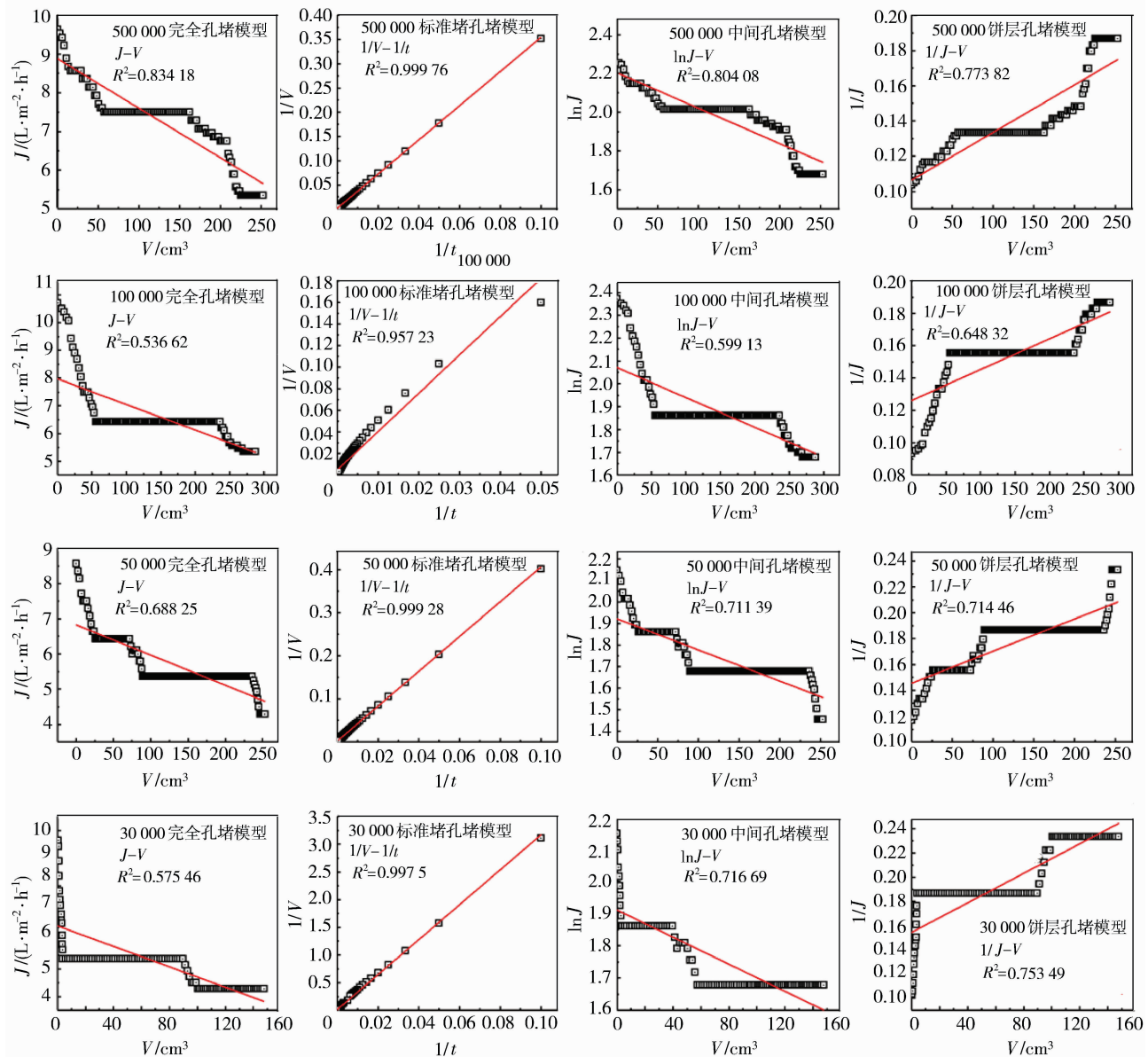


图6 UF膜孔径差异下沼液浓缩的膜污染孔堵机制

Fig. 6 Pore blockage mechanisms in membrane fouling during biogas slurry concentration with varying UF pore size

堵共同作用导致膜通量的下降。宫徽等^[14]的研究同样表明,当混凝剂投加量适中时,泥饼层对通量的影响减弱,而孔内堵塞成为主要污染形式,此时标准孔堵模型拟合度显著高于其他模型。然而,膜孔径较小的 UF 膜在浓缩沼液过程的完全孔堵和中间孔堵模型拟合 R^2 在 0.5 ~ 0.7 之间,说明较小孔径的膜污染主要是由污染物吸附内壁造成的孔径缩小。这可能是由于膜本身孔径较小,沼液中的小分子的污染物迅速占领膜孔内空间,空间位阻现象显著,膜通量迅速下降。这一结果与水通量的变化趋势相一致,进一步表明膜污染行为受孔径大小的影响明显。

膜阻力分析表明,滤饼层结垢阻力(R_c)是造成膜阻力的主要因素,占总膜阻力(R_t)的 90% 以上(表 3)。这也与膜污染孔堵模型拟合结果相一致(图 6),该结果证实与 R_c 相比,不同 UF 膜的膜固有阻力(R_m)和膜孔吸附结垢阻力(R_f)占总膜阻力

的比例较小,分别在 1.0% ~ 1.5% 和 1.5% ~ 2.5% 之间。这主要是由于浓缩过程滤饼层的快速形成,受膜本身性质影响较小^[40]。初期膜孔内壁吸附导致膜污染,但进而形成的滤饼层随即成为核心阻力主体(占 $R_t > 90%$)。滤饼层由腐植酸、多糖等污染物组成,使整体的通量衰减仍呈现标准孔堵模型特征。在此阶段,滤饼层的过滤是主要的过滤界面,滤饼层可能通过“滤饼层内次级孔堵”机制使膜过滤整体符合标准孔堵模型。

相较于 500 000 的 UF 膜来说,较小孔径膜经沼液浓缩后具有更高的 R_c 。该结果与水通量的变化趋势(图 3)一致。在沼液浓缩初期,小孔径的 UF 膜更易受到膜孔堵塞,且膜表面滤饼层形成更为迅速。值得注意的是,膜表面迅速形成的由大分子颗粒组成的滤饼层,能够阻止小分子污染物进入膜孔,从而阻碍了 R_f 的进一步增大^[41]。

表 3 不同孔径 UF 膜浓缩沼液过程中膜污染表面膜阻力分析

Table 3 Analysis of membrane fouling resistance in biogas slurry concentration with varying UF pore size

膜分子量	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}
500 000	6.88×10^{12}	1.15	1.46×10^{13}	2.44	5.78×10^{14}	96.41	5.99×10^{14}
100 000	7.69×10^{12}	1.28	1.19×10^{13}	1.98	5.80×10^{14}	96.74	5.99×10^{14}
50 000	7.70×10^{12}	1.05	1.26×10^{13}	1.69	7.27×10^{14}	97.27	7.48×10^{14}
30 000	7.82×10^{12}	1.03	1.16×10^{13}	1.56	7.28×10^{14}	97.42	7.48×10^{14}

3 结论

1) 由于污染层的快速形成,不同孔径 UF 膜对沼液中不同养分的截留效果不同,COD 截留率均不低于 80%。尽管较小孔径的 UF 膜能提升 TP 的截留率,但实验所用的 UF 膜在截留 NH_4^+ 、 K^+ 等水合半径较小的无机盐离子方面表现的截留效果不佳,造成 TN、TP 和 TK 的截留率分别仅为 24.0% ~ 27.0%、59.0% ~ 69.0% 和 9.0% ~ 9.5%。

2) 沼液浓缩过程 UF 膜污染严重,较小孔径的 UF 膜水通量降低更明显,4 种孔径的 UF 膜水通量变化均表现出降-平-降的趋势,水通量总体降低了 37.0% ~ 48.0%。初期膜孔内壁吸附导致膜污染,但进而形成的滤饼层随即成为核心阻力主体,并使整体的膜过滤通量符合标准孔堵模型特征。100 000 膜在膜处理过程中,水通量衰减速率曲线相对平缓,其通量维持能力优于 500 000、50 000、30 000 膜。

3) 在 5 倍体积浓缩下,TN、TP、TK 等养分整体浓缩了 1.4 ~ 3.1 倍。综合稳定水通量、养分截留

和膜污染情况,确定适用于沼液浓缩的 UF 膜截留分子量为 100 000。

参考文献:

[1] 季 彬,彭轶楠,叶 泽,等. 畜禽粪污污染物无害化处理技术研究进展[J]. 中国畜禽种业, 2021, 17(7): 47-48.

[2] 国务院第二次全国污染源普查领导小组办公室. 第二次全国污染源普查公报[J]. 环境保护, 2020, 48(18): 8-10.

[3] 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.

[4] 魏玉珍,孙小妹,褚 润,等. 沼液膜浓缩处理工艺工作参数研究[J]. 中国沼气, 2020, 38(2): 60-65.

[5] 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.

[6] 杨顾坤,朱洪光,沈根祥,等. 沼液板式超滤膜预处理试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1643-1648.

[7] Konieczny K, Kwiecinska A, Gworek B. The recovery of water from slurry produced in high density livestock

- arming with the use of membrane processes[J]. Sep Purif Technol, 2011, 80(3): 490-498.
- [8] 李汪晟. 畜禽养殖沼液浓缩液液肥化技术研究[D]. 长沙:湖南农业大学, 2017.
- [9] Pan F, Zhu H, Sun J, *et al.* Recovery of organic nutrients from biogas slurry using decolorized ultra filtration membrane compared with nanofiltration membrane[J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(5):113421.
- [10] Cui W, Li S, Xie M, *et al.* Performance of coagulant-aided biomass filtration to protect ultrafiltration from membrane fouling in biogas slurry concentration[J]. Environ Technol Innov, 2022, 28:102659.
- [11] Huang R, Pan H, Zheng X, *et al.* Effect of membrane pore size on membrane fouling of corundum ceramic membrane in MBR [J]. Int J Environ Res Public Health, 2023, 20(5):4558.
- [12] 黄生林,吴健,陈卫华,等.餐厨垃圾沼液的超滤膜错流过滤数学模型[J].工业水处理,2023,43(9):138-143.
- [13] 李冰,吴迪,石岩,等.膜耦合技术对沼液浓缩及净水效果的影响[J].工业水处理,2024,44(5):156-163.
- [14] 宫徽,金正宇,王凯军.混凝/膜过滤过程中泥饼层对膜污染的影响研究[J].中国给水排水,2014,30(11):81-85.
- [15] Li M, Zhao Y, Zhou S, *et al.* Resistance analysis for ceramic membrane microfiltration of raw soy sauce[J]. J Membr Sci, 2007, 299(2): 122-129.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 祁步凡.猪场沼液膜浓缩制肥及其对小白菜的肥效与安全性评价[D].成都:成都大学,2020.
- [19] 孟晓荣,陈嘉智,杨胜,等.二级出水典型污染物超滤膜污染行为的分子动力学模拟研究[J].环境化学,2020,39(2):397-408.
- [20] 谭学军,王磊,王逸贤,等.城市污水处理厂污泥厌氧消化沼液特性研究[J].给水排水,2020,56(S2):237-241.
- [21] 何飞阳,向文毓,陈舒琦,等.电渗析选择性分离电解锰废水中的阳离子[J].中国环境科学,2022,42(3):1202-1208.
- [22] 李涛.土壤中离子的电迁移机制及孔隙结构因素的影响[D].成都:西南交通大学,2022.
- [23] 李果,陈玉成,简维佳,等.臭氧氧化对奶牛场沼液中磷形态转化的影响[J].农业环境科学学报,2019,38(2):451-457.
- [24] Tansel B. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects[J]. Sep Purif Technol, 2012, 86: 119-126.
- [25] Zhang X, Zhou Y, Zhao F, *et al.* Anti-fouling mechanism of ultrafiltration membranes modified by graphene oxide with different charged groups under simulated seawater conditions[J]. J Membr Sci, 2023, 674:121483.
- [26] Liu X, Zhao S, Zhang X, *et al.* Application of sodium alginate as a coagulant aid for mitigating membrane fouling induced by humic acid in dead-end ultrafiltration process[J]. Sep Purif Technol, 2020, 253:117421.
- [27] Yu R, Yang Y, Zhou Z, *et al.* Role of visible light photocatalysis in alleviation and mechanism transformation of ultrafiltration membrane fouling caused by natural organic matter [J]. Sep Purif Technol, 2023, 324: 124409.
- [28] 邓璐遥,李少路,秦一文,等.抗污染薄层复合聚酰胺膜的结构设计及改性的策略[J].化学进展,2020,32(12):1895-1907.
- [29] 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.
- [30] Yu W, Liu M, Zhang X, *et al.* Effect of pre-coagulation using different aluminum species on crystallization of cake layer and membrane fouling[J]. npj Clean Water, 2019, 2(1):2877-2884.
- [31] 李彦泉,韩超,杨迷,等.高氯离子高硬度工业污水中MBR膜组器腐蚀与清洗方式[J].化工设计通讯,2023,49(8):162-164.
- [32] 刘建路,岳茂文,陈晓宇,等.反渗透海水淡化中无机结垢的现象及实时监测[J].工业水处理,2021,41(7):25-33.
- [33] Chen Y, Teng J, Liao B, *et al.* Molecular insights into the iMPacts of iron(III) ions on membrane fouling by alginate[J]. Chemosphere, 2020, 242: 125232.
- [34] 王芳,李之鹏,徐仲,等.AF-MBR处理海水养殖废水性能及膜污染特性[J].中国环境科学,2018,38(5):1760-1766.
- [35] 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):476.

- [36] Li Y, Xu Z, Xie M, *et al.* Resource recovery from digested manure centrate: Comparison between conventional and aquaporin thin-film composite forward osmosis membranes[J]. *J Membr Sci*, 2020, 593: 117436.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 李玉晓, 查甫更, 徐娟, 等. 超滤膜污染及其预氧化处理技术的研究进展[J]. *环境保护前沿*, 2025, 15(1): 1-6.
- [40] 李赟. 基于膜浓缩的沼液混凝和生物基过滤联合预处理效果与评价[D]. 北京: 中国农业大学, 2020.
- [41] 刘冲, 吕晓龙, 武春瑞, 等. 关于超滤膜临界运行通量的探讨[J]. *膜科学与技术*, 2017, 37(1): 23-26.

Study on the influence of ultrafiltration membrane pore size on membrane fouling behavior during the concentration of livestock and poultry manure biogas slurry

CAO Qi¹, LYU Jingmiao², CUI Wenjing², QI Chuanren¹,
LI Yun², HAN Xianjie³, LUO Wenhai¹

- (1. College of Resources and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China;
2. College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;
3. College of Veterinary Medicine, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Ultrafiltration (UF) is a crucial unit in the resource-oriented membrane separation treatment of biogas slurry, as it can efficiently remove suspended solids, colloids and other substances. Most studies have focused on the relationship between membrane fouling and membrane flux, while there is a lack of analysis on membrane fouling mechanisms. To further meet the needs of engineering applications, this study conducted concentration experiments using UF membranes with molecular weight cut-off (MWCO) of 30 000, 50 000, 100 000 and 500 000, taking biogas slurry from livestock and poultry farms as the research object. The effects of membrane pore size on nutrient rejection efficiency, membrane flux variation patterns and fouling mechanisms were systematically analyzed. The results showed that UF membranes with different pore size could all efficiently retain COD in the biogas slurry, with a rejection rate exceeding 80%. However, their retention performance for total nitrogen (TN), total phosphorus (TP) and total potassium (TK) was generally poor, ranging from 24.0% to 27.0%, 59.0% to 69.0%, and 9.0% to 9.5% respectively. During the membrane concentration process where the volume of biogas slurry was concentrated 5 times, the water flux exhibited a pattern of a rapid initial decline, followed by a stable state, and a final decline again. The main fouling mechanism was organic-inorganic composite cake layer fouling, accounting for more than 96% of the total fouling resistance, while adsorption fouling accounted for less than 3% of the total resistance. Moreover, the adsorption fouling showed an increasing trend as the membrane pore size increased, with inter-pore adsorption being the main cause. During enhanced water recovery, the 100 000 membrane demonstrated superior flux sustainability compared to 500 000, 50 000 and 30 000 membranes. Considering the integrated factors of stable water flux, nutrient retention and membrane fouling propensity, the optimal molecular weight cut-off of UF membrane determined for biogas slurry concentration was 100 000.

Key words: ultrafiltration; membrane fouling; biogas slurry; pore size