

膜孔径对沼液超滤浓缩过程养分和污染物富集的调控作用

王永芳, 崔文静, 刘婉岑, 夏若涵, 曹丁戈, 丁相瑞, 李国学, 罗文海

引用本文:

王永芳, 崔文静, 刘婉岑, 夏若涵, 曹丁戈, 丁相瑞, 李国学, 罗文海. 膜孔径对沼液超滤浓缩过程养分和污染物富集的调控作用[J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42(11): 2570–2581.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0033>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

沼液板式超滤膜预处理试验研究

杨顾坤, 朱洪光, 沈根祥, 张中华, 石惠娴, 王旦一, 钱晓雍, 史建国

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1643–1648 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0546>

基于沼液浓缩的液态有机肥利用现状与展望

崔文静, 李施雨, 李国学, 陈清, 李贲, 张邦喜, 罗文海

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2482–2493 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0996>

Fenton法对沼液中三种四环素类和三种磺胺类抗生素氧化去除的研究

迟翔, 周文兵, 武林, 吴飞, 肖乃东, 朱端卫

农业环境科学学报. 2018, 37(11): 2451–2455 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0916>

农村生活污水陶瓷膜-生物反应器处理工艺强化脱氮除磷研究

唐舒雯, 纪婧, 王梦娴, 陈佳仪, 李旭东, 邱江平

农业环境科学学报. 2019, 38(5): 1121–1129 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1166>

膜分离技术在大型养殖场沼液处理中的应用与展望

尹福斌, 詹源航, 岳彩德, 胡旭朝, 朱志平, 董红敏

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2335–2341 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1118>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王永芳, 崔文静, 刘婉岑, 等. 膜孔径对沼液超滤浓缩过程养分和污染物富集的调控作用[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(11): 2570-2581.

WANG Y f, CUI W j, LIU W c, et al. Regulation of membrane pore size to nutrient and pollutant enrichment during ultrafiltration concentration of biogas slurry[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(11): 2570-2581.

膜孔径对沼液超滤浓缩过程养分和污染物富集的调控作用

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

(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. 青岛农业大学资源与环境学院, 青岛 266109; 3. 中国农业大学有机循环研究院(苏州), 苏州 215100; 4. 农业农村部农业绿色低碳重点实验室, 北京 100193)

摘要:为确定适用于沼液浓缩的低污染高截留超滤(UF)膜孔径,选取鸡粪沼液为浓缩对象,采用膜孔径为500、100、50、30 KD的UF膜(平均膜孔径分别为20、6、4 nm和3 nm)进行浓缩处理,考察不同孔径UF膜对沼液浓缩过程中养分和风险污染物迁移的调控作用。结果表明:不同孔径UF膜的水通量均呈现快速降低-平稳-再降低的三段式现象,整体降低38%~49%,且低孔径膜下降更为明显。不同孔径UF膜对沼液中有有机质的截留效果整体差异不显著,对TP、TN、TK等养分的截留率随孔径缩小而逐渐提高。同时,不同孔径UF膜对Ca、Mg、Fe和Zn 4种中微量元素的截留性能相似,对重金属和抗生素的截留性能也随孔径的缩小而逐步提升,对Cu和Pb的截留率均可达到100%。综合稳定水通量、养分截留和风险污染物富集,确定适用于沼液浓缩的UF膜孔径为100 KD。

关键词:超滤;沼液;膜孔径;膜浓缩;养分;风险污染物

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)11-2570-12 doi:10.11654/jaes.2023-0033

Regulation of membrane pore size to nutrient and pollutant enrichment during ultrafiltration concentration of biogas slurry

WANG Yongfang^{1,4}, CUI Wenjing², LIU Wancen^{1,4}, XIA Ruohan^{1,4}, CAO Dingge^{1,3}, DING Xiangrui^{1,3}, LI Guoxue^{1,3,4}, LUO Wenhai^{1,3,4*}

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

Abstract: To determine an ultrafiltration (UF) membrane with a suitable pore size to exhibit low fouling propensity and high contaminant retention, UF membranes with membrane pore sizes of 500, 100, 50 KD, and 30 KD (average membrane pore sizes of 20, 6, 4 nm, and 3 nm, respectively) were selected for the concentration of chicken manure biogas slurry. The results showed that water flux was reduced by 38%~49% with three notable stages: rapid decrease, stabilization, and further decrease. Such a flux reduction was more notable for the UF membrane with low pore size. Although the effects of UF membrane pore size on the retention of organic matter in biogas slurry were

收稿日期:2023-01-15 录用日期:2023-04-26

作者简介:王永芳(1999—),女,青海西宁人,硕士研究生,主要从事废弃物处理与资源化研究。E-mail:wyf18813193204@163.com

*通信作者:罗文海 E-mail:luowenhai@cau.edu.cn

基金项目:中国科学技术协会青年人才托举工程项目(YESS20200124);中央高校基本科研业务费专项资金项目(2022TC168)

Project supported: Youth Talent Promotion Project of China Association for Science and Technology (YESS20200124); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2022TC168)

insignificant, nutrients, such as total phosphorous, total nitrogen, and total potassium, were more effectively rejected with a gradual decline in membrane pore size. Similarly, the four UF membranes exhibited similar retention for medium and trace elements, including Ca, Mg, Fe, and Zn. Nevertheless, the retention of heavy metals and antibiotics by the UF membrane increased in response to reduced pore sizes. In particular, Cu and Pb were almost entirely retained by the four UF membranes. Based on the stable water flux, nutrient retention, and contaminant enrichment, the membrane pore size of 100 KD was preferable for the concentration of biogas slurry.

Keywords: ultrafiltration; biogas slurry; membrane pore size; membrane concentration; nutrient; risk contaminant

沼液富含养分、活性物质和功能性微生物,可以有效改善土壤性质,促进作物生长^[1],提高产品品质^[2]。然而,我国存在沼液持续产生与农田利用不匹配的巨大矛盾,这也成为沼液处理利用与污染防治的难题。许多大中型沼气工程需要将沼液长期储存并长途运输至可施用的农田,或利用复杂且昂贵的污水处理工艺进行达标排放处理。沼液单位体积养分含量整体偏低,长途运输存在体积量大、成本高等问题。膜浓缩是有效提高沼液养分含量、保障尾水品质、促进沼液减量化与高值肥料化利用的关键技术^[3]。

目前,常用的膜浓缩技术主要包括超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)等^[4]。为保障沼液浓缩的效率,一般会将这些成熟的膜技术进行组合。宋成芳等^[5]采用UF+NF组合技术,将牛粪沼液浓缩4~23倍后,悬浮物(SS)、化学需氧量(COD)等物质的截留率提高到90%以上。利用较大孔径的UF膜可以有效截留沼液中SS和大分子有机物等易造成膜污染的物质,从而减缓后续NF或RO等精密膜技术运行过程的膜污染,保障沼液膜浓缩工艺的持续运行。作为常用的第一道膜浓缩单元,UF膜通常直接浓缩经简单预处理的沼液,但是SS、胶体物质、大分子有机物和无机离子等会造成严重的膜污染,水通量下降明显^[6]。

膜分离技术是利用膜的选择透过性,借助外界驱动力实现不同粒径、不同分子量物质的分离^[7]。膜分离技术的运行效能受多种因素影响,包括膜性质、水质特征、操作条件等^[8]。其中,膜性质是最核心的影响因素,特别是孔径大小制约着膜对大分子有机物、胶体和悬浮颗粒物等物质的截留能力和膜污染行为^[9]。肖华等^[10]用7种不同孔径的UF膜处理猪场沼液时发现,10~50 nm UF膜的通量较高,其中20 nm UF膜可有效降低沼液浊度,较好地截留溶解性有机质和氮(N)、磷(P)、钾(K)等营养元素,并对沼液中多种重金属具有良好的截留效果。然而,当前针对适用于沼液浓缩的UF膜工艺研究主要集中于单个膜材料的养分截留效果上,而缺乏不同膜孔径之间的比较。

除了膜污染以外,重金属和抗生素的富集也是制

约沼液膜浓缩发展应用的重要因素^[11]。重金属不能被降解,只能迁移转化,因此不仅威胁土壤环境质量,而且影响作物生长和人类健康^[12]。抗生素作为兽药进入畜禽养殖系统,由于其在机体内吸收积累量很少,大多以原形通过排泄物排出体外进入生态系统中^[13],进而会刺激一些抗性基因和耐药菌的出现^[14],对人类存在潜在风险^[15]。然而,沼液膜浓缩过程中不同孔径的UF膜对重金属和抗生素迁移规律的影响尚不清楚。

因此,本文选取养分和活性物质含量丰富且促生、抑菌效果较好的鸡粪沼液作为浓缩对象,探究不同UF膜孔径大小对沼液浓缩过程中养分和污染物迁移的调控作用,确定适用于沼液浓缩的低污染、高截留UF膜孔径。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试鸡粪沼液取自山东蓬莱市某养殖场,pH为(8.3±0.1),电导率(EC)为(40.1±1.3)mS·cm⁻¹,总氮(TN)为(3.1±0.1)g·L⁻¹,总磷(TP)为(179.1±2.1)mg·L⁻¹,总钾(TK)为(1.8±0.1)g·L⁻¹,化学需氧量(COD_{Cr})为(24.1±0.6)g·L⁻¹,镁离子(Mg²⁺)为(25.8±2.4)g·L⁻¹,钙离子(Ca²⁺)为(147.5±29.1)g·L⁻¹,铁(Fe)为(46.73±2.0)g·L⁻¹,锌(Zn)为(62.8±6.0)g·L⁻¹,其中重金属和抗生素等关键风险污染物含量如表1所示。

试验所用的膜片购于山东某生物科技有限公司。选用的4种UF膜孔径分别为500、100、50 KD和30 KD(平均膜孔径分别为20、6、4 nm和3 nm),均是以无纺布为支撑层(500 μm)、聚醚砜为涂层(0.2 μm),通过表面聚合合成的有机平板半透膜。

1.2 试验装置

本研究使用的装置为高压平板错流膜试验设备(图1),其型号为BONA-TYLG-19,购于山东某科技有限公司。该系统主要由压力泵、物料罐、膜池、调压阀、泄流阀、放流阀、压力传感器、温度传感器和流量传感器组成。膜池的有效膜面积为56 cm²(7 cm×8

表1 供试鸡粪沼液关键风险污染物含量

Table 1 Concentration of key risk contaminants in biogas slurry of chicken manure

项目 Project	含量 Content	项目 Project	含量 Content
砷/(mg·L ⁻¹)	10.83±0.02	二氟沙星/(μg·L ⁻¹)	0.50±0.02
铬/(mg·L ⁻¹)	1.94±0.01	达氟沙星/(μg·L ⁻¹)	6.00±0.20
铜/(mg·L ⁻¹)	6.53±0.04	甲磺酸培氟沙星/(μg·L ⁻¹)	0.75±0.02
铅/(mg·L ⁻¹)	0.74±0.01	氟甲喹/(μg·L ⁻¹)	1.25±0.10
磺胺嘧啶/(μg·L ⁻¹)	38.75±0.50	土霉/(μg·L ⁻¹)	4.50±0.20
磺胺噻唑/(μg·L ⁻¹)	1.00±0.02	金霉/(μg·L ⁻¹)	18.50±1.00
磺胺二甲基嘧啶/(μg·L ⁻¹)	11.00±0.70	强力霉/(μg·L ⁻¹)	2.25±0.20
磺胺间甲氧嘧啶/(μg·L ⁻¹)	40.63±1.10	红霉/(μg·L ⁻¹)	4.75±0.10
磺胺氯哒嗪/(μg·L ⁻¹)	40.63±1.10	泰乐菌/(μg·L ⁻¹)	4.75±0.10
磺胺喹噁啉/(μg·L ⁻¹)	0.25±0.01	青霉素G/(μg·L ⁻¹)	1.25±0.02
诺氟沙星/(μg·L ⁻¹)	0.75±0.01	林可霉/(μg·L ⁻¹)	95.63±1.00
环丙沙星/(μg·L ⁻¹)	0.88±0.02	氧氟沙星/(μg·L ⁻¹)	0.50±0.02
恩氟沙星/(μg·L ⁻¹)	1.63±0.20		

cm),膜室高度1mm,最大运行压力6MPa。

沼液浓缩前,首先将上述4种孔径的UF膜片分别固定于膜池中,在0.8MPa运行压力和6.6m·s⁻¹错流速度条件下,利用超纯水试运行30min,稳定膜性能。随后将3L鸡粪沼液放入物料罐,替代超纯水,开启辅泵排气。完成排气后开启主泵在相同运行压力和错流速度下进行沼液浓缩。利用恒温冷凝器(DFY-10L-10,博讯,上海),保持整个运行过程中沼液温度为(25±1)℃。UF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自动记录质量变化,用以计算膜通量。当清水回收率达到80%时,即沼

液浓缩倍数达5倍时,停止浓缩试验,分别收集浓缩液与透过液样品,于4℃避光保存,等待后续分析。浓缩试验结束后,将受污染膜片保存于密封的干燥器中,直至表征分析。试验共设置3组重复,每一组试验均采用全新的UF膜。

1.3 测定指标与方法

1.3.1 基本理化性质测定

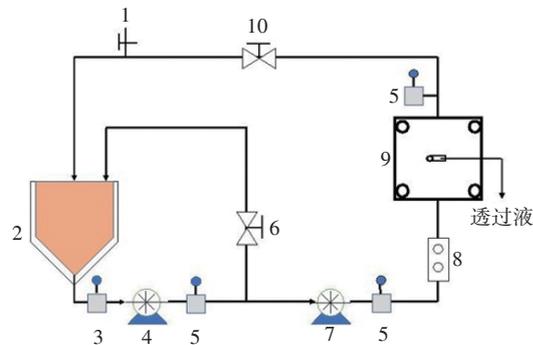
采用pH/EC仪(Thermo Scientific, Waltham, 美国)直接测定pH和EC;采用碱性过硫酸钾法比色测定TN浓度;采用钼酸铵分光光度法比色测定TP浓度;利用离子色谱仪(Aquion, Thermo Fisher, 美国)测定Ca²⁺和Mg²⁺浓度;利用重铬酸钾快速消化分光光度法测定COD浓度;利用电感耦合等离子体发射光谱仪(710 ICP-OES, 安捷伦, 美国)测定Cu、Zn、Fe、砷(As)、铬(Cr)和铅(Pb)浓度。

1.3.2 腐植酸测定

腐植酸采用《含腐植酸水溶肥》(NY 1106—2010)中的方法测定。将5mL沼液样品置入50mL聚四氟乙烯离心管后,加入1mL的0.1mol·L⁻¹氢氧化钠溶液和6mL的1mol·L⁻¹硫酸溶液,离心后去除上清液,用定量的重铬酸钾-硫酸混合溶液氧化固体中的有机碳,再用硫酸亚铁滴定剩余的重铬酸钾。利用公式(1)计算腐植酸含量(w,%)。

$$w = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times D \times 1.724 \times 0.003 \times 1.43}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中:c表示硫酸亚铁标准滴定溶液的浓度,mol·L⁻¹;V₁、V₂分别表示空白(去离子水)和样品处理所消耗硫酸亚铁标准滴定溶液的体积,mL;D表示测定时沼液的稀释倍数;1.724为有机碳换算为有机质的系数;



1-放料阀;2-物料罐;3-温度传感器;4-辅泵;5-压力传感器;6-泄流阀;7-主泵;8-流量计;9-膜池;10-调压阀。
1-Discharge valve; 2-Material tank; 3-Temperature sensor; 4-Auxiliary pump; 5-Pressure sensor; 6-Discharge valve; 7-Main pump; 8-Flowmeter; 9-Membrane tank; 10-Pressure regulating valve.

图1 沼液浓缩设备示意图

Figure 1 Schematic diagram of the lab-scale system for biogas slurry concentration

1.43为氧化校正系数(1.3)与腐植酸沉淀系数(1.1)的乘积; m 为样品的质量,mg。

1.3.3 有机组分测定

利用三维荧光分光光度计(LS-55,Perkin Elmer,美国)在激发波长200~600 nm之间和发射波长200~600 nm之间(10 nm增量)测定沼液的三维荧光激发-发射矩阵光谱(3D-EEM),对其溶解性有机物(DOM)的组分进行定性分析。采用荧光区域积分方法(FRI)对3D-EEM特征进一步分析,定量有机物组分丰度。测定前,需将样品中的有机碳(TOC)含量稀释至 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3.4 抗生素测定

采用固相萃取(SPE)、衍生化和超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS,美国)对17种常用的兽用抗生素进行定量分析。为了避免金属的干扰和提高固相萃取的效果,将0.6 g乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)添加到400 mL液体试样中,并进行SPE及后续的衍生化和定量化分析。对离心后的固体样品进行冷冻干燥,并将其粉碎成末,以确定其在固体中的含量,称取1.0 g固态粉状样品于玻璃试管中,添加0.6 g的EDTA-2Na、10 mL(pH=3)的磷酸缓冲剂与乙腈(2:1,V/V)的混合液,充分搅拌20 min,随后在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下超声波处理10 min,最终在 $3750 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心20 min,取上清液。上述步骤重复3次,将含有大量抗生素的上清液全部收集起来。采用与液体测定同样的方法进行抗生素含量测定。用液体和固体中的抗生素绝对含量进行累积,并与样本体积相结合,计算出沼液中抗生素的浓度。

1.3.5 物质截留率计算

分别测定沼液中某物质在浓缩试验前和浓缩试验结束后在透过液中的浓度,利用公式(2)计算。

$$R = \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 表示某物质的截留率,%; C_1 表示某物质在透过液中的浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C_0 表示某物质在沼液中的浓度, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3.6 膜通量

根据电子天平监测的产水质量变化,利用公式(3)计算膜浓缩过程中透过液通量(J)。

$$J = \frac{m}{A \times t} \quad (3)$$

其中: m 是产水质量,kg; A 是膜组件中亲水膜的有效面积, m^2 ; t 是膜浓缩时间,h。

1.4 数据分析方法

采用IBM SPSS Statistics 22软件进行数据统计分析,采用Origin Pro 2021软件制图。

2 结果与讨论

2.1 不同孔径UF膜通量变化

在沼液浓缩过程中,不同孔径UF膜的初始水通量为 $9.0 \sim 10.9 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,随后均表现出迅速降低-平稳-再降低的三段式现象,整体降低了38%~49%(图2)。沼液中含有的大量颗粒物、胶体和腐植酸类物质,导致膜孔迅速堵塞和膜表面滤饼层迅速形成^[16-17],清水回收率为2%~17%,水通量骤降。随后,在清水回收率为2%~68%时,不同UF膜的水通量变化相对平稳,这可能是由于污染层具有类似沼液中膜污染物质的性质,构成排斥作用,不利于污染层的进一步叠加^[18]。然而,当清水回收率达到25%~68%后,各UF膜水通量再次出现下降趋势,其原因是随着沼液浓缩,膜污染物逐渐增加,尤其是腐植酸、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等含量上升,会加剧膜表面有机-无机复合污染物的形成^[19]。

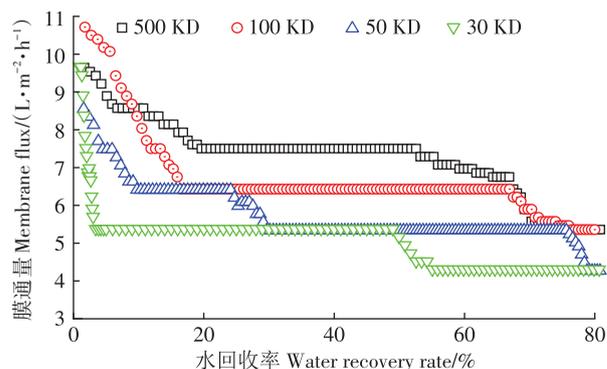


图2 不同孔径的UF膜沼液浓缩过程中膜通量变化

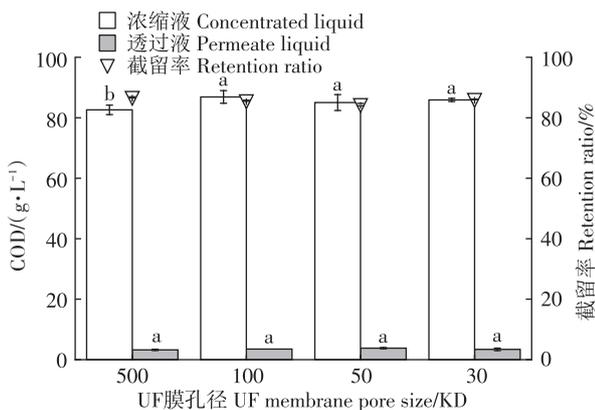
Figure 2 Effects of UF membrane with different pore sizes on membrane flux during biogas slurry concentration

对比4种孔径,30 KD和50 KD两个较小孔径的UF膜初始通量下降更为迅速,特别是30 KD的UF膜在清水回收率达2%时(约200 min),水通量由初始的 $9.8 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 下降到 $5.2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,下降率高达46.9%。Yue等^[20]的研究也发现了类似的结果,在UF浓缩猪粪沼液250 min后,20 KD和10 KD膜通量降低42.4%和33.6%。其原因可能为膜孔径减小,更容易形成膜孔堵塞,加剧膜污染^[21]。值得注意的是,膜孔径越小,第二次通量降低拐点越早,这可能与沼液的浓缩过程有关,膜污染物富集较容易在孔径较小的膜表面引起致

密污染层。因此,在设定的80%清水回收率条件下,各UF膜通量的不同,造成运行时间差异较大,在4 460~6 680 min之间。

2.2 不同孔径UF膜对沼液中有有机质的浓缩效果

沼液浓缩过程中,不同孔径的UF膜对有机质截留效果差异不显著($P>0.05$)。由图3可知,4种UF膜对表征有机质含量的COD整体截留率为84%~87%,这与Waeger等^[22]对猪粪沼液UF膜浓缩的研究结果一致。由于鸡粪沼液的SS含量可达 $9.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,且其富含蛋白质、腐植酸等大分子可溶性有机物和胶体,因此沼液在浓缩过程中,膜孔迅速堵塞,在表面形成致密的污染层,形成新的截留界面^[23-24],阻碍有机质的跨膜扩散。因此,UF膜对COD的截留性能较高且受孔径大小的影响较小,这与岳彩德等^[25]的研究结果相符,50 nm和200 nm两种孔的UF膜对COD的去除率分别为36.2%和32.6%,无显著差异。在预设的浓缩倍数下,4种UF膜能够将沼液COD浓度由 $24\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高至 $82\sim 85\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,提升了2.42~2.54倍。



不同小写字母表示处理间差异显著($P<0.05$)。下同。
The different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P<0.05$). The same below.

图3 不同孔径的UF膜对沼液浓缩过程中COD富集的影响
Figure 3 Effects of membrane pore sizes on COD enrichment during UF concentration of biogas slurry

不同孔径的UF膜对COD的整体截留性能差异不显著($P>0.05$),但通过3D-EEM及其荧光区域积分可以识别有机组分在沼液浓缩过程中分布特征的不同^[26]。与原始沼液相比,4种UF膜的浓缩沼液在5个区域的荧光强度均明显增强(图4),说明其有效富集了芳香蛋白类(I)、色氨酸类蛋白物质(II)、富里酸类物质(III)、可溶性微生物代谢产物(IV)和腐植酸类物质(V)。分析透过液的荧光特征峰发现,随着孔径的降低,UF膜对这些有机组分的截留性能逐渐提高,

这与Harman等^[27]利用不同孔径UF膜去除饮用水中的天然有机物的结果相一致,即孔径越小的UF膜对有机物具有越高的截留性能。进一步分析5个荧光区域的积分,结果表明,各UF膜的沼液浓缩液和透过液中有机组分占比相似,但透过液中的富里酸类物质(III)和腐植酸类物质(V)占比明显高于浓缩液(图5)。这可能是因为富里酸类物质(III)和腐植酸类物质(V)中较小分子量的部分能够透过30~500 KD的UF膜,而大分子的芳香蛋白类(I)和可溶性微生物代谢产物(IV)能被有效截留^[28]。

为验证3D-EEM的定性分析结果,对沼液浓缩液和透过液的腐植酸及氨基酸进行定量分析(图6)。由于不同孔径UF膜可以截留沼液中90%以上的氨基酸,因此各浓缩液的氨基酸含量差异不显著($P>0.05$)(图6A),比原始沼液均提高3.5~4.0倍。由图6B可以看出,不同孔径的UF膜对腐植酸的截留率可达92%~94%,且差异不显著($P>0.05$)。这可能是因为腐植酸具有较强的疏水性^[29],且分子量分布区域广,一般为100 D~500 KD^[30-31]。因此,降低膜孔径理论上可以提高对小分子量腐植酸的截留率。Ma等^[29]在研究UF膜浓缩腐植酸的过程中,发现随着UF膜孔径由100 KD降低到50 KD,腐植酸的截留率进一步由85.1%提高到97.8%。然而,沼液成分复杂,在浓缩过程中极易造成较快的膜污染,因此4种UF膜对腐植酸的截留率差异不显著($P>0.05$)。Lowe等^[32]在研究对比5、10 KD和30 KD的UF膜对饮用水中腐植酸去除效率时也发现,3种膜均达到80%以上的去除率且差异不显著。尽管如此,仍有部分小分子量的腐植酸可以透过UF膜(6%~8%),这与透过液的荧光峰强度分析结果一致(图4)。浓缩试验结束时,各UF膜的沼液浓缩液中腐植酸含量提升至 $9.9\sim 10.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,浓缩倍数达3.16~3.96倍。

2.3 不同孔径UF膜对沼液中养分的浓缩效果

UF膜对TN的截留率较低(24%~27%),且随着膜孔径的缩小稍有增加(图7)。大量研究表明,由于厌氧发酵过程的氨化作用,沼液的TN主要是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,其占比可达60%~90%^[33]。由于 NH_4^+ 水合半径仅为0.133 nm^[34],远低于截留分子量为30~500 KD的UF膜孔径(7~200 nm),因此浓缩过程TN的截留效果较差。沼液浓缩过程中,UF膜孔径由500 KD降低至100 KD, TN的截留率由24%略微提高到27%,但进一步降低膜孔径造成了TN截留性能的略微下降。这与Zouboulis等^[35]研究对比100 KD和10 KD的UF膜对城

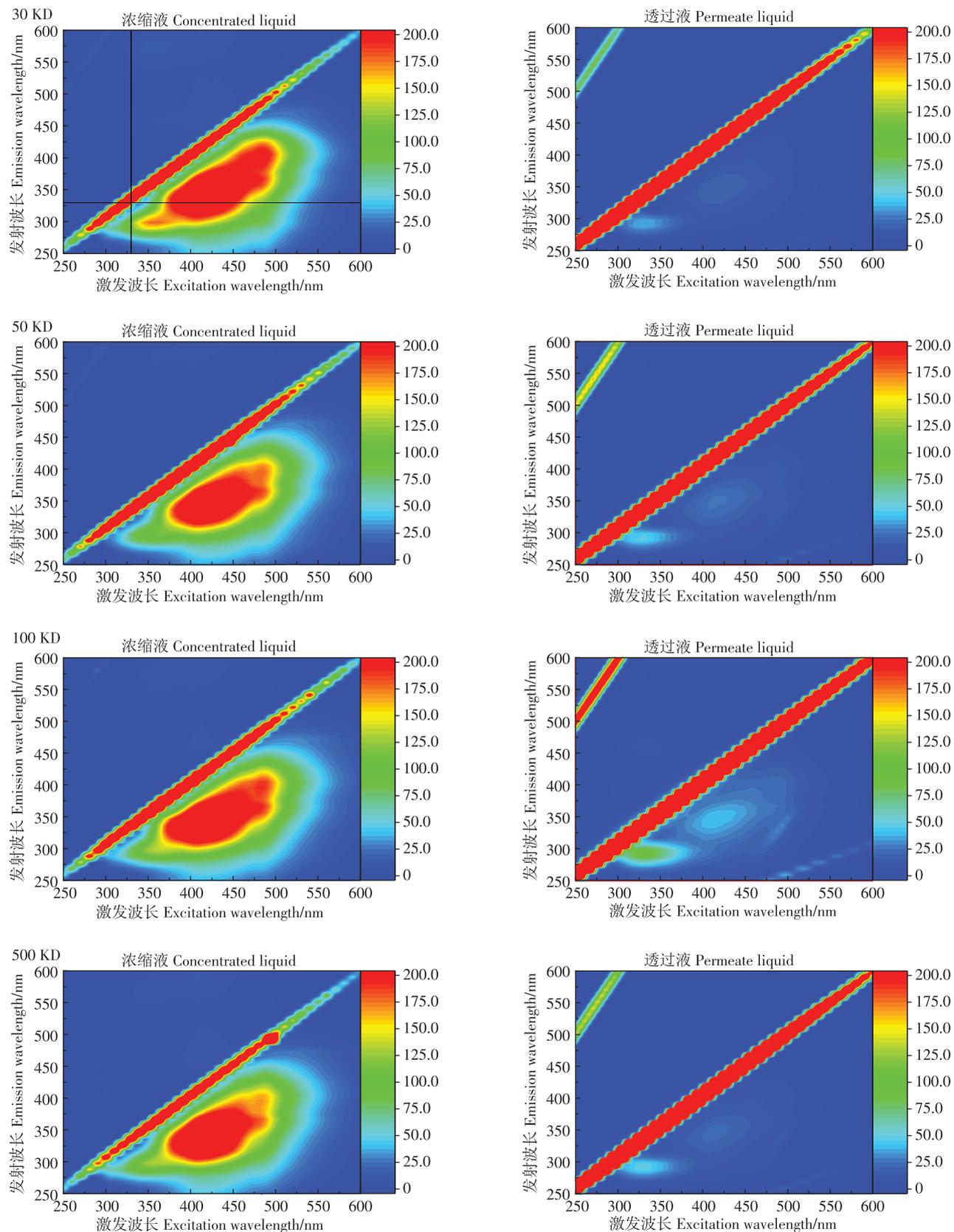


图4 基于3D-EEM分析的不同孔径UF膜对沼液浓缩过程有机组分分布的影响

Figure 4 Effects of membrane pore sizes on distribution of organic components during UF concentration of biogas slurry based on 3D-EEM analysis

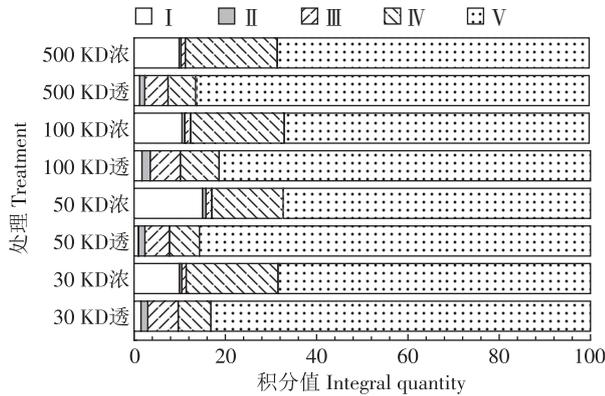


图5 不同孔径的UF膜对沼液浓缩过程中有机物3D-EEM区域积分的影响

Figure 5 Effects of membrane pore sizes on the integration of organic matter 3D-EEM regions during UF concentration of biogas slurry

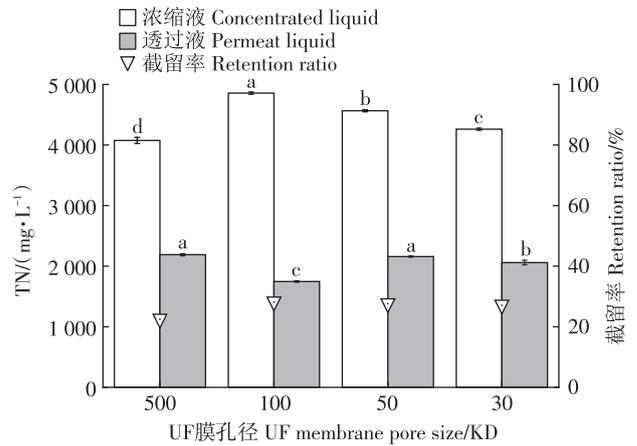


图7 不同孔径的UF膜对沼液浓缩过程TN富集的影响
Figure 7 Effects of membrane pore sizes on TN enrichment during UF concentration of biogas slurry

- 赖氨酸 Lys
- 苯丙氨酸 Phe
- 酪氨酸 Tyr
- 缬氨酸 Val
- 半胱氨酸 Cys
- 丙氨酸 Ala
- 甘氨酸 Gly
- 谷氨酸 Glu
- 丝氨酸 Ser
- 苏氨酸 Thr
- 天冬氨酸 Asn

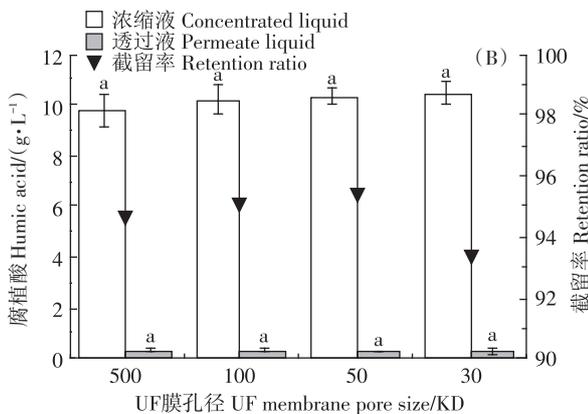
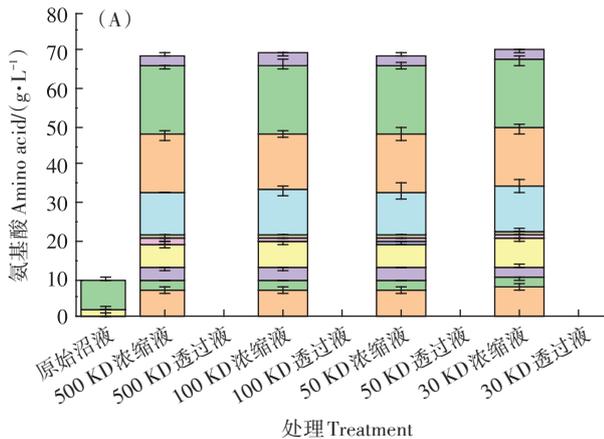


图6 不同孔径的UF膜对沼液浓缩过程中氨基酸(A)和腐植酸(B)富集的影响

Figure 6 Effects of membrane pore sizes on amino acid(A) enrichment and humic acid(B) enrichment during UF concentration of biogas slurry

市垃圾渗滤液中NH₄⁺-N的截留效果相一致,相较于100 KD,10 KD的UF膜对NH₄⁺-N的截留率略低2%。与其他孔径的膜相比,100 KD的UF膜在沼液浓缩过程中对TN的截留率整体较高,可能是由于其较大的初始通量,加速了膜污染的形成,从而提高了对NH₄⁺-N的截留。因此,沼液浓缩结束时,各浓缩液的TN浓度较初始值(3 026.5 mg · L⁻¹)仅提高了1.35~1.62倍,其中100 KD孔径的UF膜的浓缩效果最显著(P<0.05)。

随着膜孔径的降低,UF膜对TP的截留率逐渐提高(图8A),但不同孔径下的TP截留率均在60%~70%之间且差异不显著(P>0.05)。因为沼液中35%的TP存在于胶体、悬浮物、磷脂等中,而65%以溶解态磷和颗粒态磷形式存在^[36]。因此,与其他两种膜相比,500 KD和100 KD的UF膜对TP的截留率较低,这可归因于膜孔径较大,仅能有效截留沼液中胶体、悬浮物、磷脂和部分颗粒态磷,而对溶解态磷的截留效果较差。值得注意的是,沼液中溶解态磷主要以水合半径为0.339 nm的PO₄³⁻和0.228 nm的HPO₄²⁻为主^[37],其在浓缩过程中可与富集的Ca²⁺、Mg²⁺等离子形成沉淀,从而被间接截留^[38]。浓缩结束时,不同UF膜能将沼液的TP提升2.0~3.1倍。但沼液UF浓缩过程中,TK的浓缩效果并不显著(P>0.05)(图8B),这可能是由于K⁺较低的水合半径(0.3 nm)和较高的扩散系数^[39],导致了截留率较差(<10%)。

由于膜污染的快速形成与干扰,不同孔径的UF膜对可检测出的Ca、Mg、Fe和Zn 4种中微量元素的截留性能相似(P>0.05),其中整体对Ca的截留效果

最佳,可达95%以上(图9),较原始沼液提高了2.2~2.5倍。这可能是因为沼液中 Ca^{2+} 能够与 OH^- 、 PO_4^{3-} 等离子以及腐植酸等有机物结合,形成溶解度较低的沉淀物或络合物^[36],从而被UF膜截留。对比4种UF膜可以看出,500 KD膜的Ca截留率及其在浓缩液中的含量略高,这可能是由于较小孔径膜的滤饼层形成较快,对 Ca^{2+} 的吸附量较高^[24]。相比之下,各不同孔径UF膜对Mg、Fe和Zn的截留无明显差异,均低于20%,这主要是因为Mg(0.072 nm)、Fe(0.077 nm)和

Zn(0.082 nm)的水合半径较低,且多以溶解性离子状态存在,具有较强的扩散性能^[40]。值得注意的是,沼液中 Ca^{2+} 含量较高,其会与低含量的 Mg^{2+} 竞争,使 Mg^{2+} 难以被沉淀和络合^[41],一定程度上限制了沼液浓缩过程对Mg的截留。

不同孔径UF膜截留沼液中的总养分含量(N+ P_2O_5 + K_2O)随膜孔径的缩小而增加,500、100、50 KD和30 KD 4种不同孔径UF膜浓缩后浓缩液中总养分含量分别为10.84、11.92、12.90、14.00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,含量均高

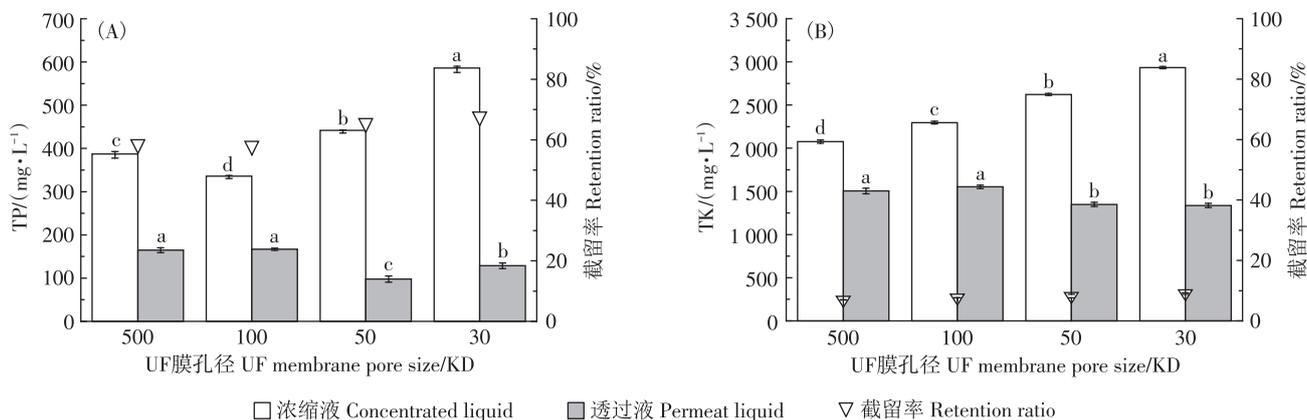


图8 不同孔径的UF膜对沼液浓缩过程TP富集和TK富集的影响

Figure 8 Effects of membrane pore sizes on TP enrichment and TK enrichment during UF concentration of biogas slurry

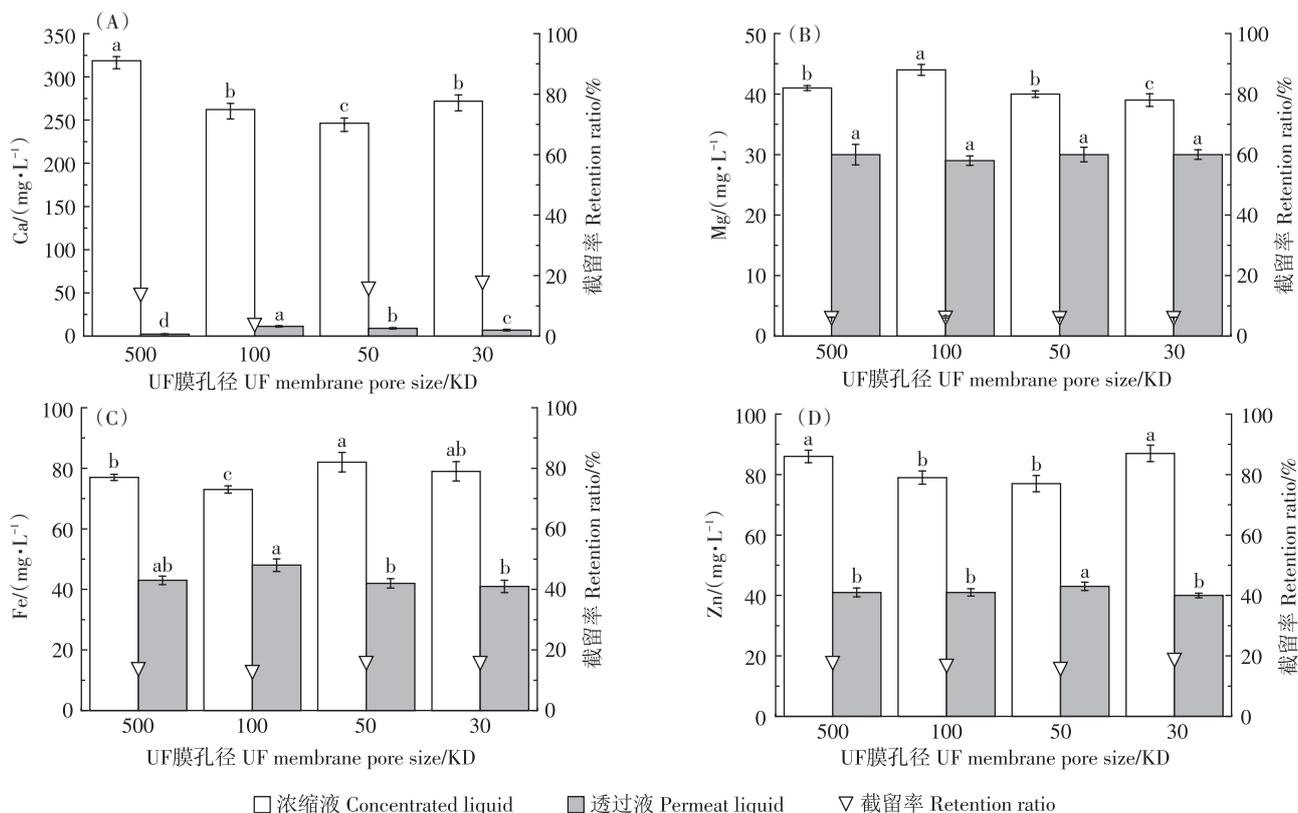


图9 不同孔径的UF膜对沼液浓缩过程中微量元素富集的影响

Figure 9 Effects of membrane pore sizes on medium trace element enrichment during UF concentration of biogas slurry

于《农用沼液》(GB/T 40750—2021)中对于浓缩肥料的要求($\geq 8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

2.4 不同孔径 UF 膜对沼液中风险污染物富集的影响

2.4.1 重金属富集特征

不同 UF 膜均能有效截留沼液中检出量较高的 As、Cr、Cu 和 Pb,特别是对 Cu 和 Pb 的截留率高达 100%(图 10)。这与肖华等^[10]研究 3 种不同孔径的 UF 膜对沼液重金属的截留结果一致。检测出的 4 种重金属中,UF 膜对 As 的截留率最低,且受膜孔径影响显著($P<0.05$)(图 10A)。与养分含量的结果不同,随着膜孔径由 500 KD 降低至 30 KD,UF 膜对 As 和 Cr 的截留率由 70% 提高到 80%。这可能是因为不同价态 As 和 Cr 的水合半径均较低($<0.1 \text{ nm}$),且易与沼液中的 PO_4^{3-} 在有机物表面产生竞争吸附,从而被释放扩散至透过液^[42],造成其截留率对孔径的响应。相比之下,不同 UF 膜能够全量截留 Cu 和 Pb,这可能是因为 DOM 组分与 Cu 和 Pb 的络合常数较大,容易通过架桥作用吸附到大分子有机物表面,随着有机物的截留而富集在 UF 膜浓缩液中^[43]。浓缩结束时,各浓缩液中的重金属浓度提高了 1.2~2.7 倍,整体浓度达 $35\sim 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中仅有 As 含量不满足《农用沼液》(GB/T

40750—2021)中 $\text{As}\leq 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Cr}\leq 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Pb}\leq 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的要求。

2.4.2 抗生素富集特征

UF 膜对沼液中抗生素的截留效果差异较大(10%~90%),截留率整体呈现四环素类 > 磺胺类 > 喹诺酮类(图 11),这主要是由于沼液中抗生素的浓度和性质的差异。已有研究表明,大多数抗生素的相对分子质量在 300~1200 D 范围内^[44],但是,由于沼液中含有的大量颗粒物、胶体及腐植酸类物质,均能为抗生素提供疏水性吸附位点,从而与抗生素分子络合^[45]。例如,磺酰胺与腐植酸类成分易形成共价键,而四环素类抗生素还可以通过构建氢键与其他有机物形成螯合物^[46]。因此,在沼液浓缩过程中,抗生素可随着 UF 膜对有机物的截留而被富集^[47]。此外,大多数的四环素类、磺胺类抗生素为两性化合物,是有效的电子受体,能够与沼液中提供的一OH、—O—和—NH₂等电子供体的芳香类物质,形成 π - π 共价键吸附^[48]。相比之下,不同孔径的 UF 膜对沼液中喹诺酮类抗生素的截留率较低,这主要归因于 UF 膜对分子量较小的痕量物质的截留率较低,而喹诺酮类抗生素具有较少的分子量和较少的含量($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),从而在

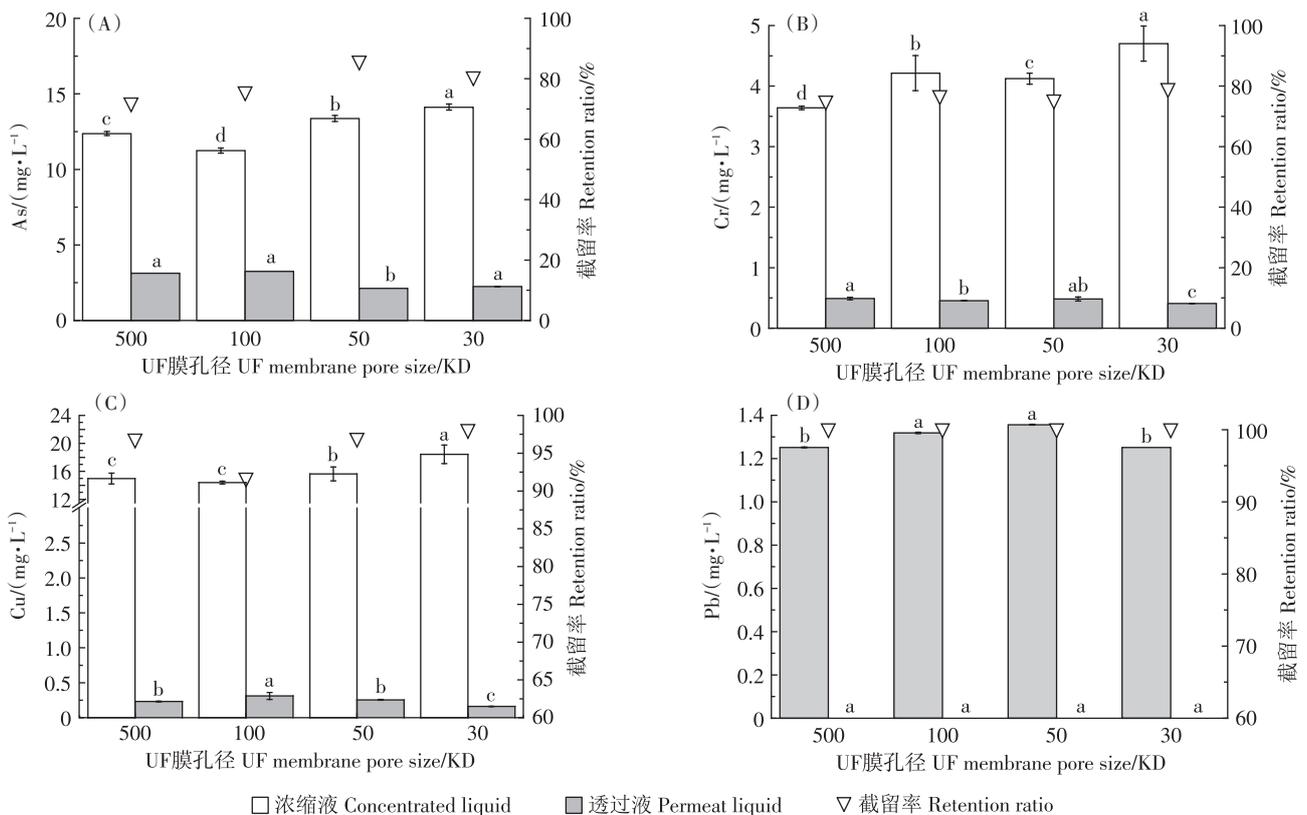


图 10 不同孔径的 UF 膜对沼液浓缩过程中重金属富集的影响

Figure 10 Effects of membrane pore sizes on heavy metal enrichment during UF concentration of biogas slurry

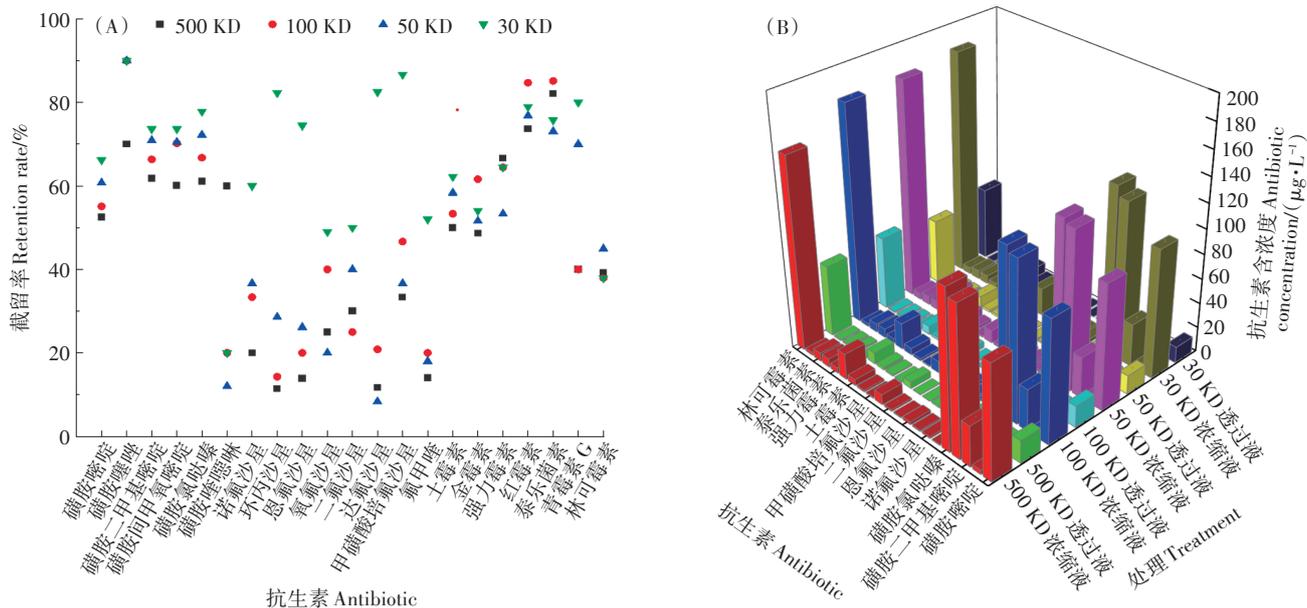


图11 不同孔径的UF膜对沼液浓缩过程中抗生素富集的影响

Figure 11 Effects of membrane pore sizes on antibiotic enrichment during UF concentration of biogas slurry

透过液中的累积不明显。

对比不同孔径的UF膜可知,随着UF膜孔径降低,抗生素的整体截留性能逐步提升。相较于其余3种较大孔径,30 KD的UF膜对抗生素的整体截留率提升了10%~70%。张启伟等^[49]在研究不同孔径UF膜对城市污水中抗生素去除效果时也发现,50 KD的UF膜对抗生素的去除率比100 KD的UF膜高5.5%。这些结果表明,沼液UF浓缩过程,即使膜表面滤饼层快速形成,抗生素作为有机类痕量有机污染物仍能通过浓差极化作用,透过有机污染层,而使其截留率直接受膜孔径的影响。整体而言,在设定的5倍浓缩试验结束后,沼液的抗生素含量提升了2~4倍,但仍低于《商品有机肥中兽用抗生素残留控制技术规范》(T/ZNZ 037—2020)(磺胺类 $\leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,四环素类 $\leq 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

3 结论

(1)不同孔径UF膜浓缩过程水通量均呈现快速下降-平稳-再下降的三段式现象,整体降低了38%~49%,低孔径膜水通量下降更为明显,其中100 KD膜通量最稳定。

(2)不同孔径UF膜对沼液中关键养分的截留效果整体相差不显著。其中,UF膜能截留90%以上的腐植酸和全量的氨基酸,带动表征有机质的COD截留率超过80%。

(3)尽管UF膜对TP的截留率随膜孔径缩小而增

加,但4种孔径的UF膜对 NH_4^+ 、 K^+ 等无机盐离子的截留性能整体较差,造成TN和TK的截留率分别仅为59%~69%和9%~10%。不同孔径的UF膜对Ca、Mg、Fe和Zn 4种中微量元素的截留性能相似,整体对Ca的截留效果最佳,可达95%以上,且总养分含量满足《农用沼液》(GB/T 40750—2021)对浓缩肥料的要求。

(4)不同孔径的UF膜均能有效截留沼液中检出量较高的As、Cr、Cu和Pb,特别是对Cu和Pb的截留率高达100%,但对As的截留率略低(70%~80%),且受膜孔径影响较为明显。不同UF膜对抗生素的截留率差异较大(10%~90%),但整体为四环素类>磺胺类>喹诺酮类,且随着膜孔径降低,截留率逐步提升。

(5)综合稳定水通量、养分截留和风险污染物富集,对比4种不同孔径的UF膜,确定适用于沼液浓缩的UF膜孔径为100 KD。

参考文献:

- [1] 王伟,周珺楠,汤逸帆,等.沼液秸秆联用对滨海围垦田土壤重金属迁移及形态变化的影响[J].环境科学,2021,42(4):1979-1988. WANG W, ZHOU J N, TANG Y F, et al. Effects combined application of biogas slurry and straw on migration and fractions of soil heavy metals in rice-wheat rotation system in coastal reclamation areas[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(4): 1979-1988.
- [2] 曹易繁,彭先进.沼液施用对青贮小麦产量品质和土壤养分的影响[J].农业与技术,2022,42(10):90-93. CAO Y F, PENG X J. Effects of biogas slurry application on yield and quality of silage wheat and soil nutrients[J]. *Agriculture and Technology*, 2022, 42(10): 90-93.

- [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. XIAO H, XU X, ZHOU X, et al. Application of membrane technology for volume reduction of biogas slurry[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(14): 226-236.
- [4] 朱铭, 池勇志, 陈富强, 等. 高盐工业废水资源化利用领域电渗析技术的研究进展[J]. 工业水处理, 2022, 42(1): 21-28. ZHU M, CHI Y Z, CHEN F Q, et al. Research progress of electro dialysis technology in the field of resource utilization of high salt industrial wastewater[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(1): 21-28.
- [5] 宋成芳, 单胜道, 张妙仙, 等. 畜禽养殖废弃物沼液的膜过滤浓缩试验研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(3): 84-86. SONG C F, SHAN S D, ZHANG M X, et al. Study on concentration of biogas slurry from livestock and poultry wastes using membrane technology[J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27(3): 84-86.
- [6] 赵长伟, 唐文晶, 贾文娟, 等. 纳滤去除水中新兴污染物的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(1): 144-151. ZHAO C W, TANG W J, JIA W J, et al. Applied research progress of nanofiltration membrane technology for removing the emerging pollutants in water[J]. *Membrane Science and Technology*, 2021, 41(1): 144-151.
- [7] 孙福强, 崔英德, 刘永, 等. 膜分离技术及其应用研究进展[J]. 化工科技, 2002(4): 58-63. SUN F Q, CUI Y D, LIU Y, et al. The progress in the study and application of membrane-separation[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2002(4): 58-63.
- [8] 王建龙. 废水中药品及个人护理用品(PPCPs)的去除技术研究进展[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2020, 43(2): 143-172. WANG J L. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review[J]. *Journal of Sichuan Normal University(Natural Science Edition)*, 2020, 43(2): 143-172.
- [9] 徐超, 洪海波, 金江. 高效空气净化陶瓷材料表面修饰的对比[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(9): 54-58. XU C, HONG H B, JIN J. Research on the comparison of efficient air purifier ceramic material surface modification[J]. *China Ceramics*, 2014, 50(9): 54-58.
- [10] 肖华, 徐杏, 周昕, 等. 陶瓷膜预处理猪场沼液的工艺参数及效果研究[J]. 农业工程学报, 2020, 36(20): 42-48. XIAO H, XU X, ZHOU X, et al. Technological parameters and effect of pretreatment of pig biogas slurry with ceramic membrane[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(20): 42-48.
- [11] 周文兵, 靳渝鄂, 肖乃东. 沼液无害化处理和资源化利用研究进展及发展建议[J]. 农业工程学报, 2018, 34(增刊): 115-122. ZHOU W B, JIN Y E, XIAO N D. Study progress and development suggestions on harmless treatment and resource utilization of biogas slurry[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(Suppl): 115-122.
- [12] 王霜, 邓良伟, 王兰, 等. 猪场粪污中重金属和抗生素的研究现状[J]. 中国沼气, 2016, 34(4): 25-33. WANG S, DENG L W, WANG L, et al. The heavy metals and antibiotics in swine manure: a review[J]. *China Biogas*, 2016, 34(4): 25-33.
- [13] 王惠惠, 王淑平. 畜禽排泄物中抗生素残留与控制技术研究进展[J]. 土壤通报, 2011, 42(1): 250-256. WANG H H, WANG S P. Residue antibiotic in livestock and poultry excretion and related control technologies: a review[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(1): 250-256.
- [14] 王瑞, 魏源送. 畜禽粪便中残留四环素类抗生素和重金属的污染特征及其控制[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(9): 1705-1719. WANG R, WEI Y S. Pollution and control of tetracyclines and heavy metals residues in animal manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(9): 1705-1719.
- [15] 丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 等. 养猪废水和污泥中11种兽用抗生素的同时分析技术及其在生物降解过程的应用[J]. 环境科学, 2015, 36(10): 3918-3925. DING J L, LIU R, ZHENG W, et al. Method for simultaneous determination of 11 veterinary antibiotics in piggery wastewater and sludge and its application in biological treatment[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(10): 3918-3925.
- [16] GUO W, NGO H, LI J. A mini-review on membrane fouling[J]. *Biore-source Technology*, 2012, 122: 27-34.
- [17] AL-AMOUDI A, LOVITT R W. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 303(1/2): 4-28.
- [18] 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策略[J]. 化学进展, 2021, 32(12): 1895-1907. DENG L Y, LI S L, QIN Y W, et al. Structure tailoring and surface modification of antifouling thin-film composite polyamide membrane[J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 32(12): 1895-1907.
- [19] 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 H G, WANG D Y. 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.
- [20] YUE C, DONG H, CHEN Y, et al. Direct purification of digestate using ultrafiltration membranes: influence of pore size on filtration behavior and fouling characteristics[J]. *Membranes*, 2021, 11: 179.
- [21] 曾凯亮, 汪朝晖, 崔朝亮, 等. 超滤膜在处理农药废水过程中的膜污染行为分析[J]. 膜科学与技术, 2018, 38(2): 98-105. ZENG K L, WANG Z H, CUI Z L, et al. Membrane fouling during the ultrafiltration process for pesticide wastewater treatment[J]. *Membrane Science and Technology*, 2018, 38(2): 98-105.
- [22] WAEGER F, DELHAYE T, FUCHS W. The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 73(2): 271-278.
- [23] KONIECZNY K, KWIECINSKA A, GWOREK B. The recovery of water from slurry produced in high density livestock farming with the use of membrane processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80(3): 490-498.
- [24] 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. MENG X R, CHEN J Z, YANG S, et al. Molecular dynamics simulation of membrane fouling by typical pollutants in secondary effluent[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(2): 397-408.
- [25] 岳彩德, 董红敏, 张万钦, 等. 陶瓷膜净化猪场沼液的效果试验[J]. 农业工程学报, 2018, 34(5): 212-218. YUE C D, DONG H M, ZHANG W Q, et al. Experiment on purified effect of ceramic membrane for digested slurry[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(5): 212-218.
- [26] 隋志勇, 郅二铨, 姚杰, 等. 三维荧光光谱区域积分法解析辽河七星湿地水体DOM组成及来源[J]. 环境工程技术学报, 2015, 5(2): 114-120. SUI Z N, ZHI E Q, YAO J, et al. Characterization of DOM

- composition and origin using three-dimensional fluorescence spectroscopy coupled with region integration method in Qixing Wetland[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2015, 5(2):114-120.
- [27] HARMAN B I, KOSEOGLU H, YIGIT N O, et al. The removal of disinfection by-product precursors from water with ceramic membranes [J]. *Water Science and Technology*, 2010, 62(3):547-555.
- [28] 黄健,孙威威,黄智,等. 焚烧发电垃圾渗滤液处理过程中DOM的荧光光谱分析[J]. 安徽建筑大学学报, 2019, 27(6):76-80. HUANG J, SUN W W, HUANG Z, et al. Analysis on fluorescence spectra of dissolved organic matter during the treatment of landfill leachate[J]. *Journal of Anhui Jianzhu University*, 2019, 27(6):76-80.
- [29] MA B, DING Y, LI W, et al. Ultrafiltration membrane fouling induced by humic acid with typical inorganic salts[J]. *Chemosphere*, 2018, 197:793-802.
- [30] 张晋鸣,吴琼,李石雷,等. 金属离子对不同分子量生成三卤甲烷的影响[J]. 广州化学, 2016, 41(5):28-32. ZHANG J M, WU Q, LI S L, et al. Effects of metal ions on the formation of trihalomethanes in different fractions of humic acid[J]. *Guangzhou Chemistry*, 2016, 41(5):28-32.
- [31] 周丽平,袁亮,赵秉强,等. 腐植酸的组成结构及其对作物根系调控的研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2022, 28(2):334-343. ZHOU L P, YUAN L, ZHAO B Q, et al. Advances in humic acid structures and their regulatory role in maize roots[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2022, 28(2):334-343.
- [32] LOWE J, HOSSAIN M M. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water[J]. *Desalination*, 2008, 218(1/2/3):343-354.
- [33] 倪中应,章明奎. 沼液中氮磷钾化学形态组成及其生物有效性评价[J]. 土壤通报, 2017, 48(5):1114-1118. NI Z Y, ZHANG M K. Chemical compositions of nitrogen, phosphorus, and potassium in biogas slurry and their bio-availability[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2017, 48(5):1114-1118.
- [34] 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. HE F Y, XIANG W Y, CHEN S Q, et al. Selective separation of cations of different valence during electrodialysis of electrolytic manganese wastewater[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(3):1202-1208.
- [35] ZOUBOULIS A I, PETALA M D. Performance of VSEP vibratory membrane filtration system during the treatment of landfill leachates [J]. *Desalination*, 2008, 222(1):165-175.
- [36] 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. LI G, CHEN Y C, JIAN W J, et al. Effect of ozone oxidation on phosphorus speciation transformation in dairy biogas slurry[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(2):451-457.
- [37] 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.
- [38] TANGUY G, SIDDIQUE F, BEAUCHER E, et al. Calcium phosphate precipitation during concentration by vacuum evaporation of milk ultrafiltrate and microfiltrate[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 69:554-562.
- [39] 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.
- [40] 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 J, LIU W, WANG X, et al. Research on biogas slurry concentration by ultrafiltration membrane[J]. *Applied Energy Technology*, 2016(8):49-53.
- [41] WANG J, TANG X, LIANG H, et al. Efficient recovery of divalent metals from nanofiltration concentrate based on a hybrid process coupling single-cation electrolysis (SCE) with ultrafiltration (UF) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 602:117953.
- [42] 王小玲,马杰,顾明华,等. 砷和磷在不同污染类型土壤中的竞争吸附动力学[J]. 生态环境学报, 2015, 24(4):694-699. WANG X L, MA J, GU M H, et al. Competitive adsorption kinetics of arsenic and phosphorus in different kinds of contaminated soils[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, 24(4):694-699.
- [43] 王明玉,李业东,袁超,等. 有机物料改性处理对酸化黑土中铜的钝化效果[J]. 吉林农业大学学报, 2019, 41(3):336-341. WANG M Y, LI Y D, YUAN C, et al. Passivation effect of organic material modification treatment on Cu in acidified black soil[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2019, 41(3):336-341.
- [44] 王美莲,朱学武,丁怀宇,等. 操作条件对超滤-纳滤组合工艺去除抗生素磺胺二甲基嘧啶影响研究[J]. 给水排水, 2017, 53(增刊1):23-27. WANG M L, ZHU X W, DING H Y, et al. Study on the effect of operating conditions on the removal of antibiotic sulfamethazine by ultrafiltration-nanofiltration combined process[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 53(Suppl1):23-27.
- [45] LI S Z, LI X Y, CUI Z F, et al. Application of ultrafiltration to improve the extraction of antibiotics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 34(1/2/3):115-123.
- [46] NURK L, KNOERZER S, JACOBI H F, et al. Elimination of sulfonamides and tetracyclines during anaerobic fermentation: a "Cheshire Cat" phenomenon[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2019, 13:100157.
- [47] 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 F B, ZHAN Y H, YUE C D, 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.
- [48] 王宇航,俞伟,赵思钰,等. 改性生物炭对水环境中抗生素类药物的吸附研究进展[J]. 环境工程, 2021, 39(12):91-99. WANG Y H, YU W, ZHAO S Y, et al. Adsorption of antibiotic drugs in water environment by modified biochar a review[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(12):91-99.
- [49] 张启伟,孙丽华,吕静静,等. 不同材质及不同截留分子量超滤膜对二级出水中污染物的去除研究[J]. 工业安全与环保, 2018, 44(9):13-19. ZHANG Q W, SUN L H, LÜ J J, et al. Study on removal mechanism of pollutants in two stage effluent with different materials and different molecular weight ultrafiltration membranes[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2018, 44(9):13-19.