

初始 pH 值对正渗透浓缩城市污水和回收磷的影响

王美玲,王 策,李咏梅* (同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要: 为实现从城市污水中回收磷和水资源并同时减少后续处理反应器容积的目的,采用正渗透膜对城市污水进行浓缩,并探究城市污水的初始 pH 值对浓缩效果和磷回收的影响。首先采用合成城市污水进行正渗透浓缩试验,当提高原料液(FS)的初始 pH 值至 9.5 时,FS 体积浓缩接近初始体积的 1/10 后,膜上及垫网上吸附磷含量约为其初始总量的 44%,有利于磷的回收。当采用实际城市污水作为 FS 时,在初始 pH 值为 9.5 条件下进行浓缩后,污染膜面存在松散团聚的圆球颗粒,使得该条件下膜面污染物更易被洗脱,膜清洗后水通量高于不调节 pH 值条件下的水通量。膜原位超声清洗后,浓缩污水变为悬浊液,经静置沉降后收集沉淀物,其主要成分为 CaCO₃、鸟粪石和磷酸镁类物质。当初 pH 值为 9.5 时浓缩所得沉淀物中的 CaCO₃ 和鸟粪石含量更高。调节城市污水初始 pH 值至 9.5 左右,对其进行三轮 42h 的连续运行浓缩后,污水的体积浓缩倍数约为 8 倍,磷回收率可达到 63.9%。浓缩结束后,对膜先后进行原位超声清洗和碱洗加酸洗的化学清洗,清洗后膜通量约为初始通量的 78%。浓缩后污水的 pH 值在 8.5~9.1 之间,且 COD/TN 值明显提高(从 3.6 至 11.5),有利于后续的生物脱氮除磷。

关键词: 正渗透; 城市污水; pH 值; 磷回收; 膜污染

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2021)02-0660-09

Effects of the initial pH on the process of forward osmosis for concentration of municipal sewage and phosphorus recovery.

WANG Mei-ling, WANG Ce, LI Yong-mei* (State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China). *China Environmental Science*, 2021,41(2): 660~668

Abstract: In order to recover phosphorus and water resources from municipal sewage and reduce the reactor volume for subsequent treatment, forward osmosis membrane was used to concentrate municipal sewage. The effect of different initial pH on municipal sewage concentration and phosphorus recovery was explored. When forward osmosis concentration test was carried out with synthetic sewage, as the initial pH of feed solution (FS) was raised to 9.5 and the volume of FS was concentrated to 1/10 of the initial, the adsorbed phosphorus on the membrane and the spacer was about 44% of the initial total, which was conducive to phosphorus recovery. When FS was real municipal sewage and the initial pH of it was 9.5, there were agglomerated spherical particles on the fouled membrane surface, making the membrane surface pollutants more easily cleaned under this condition, and the water flux of membrane after cleaning was higher than that under the unadjusted pH conditions. After in-situ ultrasonic cleaning, the concentrated sewage became a suspension solution. The main components of the collected precipitate were CaCO₃, struvite and magnesium phosphate. When initial pH was 9.5, the contents of CaCO₃ and struvite in the resulting precipitate was higher than that under the other operating conditions. After adjusting the initial pH of the municipal sewage to 9.5 and concentrating it for three consecutive runs of 42 hours, the volume of the sewage was concentrated to about 8 times of the original volume, and the phosphorus recovery reached 63.9%. After the concentration is completed, the membrane was firstly subjected to in-situ ultrasonic cleaning, and then to chemical cleaning with alkali washing and acid washing. After cleaning, the water flux was about 78% of the initial membrane flux; the pH of the concentrated sewage was between 8.5~9.1; the COD / TN value was significantly increased from 3.6 to 11.5, which was conducive to the subsequent nitrogen and phosphorus removal process.

Key words: forward osmosis; municipal sewage; pH; phosphorus recovery; membrane fouling

正渗透(Forward osmosis, FO)技术作为一项具备资源回收潜力的膜过滤技术,在处理废水时具有独特优势,相比于其他膜处理技术具有低能耗、低污染倾向的显著优点^[1-5]。目前正渗透主要应用于水资源回收方面^[6-9],除此之外,已有一些研究采用正渗透技术成功回收了含磷废水中的磷。Qiu 等^[10]采用三醋酸纤维膜 MF-FOMBR (Microfiltration-Forward Osmosis Membrane Bio-Reactor)的模式,直接对市政

污水进行磷回收,利用海水作为汲取液,成功生成了无定形磷酸钙,在 98d 内磷的总回收率为 71.7%。Xie 等^[11]采用 MgCl₂ 作为汲取液溶质,通过 FO-MD (Forward Osmosis-Membrane Distillation)装置同时从消化污泥浓缩液中回收磷和水资源,并成功生成

收稿日期: 2020-07-13

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(22120190202)

* 责任作者, 教授, liyongmei@tongji.edu.cn

鸟粪石结晶. Volpin 等^[12]采用商业混合肥料作为汲取液溶质,正渗透浓缩人类尿液至原体积的 50%,在不外加 Mg^{2+} 的条件下,实现了 93% 的磷回收,并生成鸟粪石.

pH 值对于难溶磷酸盐的生成有很大的影响,从而对磷资源的回收至关重要.许多研究表明,当 pH 值为 8.5~9.5 时,形成的鸟粪石纯度最高,反应速率最大^[13-14].当 pH 值增大时, Ca^{2+} 的活度不断降低,但 PO_4^{3-} 的活度不断增强,溶液的 pH 值影响溶液的过饱和度,从而会影响磷酸钙沉淀反应的进行^[15].

Volpin 等^[12]研究了尿液的 pH 值(6~7.5)对于正渗透膜结垢的影响,得出当尿液的 pH 值在 6.5 以下时可有效避免结垢现象发生.Xie 等^[11]研究发现消化液 pH 值(9.5~8.2)在浓缩过程中的 2h 内不断降低,鸟粪石的生成只发生在初始的 2min 内.目前的研究多关注于正渗透浓缩过程中原料液(FS)的 pH 值分别对磷回收、膜污染的影响,对两者的综合影响探究较少.此外,FS 的种类不同,其 pH 值的影响也不同.

为了探究 FS 初始 pH 值在正渗透浓缩城市污水过程中对膜污染和磷回收的综合影响,本研究先对合成城市污水在一定 pH 区间(8.0~9.5)进行浓缩以得出最佳 pH 值条件,后续对实际污水进行了验证试验和三轮连续浓缩试验,观察试验过程中的磷转化率、膜清洗效果等,以期为城市污水采用正渗透浓缩进行磷回收的应用提供依据.

1 材料与方 法

1.1 正渗透膜

本试验所用正渗透膜是由博通分离膜技术(北

京)有限公司提供的聚酰胺薄层复合膜(Polyamide thin-film composite, PA-TFC).PA-TFC 膜使用常规 TFC 膜制备所用的界面聚合法制备,具有 3 层结构,分别为聚酰胺薄膜层(活性层),具有指状孔的聚醚砜支撑层和无纺布层.其活性层与去离子水的接触角为 $(41.27 \pm 0.25)^\circ$,在 pH 值为 7 时的活性层表面的 zeta 电位为 $(-51.1 \pm 0.67)mV$.

1.2 原料液与汲取液

试验主要分为配水试验和实际污水试验两大部分:配水试验中,原料液(FS)为合成城市污水,模拟城市污水的组分及含量详见表 1 所示,为了促进鸟粪石的生成,汲取液(DS)选用的溶质为 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (AR,98%),试验浓度为 1mol/L;实际污水试验中,FS 为上海某污水处理厂的沉砂池出水(具体水质指标见表 2),DS 与配水试验相同.在配水试验和污水试验中,FS 与 DS 的初始体积分别为 3L 和 1L.

表 1 合成城市污水配水组分及浓度

Table 1 Composition and concentration of the synthetic sewage

项目	配制试剂	试剂浓度 (mg/L)	理论值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
COD	无水乙酸钠	100		81.9±5.98
	葡萄糖	3	150	
	鱼粉蛋白脲	100		
$PO_4^{3-}-P$	磷酸二氢钾	21	4.8	3.94±0.44
TN	氯化铵	110	50	55.3±1.96
	鱼粉蛋白脲	-		
Ca	氯化钙	105	38	27.2±1.58
Mg	七水合硫酸镁	154	15	11.9±0.55
K	氯化钾	25	15	13.3±0.71
HCO_3^-	碳酸氢钠	395	395	403.2±2.37

注:鱼粉蛋白脲添加总量为 100mg/L,可提供大部分 COD 和部分 TN.

表 2 污水处理厂实际污水主要水质指标浓度

Table 2 Water quality of the real sewage taken from a sewage treatment plant

指标	NH_4^+-N	TN	$PO_4^{3-}-P$	COD	TOC	Ca^{2+}	Mg^{2+}
浓度范围(mg/L)	14.9~18.1	23.5~25.5	2.1~2.4	80~96	20.6~24.1	39.4~40.7	11.6~12.1
平均值(mg/L)	16.2±1.3	24.2±0.9	2.2±0.13	87.7±8.0	21.6±1.7	40.0±0.7	11.8±0.3

1.3 试验装置和运行条件

采用实验室规模的错流正渗透系统进行试验.试验装置见图 1.采用平板膜组件,膜片的有效尺寸为 $190mm \times 100mm$,有效膜面积约为 $190cm^2$,膜两侧放置菱形塑料垫网以使膜面两侧布水均匀.试验以膜活性层面向原料液(AL-FS)的模式运行,FS 与 DS

分别用两台变速齿轮泵(WT3000-1FB,兰格,中国)循环至膜两侧,两侧流速都为 $0.8L/min$,即错流速率为 $4.44cm/s$.两个控温装置(DC0506,舜宇恒平,中国)用于控制 FS 和 DS 的温度,保持两侧温度都为 $(25 \pm 2)^\circ C$.FS 侧与 DS 侧采用恒定转速进行搅拌.采用天平(NBL22001e,亚当,英国)实时称量 FS 侧的质

量,每 2min 记录一次质量,并将数据传输至电脑记录保存。

配水试验在 FS 侧体积下降至原体积的 1/10 左右(250~350mL)时结束。

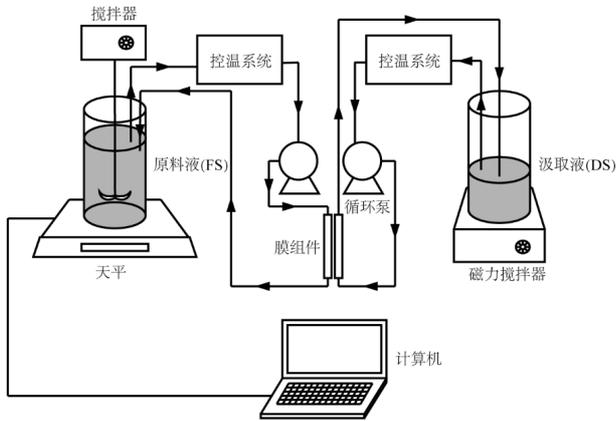


图 1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the FO test system

1.4 试验运行方案

1.4.1 配水试验 配水试验主要探究 FS 初始 pH 值对浓缩效果及膜污染的影响,为促进生活污水浓缩过程中如鸟粪石等难溶磷酸盐的形成,设置了 4 个 FS 的初始 pH 值进行对比,分别为 8.0、8.5、9.0、9.5,DS 为 1mol/L 的 $MgCl_2$ 溶液。

1.4.2 污水实验中膜清洗方案的确定 为了保障清洗效果,节约清洗能耗,污水试验中的超声清洗条件为超声时间 15min,错流速率与运行时的错流速率保持一致,为 0.8L/min(4.44cm/s)。为了便于后续的磷回收过程,清洗时不采用去离子水清洗,直接采用浓缩时的溶液进行超声清洗。

实际运行过程中,随着膜片使用时间的延长,膜污染愈来愈严重,仅使用物理清洗并不能很好地恢复膜的性能。因此在连续运行的试验过程中,结束运行后需采用化学清洗以恢复膜通量。膜面污染物主要为钙镁化合物和一些有机物,因此适合用酸碱清洗的方式进行清洗。酸碱清洗的具体操作如下:

在两侧流量为 0.8L/min 的条件下,先采用浓度约 0.01mol/L NaOH (pH=11±0.2)在 30~40℃温度下对膜两侧进行错流冲洗 30min,随后用常温的去离子水清洗 30~40min,以洗去膜面的碱液;再采用浓度约 0.01mol/L HCl (pH=2±0.2)在 30~40℃温度下对膜两侧进行错流冲洗 30min,随后用常温的去离子水清洗

30~40min,以洗去膜面的酸液。

1.5 分析方法

1.5.1 水质指标分析 常规水质指标测定均按照《水和废水分析监测方法(第四版)》^[16]操作。pH 值的测定采用数码扫描 6010pH 计(任式,美国),电导率和温度的测定采用电导率仪(主机 3020M,电极 3020P,Jenco,美国),TOC、TN 采用总有机碳分析仪(TOC-V_{CPH},岛津,日本)分析, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子采用电感耦合等离子吸收光谱仪(ICP-Agilent720ES,安捷伦,美国)检测。 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 采用滴定法按照《中华人民共和国地质矿产行业标准—地下水水质检验方法》(DZ/T0064.49-93)测定。

1.5.2 膜污染表征 PA-TFC 膜及试验结束后的污染膜表面的官能团采用衰减全反射模式下的傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR,Nicolet 5700,热电,美国)测定;污染膜表面形貌和污染物元素半定量分析使用配备有 X 射线能量散射谱分析仪(EDX)的场发射扫描电镜(JSM-7800F,JEOL,日本)检测。

1.5.3 膜面及垫网的污染物获取与含量测定 试验结束后,从污染膜中部剪取约 15cm² 的膜片,剪碎至 50mL 离心管中,加入 15mL 去离子水,超声 30min 后,在 10000r/min 离心 30min。取上清液测试其中的 $PO_4^{3-}-P$ 的含量。从膜组件中取下垫网,置于 200ml 的去离子水中超声 15min,取超声后的浊液测定 $PO_4^{3-}-P$ 的含量。

1.6 计算方法

试验水通量:

$$J_w = \frac{\Delta W}{\rho \cdot A_m \cdot \Delta t} \quad (1)$$

式中: J_w 为正渗透膜的试验水通量, L/(m²·h); ΔW 为等间隔时间内原料液侧质量的减少量,g; ρ 为溶液的密度,g/cm³; A_m 为有效膜面积,m²; Δt 为过滤过程的时间间隔,h。

截留率:测量试验开始前和结束后原料液与汲取液中的污染物浓度,通过(2)、(3)分别计算基于原料液侧污染物剩余量的截留率和基于汲取液污染物透过量的截留率。

$$R_{FS} = \frac{c_{Ft} \cdot v_{Ft}}{c_{F0} \cdot v_{F0}} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_{DS} = \frac{c_{F0} \cdot v_{F0} - (c_{Dt} \cdot v_{Dt} - c_{D0} \cdot v_{D0})}{c_{F0} \cdot v_{F0}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: R_{FS} 为基于原料液侧污染物剩余量的截留率,%; c_{Ft} 、 c_{F0} 分别是试验结束与试验开始时原料液中的污染物浓度, mg/L; c_{Dt} 、 c_{D0} 分别是试验结束与试验开始时汲取液中的污染物浓度, mg/L; v_{Ft} 、 v_{F0} 分别是试验结束与试验开始时原料液的体积, L; v_{Dt} 、 v_{D0} 分别是试验结束与试验开始时原料液的体积, L.

PO_4^{3-} -P 的衡算方程: 根据浓缩前后物质守恒, 正渗透浓缩后各部分 PO_4^{3-} -P 占比关系如(4)所示.

$$R_{FS} + R_{DS} + R_{membrane} + R_{spacer} + R_{unrecovered} = 100\% \quad (4)$$

式中: R_{FS} 、 R_{DS} 的含义与计算式同(2)、(3); $R_{membrane}$ 为浓缩后计算所得膜上 PO_4^{3-} -P 占初始总量的百分比,%; R_{spacer} 为浓缩后计算所得垫网上 PO_4^{3-} -P 占初始总量的百分比,%; $R_{unrecovered}$ 为浓缩后未能通过回收测试的 PO_4^{3-} -P 占初始总量的百分比,%.

其中, $R_{membrane}$ 、 R_{spacer} 的计算公式分别如(5)(6)所示:

$$R_{membrane} = \frac{c \cdot v \cdot A_m}{a \cdot c_{F0} \cdot v_{F0}} \quad (5)$$

式中: a 为从污染膜上剪下用来进行污染物浓度测定的污染膜面积, m^2 ; v 、 c 分别是剪下污染膜上污染物溶解的水溶液的体积, L, 和其中的 PO_4^{3-} -P 浓度, mg/L.

$$R_{spacer} = \frac{c' \cdot v'}{c_{F0} \cdot v_{F0}} \quad (6)$$

式中: v' 、 c' 分别是垫网上污染物溶解的水溶液的体积, L, 和其中的 PO_4^{3-} -P 浓度, mg/L.

2 结果与讨论

2.1 FS 的初始 pH 对水通量及磷回收的影响

图 2 为 FS 在不同初始 pH 值的运行条件下, 水通量随时间的变化, 试验过程中 DS 侧的初始浓度一致. 当 FS 的初始 pH 值为 8.08 和 8.56 时, 水通量变化基本一致, 说明 FS 的 pH 值在 8~8.5 之间变化时, 对浓缩并无显著影响. 值得注意的是, 当 FS 的初始 pH 值为 9.52 时, 其运行前两小时水通量下降迅速, 运行 11 小时后的水通量下降趋势最缓. 测量 PA-TFC 的 zeta 电位后发现, 当膜处在 pH 值为 8~9.5 的环境中时, 膜的 zeta 电位变化不大. 这就说明这样的水通量变化不是因为膜性能的改变所引起的. 因此在浓缩的前两个小时, 水通量的迅速下降可能是因为较高的水通量条件下, 膜表面附近的离子浓度较高, 同时

较高的 pH 值使得 HCO_3^- 水解成 CO_3^{2-} , 促进了促进 $CaCO_3$ 生成, 并促进鸟粪石的形成^[12], 从而生成了较多的难溶金属化合物附着在膜表面, 增加了渗透阻力, 使水通量下降迅速. 浓缩结束后发现浓缩液的 pH 值由初始的 9.52 下降至 9.03, 说明浓缩过程中的确发生了碱度消耗.

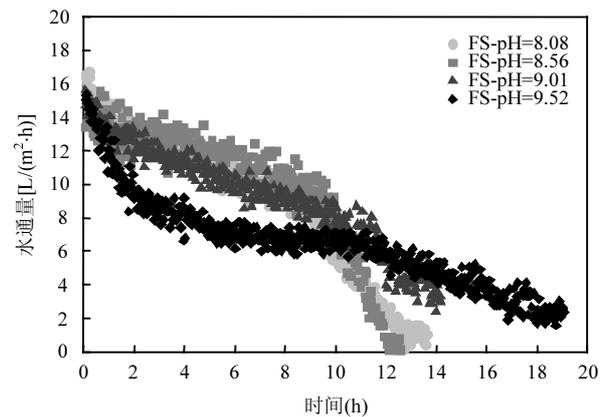


图 2 FS 在不同初始 pH 条件下, 水通量随时间的变化
Fig.2 Variation of water flux over time at different initial pH values of FS

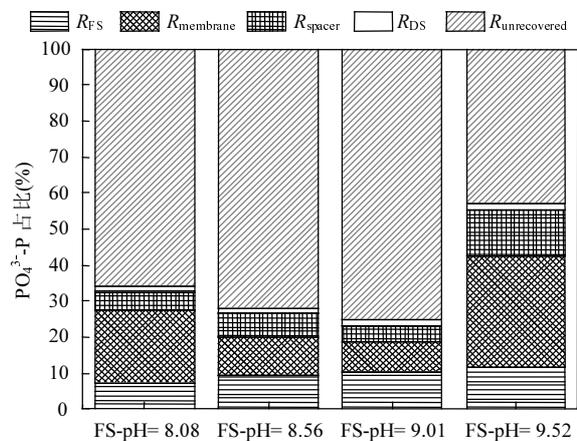


图 3 FS 在不同初始 pH 条件下, 浓缩后系统中 PO_4^{3-} -P 的分布比例堆积

Fig.3 PO_4^{3-} -P distribution percentage in the system after concentration at different initial pH values of FS

至于浓缩 11h 后, 水通量下降速率相对于其他条件, 明显更慢, 这可能是因为到了浓缩后期 FS 中离子强度较低, 膜上污染物生成速率下降. 电导率与离子浓度呈正相关, 并且离子浓度与渗透压呈正相关. 经测量发现, 该条件下的浓缩后 FS 的电导率为 $6347\mu S/cm$, 低于 pH 值为 9.0 和 8.5 条件下的电导率 (分别为 7176 、 $7112\mu S/cm$), 说明该条件下浓缩后期

FS 的离子浓度更低.另外,该条件下到浓缩后期的渗透总量不及其他条件,DS 的浓度相对于其他条件下下降也更少,从而跨膜压差更大,因此水通量相对同时段的其他条件而言更高.

当 FS 的 $\text{pH}=9.52$ 时,膜上及垫网上吸附的磷含量最高,两部分合计约占初始总量的 43.9%,说明该部分磷含量与 FS 的初始 pH 值密切相关(图 3).这也意味着当 FS 的初始 pH 值为 9.5 左右时,浓缩后有接近初始总量 44%的正磷存在于垫网及膜面上,倘若采用合适的膜清洗方式,便可将这部分磷进行有效的回收.因此,调节 FS 的 pH 值至 9.5 左右时,利于正渗透浓缩污水回收磷.

2.2 污水试验中 FS 最佳初始 pH 值的验证

为验证配水试验的结果,对实际污水的初始 pH 值不调整和初始 pH 值调至 9.5 这两个条件进行了浓缩对比试验.当 FS 浓缩终点相近,即浓缩到 250~350mL 时,两条件下的试验水通量和超声清洗后的污水水通量如图 4 所示.

当调整污水的初始 pH 值为 9.51 时,其水通量变

化并不及配水试验 FS 同样初始 pH 值条件下的变化明显,且经 13h 的浓缩后,FS 的体积减少至 150mL 左右.但可以明显看到差别的是,浓缩后经过超声清洗,FS 的初始 pH 值为 9.51 条件下的水通量 ($17.5\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) 高于不调节初始 pH 值条件下的水通量 ($16.7\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$).

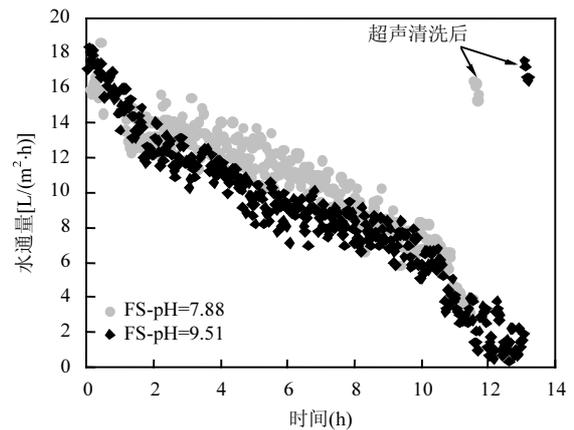


图 4 初始 pH 值不同时,污水水通量变化

Fig.4 Changes in water flux when the initial pH of the municipal sewage is different

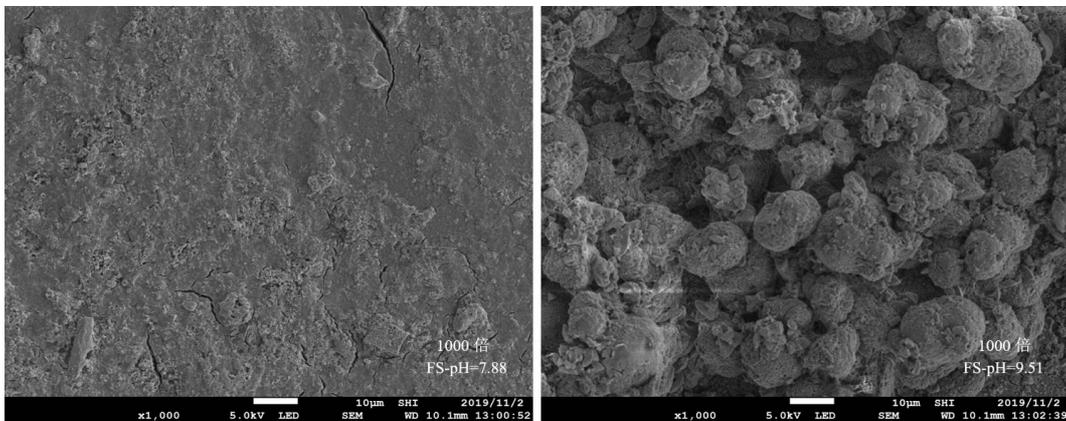


图 5 不同初始 pH 条件下污水浓缩后污染膜面 SEM 图

Fig.5 SEM images of fouled membrane surfaces after sewage concentration at different initial pH

对浓缩后的污染膜片进行了 SEM 表征,结果如图 5 所示.在同样的放大倍数条件下,明显可以看到当 FS 的初始 pH 值为 9.51 时的污染膜面有很多松散堆积的小球,而当 FS 的初始 pH 值为 7.88 时,污染膜面为薄而紧实的滤饼层.这也正好解释了两种条件下膜清洗后水通量恢复的差异,说明当 FS 的初始 pH 值为 9.5 左右时,膜面的污染物质更为疏松,更易被洗脱.由于生活污水中含有大量微生物,当调节污水的 pH 值至 9.5 左右时,污水的离子浓度

会明显增加,使污水的渗透压的变化较大,而渗透压对微生物生命活动的影响不可忽视^[17].当微生物细胞所处环境的渗透压增加时,微生物细胞膜上的阴离子脂质含量比例增加,微生物会分泌更多的多糖类物质来形成黏稠态以减少不必要的化学或酶促反应^[18].因此,微生物表面与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子的结合位点会增加,且 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能与细胞外分泌的多糖体结合,形成藻蛋白凝胶,并作为细胞表面之间的连接体^[19],为小球颗粒的形成提供晶核^[20].小

球颗粒的形成使得膜污染结构更疏松.这也正好解释了同在 FS 的初始 pH 值为 9.5 左右的条件下,污水试验的水通量下降更缓慢,而配水试验的水通量下降更迅速的现象.

对 FS 初始 pH 值为 9.5 左右时污染膜面上小球的成分进行了 EDX 分析,具体元素及组成如表 3 所示.对比不同元素的原子百分比数据发现,小球的主要金属元素为 Ca、Mg,且占比不高,而 Ca 和 C 的原子百分比的比例接近,因此猜测小球主要成分可能为 CaCO_3 ,再结合 P 元素 1.45%的原子百分比分析,其上可能存在少量磷酸盐.

表 3 浓缩后污染膜面上固体小球 EDX 成分分析(FS 初始 pH 值为 9.5)

Table 3 EDX component analysis of the pellets on the surface of the fouled membrane after concentration (the initial pH of FS was 9.5)

元素	wt%	原子百分比
C	5.52	18.44
O	16.10	40.37
Mg	2.95	4.86
P	1.12	1.45
Cl	6.12	6.93
Ca	17.64	17.65
Au	50.54	10.29
总量	100	100

污染膜经过超声清洗后,膜面大部分污染物质被洗脱至浓缩后的 FS 中.在清洗前后对 FS 中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 进行检测,发现清洗后浓缩 FS 变成悬浊液,其中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 在初始 pH=7.88 时从 1.31mg/L 提高至 12.5mg/L;在初始 pH=9.51 时从 1.46mg/L 提高至 14.35mg/L,说明有大量的含磷物质从膜及垫网上洗脱进入 FS 中.经静置沉降后,收集沉淀物质进行红外光谱分析,结合膜面污染物的 EDX 数据,猜测沉淀物质主要为 CaCO_3 及 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$,将这两种纯物质谱图与沉淀物质谱图进行对比,结果如图 6 所示.

从图 6 可以发现,在 1412cm^{-1} (C—O 反对称伸缩振动)、 875cm^{-1} (CO_3^{2-} 面外变形振动峰)及 700cm^{-1} (O—C—O 的面内变形振动峰)的 CaCO_3 特征峰处,两个 pH 值条件下的沉淀物质均有吸收,说明这两种沉淀物中均含有 CaCO_3 .在 1070cm^{-1} (PO_2^- 对称伸缩振动)、 990cm^{-1} (PO_4^{3-} 对称伸缩振动)、

790cm^{-1} 和 600cm^{-1} (PO_4^{3-} 不对称弯曲)^[21]左右均能看到两种沉淀物的明显吸收峰,而这些位置的吸收峰均为 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中的 PO_4^{3-} 特征峰,即这两种沉淀物中均含有磷酸盐.但在 1490cm^{-1} (NH_4^+ 不对称弯曲振动),两种沉淀物谱图上均出现了明显吸收,说明沉淀物中可能含有鸟粪石^[22].但观察这两种沉淀物质间的谱图差别,可以注意到当 FS 初始 pH 值为 9.5 时,其浓缩污水中的沉淀物吸收峰均强于 FS 初始 pH 值为 7.88 时的沉淀物谱图吸收峰,说明当 FS 的初始 pH 值为 9.5 时,促进了 CaCO_3 及鸟粪石的形成.

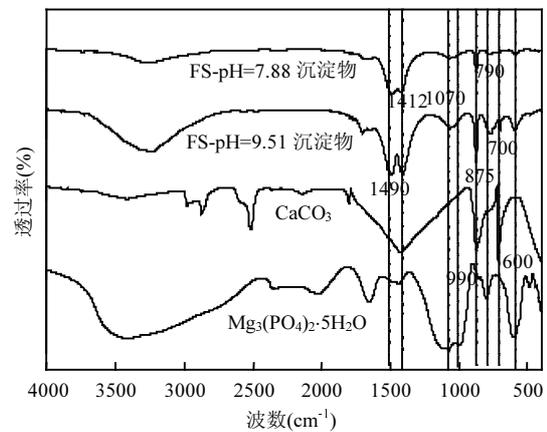
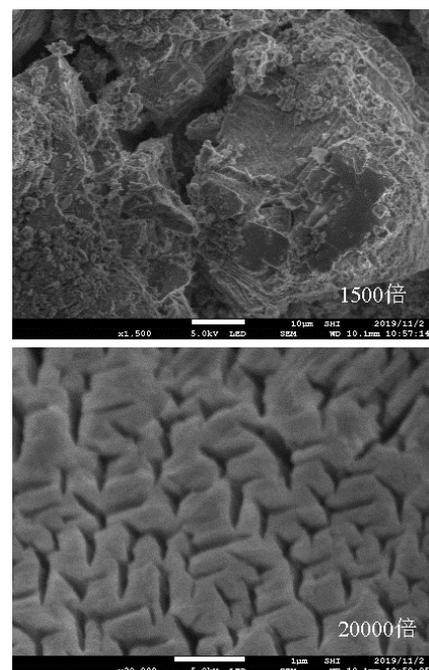


图 6 膜清洗后污水中的沉淀物质红外光谱
Fig.6 FTIR spectra of precipitated substances in sewage after membrane cleaning



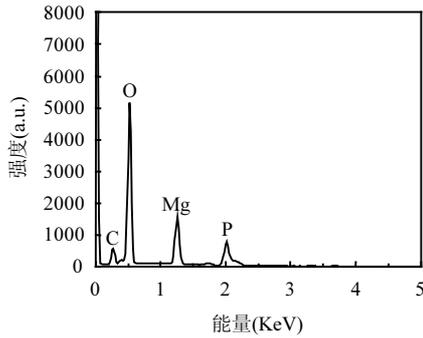


图7 沉淀物颗粒 SEM 图及 EDX 分析

Fig.7 SEM images and EDX analysis of the precipitates

此外,为了进一步验证沉淀物中的确存在鸟粪石,对 FS 初始 pH 值为 9.5 条件下的沉淀粉末进行了 SEM-EDX 分析,如图 7 所示.经元素分析发现,Mg 和 P 的原子百分比接近 1:1(16.35:17.64),且 20000 倍下的 SEM 图清晰显示内部的层片式结构,说明膜面上

物质洗脱沉淀后形成了结晶良好的鸟粪石晶体,与李咏梅等^[23]文献报道一致.

综上分析,在浓缩前调节污水 pH 值至 9.5 左右,利于正渗透膜上污染物的洗脱和污水磷回收.

2.3 污水试验中连续运行的浓缩效果及可行性评估

为了进一步探究正渗透连续浓缩对膜的影响及效果,进行了三轮连续运行,每轮运行 12h,每轮开始更换新的 DS 并补充 FS 至 3L,并在每轮结束后对膜片进行物理清洗,期间不更换正渗透膜.当污水浓缩试验连续运行了 36h 后,为探究在跨膜压差较小的情况下,污水浓缩的水通量变化及膜的盐截留性能,在超声清洗后,在保持 FS 和 DS 不变的情况下继续运行了 6h.污水浓缩运行结束后,先对膜进行超声清洗,再进行化学清洗.污水浓缩过程中 42h 的水通量变化如图 8 所示.

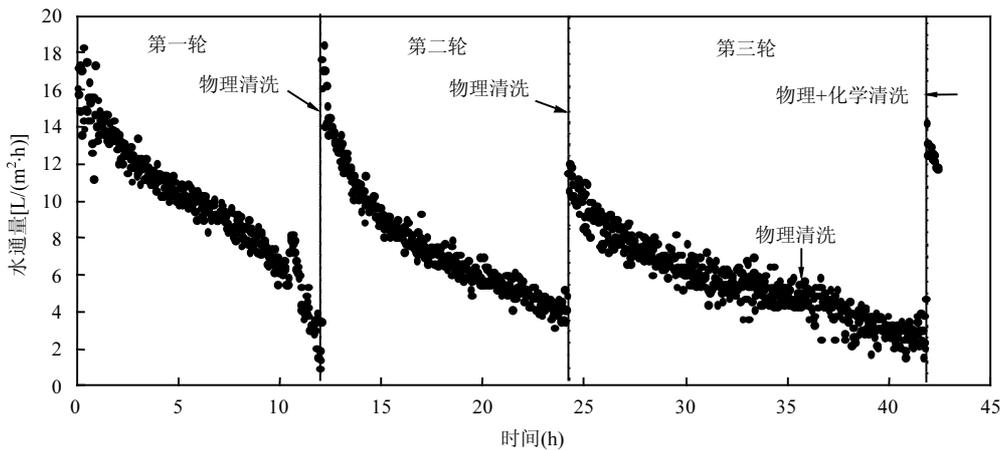


图8 连续运行 42 小时的水通量变化(污水初始 pH 值为 9.5)

Fig.8 Water flux changes for 42hours of continuous operation (the initial pH of the sewage was 9.5)

在 36h 内,各轮浓缩过程中,水通量变化趋势基本一致,但在第一轮的浓缩过程中,运行 10h 后水通量下降趋势明显,主要是因为浓缩后期膜两侧跨膜压差的减小和膜污染的累积.在第一轮、第二轮中,初始水通量基本在 $17.7\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,这主要可能是因为第一轮浓缩后污染并不严重,且通过超声清洗后大部分的污染物质被去除.但值得注意的是,第二轮浓缩时初始水通量相较于第一轮明显下降更迅速,这主要可能有两个原因:1)原本洗脱在水中的污染颗粒在较高的初始水通量条件下再次被快速截留在膜面;2)超声清洗后膜面残留的污染物质提高了膜面粗糙度,使后续的膜污染程度加剧^[24].到第三

轮时,初始水通量下降至 $11.5\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,其主导原因可能为经过两轮浓缩后,不可逆的膜污染导致膜透水性能下降.在第三轮中,经过 12h 的浓缩后,对膜面进行原位超声清洗后,再持续运行 6h,可以发现水通量变化趋势略有不同,水通量下降比前 12h 的浓缩后期更快一些,这可能是因为运行 12h 后膜面上结构松散的污染物所引起的外浓差极化并不严重,再加上较低的水通量,并不利于新污染物在原污染物表面的生成,当膜表面松散的污染物被洗脱后,后续在膜面又快速生成新的污染物,使水通量下降更快.经过正渗透浓缩 42h 后,对膜进行物理和化学清洗后,再在 DS 为 $1\text{mol}/\text{L}$ MgCl_2 、FS 为城市污水的条件下

测试水通量,发现水通量恢复至 $14.2\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,即膜初始水通量的 78%左右,说明采用先碱洗再酸洗的化学清洗方式并不能完全清除不可逆膜污染。

如表 4 所示,随着浓缩时间的延长,第二轮、三轮 12h 内浓缩过程从 FS 渗透至 DS 的溶液量逐渐减少,且 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的 R_{DS} 也逐渐降低。在第一、二轮, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的 R_{DS} 之间差别较小,说明经过一轮 12h 运行之后,膜污染并不严重。根据第三轮 6h 与 12h 的数据对比,在运行时间减少一半的条件下,6h 内渗透总量仅为 12h 的 22%,而 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 过膜率达到 1.8%(前 12h $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 过膜率为 3.3%),可见当浓缩后期 FS 离子浓度较高、DS 中离子浓度较低,两者之间渗透压差较小时,污染物的过膜率会明显增加。因此在浓缩过程中应控制好浓缩进程,及时进行清洗,更换汲取液,减少跨膜压差较小时的浓缩时间。

表 4 污水连续运行试验中的渗透量与 N、P 指标的截留率

指标	R_{DS}			
	第一轮 (12h)	第二轮 (12h)	第三轮 (12h)	第三轮 (超声后 6h)
FS 浓缩后体积(mL)	380	910	1325	955
渗透总量(mL)	2720	2090	1675	370
$R_{\text{DS}}\text{-PO}_4^{3-}\text{-P}(\%)$	97.8	97.4	96.7	94.9
$R_{\text{DS}}\text{-NH}_4^+\text{-N}(\%)$	57.7	53.2	42.4	26.5

经过三轮浓缩后,城市污水的体积约浓缩至原城市污水总体积的 1/8,浓缩污水物理清洗后悬浊液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度为 $13.66\text{mg}/\text{L}$,静置后上清液中 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度为 $2.158\text{mg}/\text{L}$,即可回收磷总量约为 10.98mg ,约为浓缩过程中城市污水添加总量中磷的 63.9%,说明采用正渗透的方式浓缩城市污水回收磷,可取得良好的效果。

另外,在污水初始 pH 值为 9.5 左右时进行正渗透浓缩,浓缩后污水的 pH 值为 8.5~9.1 之间,连续运行后浓缩液的 COD 值接近 $500\text{mg}/\text{L}$,COD/TN 约为 11.5,高于城市污水原始 COD/TN(约为 3.6),有利于后续过程的生物脱氮除磷,可省去外加碳源。

3 结论

3.1 当提高 FS 的初始 pH 值至 9.5 时,FS 体积浓缩接近初始体积的 1/3 后,膜及垫网上吸附的磷含量约

为初始总量的 44%,有利于磷的回收。

3.2 城市污水当 FS 的初始 pH 值为 9.5 时,污染膜面存在松散团聚的圆球颗粒,使得该条件下膜面污染物更易被洗脱,膜清洗后水通量高于不调节 pH 条件下的水通量。

3.3 膜原位超声清洗后,浓缩污水变为悬浊液,其中主要固体成分为 CaCO_3 、鸟粪石和磷酸镁类物质。当初始 pH 值为 9.5 时浓缩所得沉淀物中的 CaCO_3 和鸟粪石含量更高。

3.4 调节城市污水初始 pH 值至 9.5 左右,对其进行三轮 42h 的连续运行浓缩后,污水的体积浓缩倍数约为 8 倍,磷回收率可达到 63.9%左右。浓缩后污水 COD/TN 明显提高(从 3.6 至 11.5),有利于后续的生物脱氮除磷过程。浓缩结束后,先对膜进行原位超声清洗,再对膜进行碱洗加酸洗的化学清洗,清洗后膜通量约为初始膜通量的 78%。

参考文献:

- [1] Zhang X, Ning Z, Wang D K, et al. Processing municipal wastewaters by forward osmosis using CTA membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2014,468:269-275.
- [2] Zhao P, Gao B, Yue Q, et al. The performance of forward osmosis process in treating the surfactant wastewater: The rejection of surfactant, water flux and physical cleaning effectiveness [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,281:688-695.
- [3] Lee S, Boo C, Elimelech M, et al. Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO) [J]. Journal of Membrane Science, 2010,365(1/2):34-39.
- [4] 张高旗,刘海宁,张凯松.正渗透处理生活污水过程中的膜污染研究 [J]. 中国环境科学, 2013,33(12):2170-2175.
Zhang G Q, Liu H N, Zhang K S. Characterization of membrane fouling in forward osmosis treating municipal wastewater [J]. China Environmental Science, 2013,33(12):2170-2175.
- [5] Wang C, Wang M, Li Y. Effects of sodium dodecyl sulfate on forward osmosis membrane fouling and its cleaning [J]. Chemosphere, 2020,257:127180.
- [6] Wang C, Li Y. Permeation of greywater constituents in an aquaporin based biomimetic forward osmosis membrane process: experimental performance and modeling [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2019,94(5):1567-75.
- [7] 王美玲,王 策,李咏梅.利用水通道蛋白正渗透膜浓缩生活污水 [J]. 中国环境科学, 2020,40(1):269-79.
Wang M L, Wang C, Li Y M. Experimental study on concentrating domestic sewage using aquaporin biomimetic forward osmosis membrane [J]. China Environmental Science, 2020,40(1):269-279.
- [8] Chen L, Gu Y S, Cao C Q, et al. Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low-strength wastewater treatment [J]. Water Research, 2014,50:

- 114-23.
- [9] Akther N, Sodiq A, Giwa A, et al. Recent advancements in forward osmosis desalination: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,281:502-22.
- [10] Qiu G L, Law Y M, Das S, et al. Direct and complete phosphorus recovery from municipal wastewater using a hybrid microfiltration-forward osmosis membrane bioreactor process with seawater brine as draw solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10):6156-63.
- [11] Xie M, Nghiem L D, Price W E, et al. Toward resource recovery from wastewater: Extraction of phosphorus from digested sludge using a hybrid forward osmosis-membrane distillation process [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2014,1(2):191-5.
- [12] 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 Environmental Toxicology & Risk Assessment*, 2018,203:482-489.
- [13] 赵玉鑫,杨静,张建军,等.污水中磷回收方法研究进展 [J]. *吉林农业大学学报*, 2015,37(6):638-42,48.
Zhao Y X, Yang J, Zhang J J, et al. Advances of researches on recovery Technology of Sewage Phosphorus [J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2015,37(6):638-642,648.
- [14] Li Y M, Yuan Z W, Zou J T. Struvite pellet crystallization in high-strength nitrogen and phosphorus stream [J]. *Water Sci Technol*, 2013,68(6):1300-5.
- [15] Song Y H, Hahn H H, Hoffmann E. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery - A thermodynamic evaluation [J]. *Chemosphere*, 2002,48(10):1029-34.
- [16] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法.第4版 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
Nation environmental protection administration. *Water and wastewater monitoring and analysis methods* [M]. Beijing, China Environmental Science press, 2002.
- [17] 张顺泽. 试论废水碱度对活性污泥的影响 [J]. *化工环保*, 1994,14(1):17-9.
Zhang S Y. Discussion on the effect of wastewater alkalinity on activated sludge [J]. *Environmental protection of chemical industry*, 1994,14(1):17-9.
- [18] Beales N. Adaptation of microorganisms to cold temperatures, weak acid preservatives, low pH, and osmotic stress: A review [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2004,3(1): 1-20.
- [19] Stronach S M, Rudd T, Lester J N. *Anaerobic digestion processes in industrial waste-water treatment* [M]. Springer-Verlag, 1986.
- [20] Jiang H L, Tay J H, Liu Y, et al. Ca^{2+} augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors [J]. *Biotechnology Letters*, 2003,25(2):95-9.
- [21] Movasaghi Z, Rehman S, Ur Rehman D I. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2008,43(2):134-79.
- [22] 王崇臣,郝晓地.鸟粪石分析与表征技术综述 [J]. *环境科学与管理*, 2009,12:88-91.
Wang C C, He X D. The review of analysis and characterization technologies for struvite [J]. *Environmental Science and Management*, 2009,12:88-91.
- [23] 李咏梅,平倩,马璐艳.鸟粪石成粒法回收污泥液中的磷及颗粒品质表征 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2014,42(6):912-7.
Li Y M, Ping Q, Ma L Y. Struvite pellet crystallization for phosphorus recovery from sludge liquor and characterization of pellet quality [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2014,42(6):912-917.
- [24] Bowen W R, Doneva T A. Atomic force microscopy studies of membranes: Effect of surface roughness on double-layer interactions and particle adhesion [J]. *Journal of Colloid & Interface*, 2000,229(2): 544-9.

作者简介: 王美玲(1995-),女,江西赣州人,同济大学硕士研究生,主要从事污水处理及其资源化研究。