

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

引用本文:

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.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1118>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三类抗生素在两种典型猪场废水处理工艺中的去除效果

周婧, 支苏丽, 宫祥静, 杨凤霞, 谷艳茹, 丁飞飞, 张克强

农业环境科学学报. 2019, 38(2): 430-438 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1092>

河北省规模肉鸭场粪污重金属和抗生素调查分析

马金智, 朱志平, 卢连水, 张万钦, 薛鹏英, 江旭东

农业环境科学学报. 2021, 40(2): 421-427 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0979>

天津市家庭养殖环境中抗生素污染特征与风险评估

阮蓉, 张克强, 杜连柱, 丁工尧, 王素英, 支苏丽

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 202-210 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0694>

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>

典型养鸡场及其周边土壤中抗生素的污染特征和风险评估

涂棋, 徐艳, 李二虎, 师荣光, 郑向群, 耿以工

农业环境科学学报. 2020, 39(1): 97-107 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0823>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

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.



开放科学 OSID

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¹, 詹源航², 岳彩德¹, 胡旭朝¹, 朱志平¹, 董红敏^{1*}

(1. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 2. 阿肯色大学生物与农业工程学院, 费耶特维尔 72701)

摘要:大型养殖场沼液具有产生量大且集中、养分含量低、可能含有抗生素残留等特点,若处理不当易对环境造成污染。膜分离技术可对污染物进行高效分离去除且操作简单,因此受到了广泛关注。本文总结分析了应用于大型养殖场沼液的膜分离技术工艺,通过比较分析不同膜分离工艺对养殖场沼液中碳、氮、磷和抗生素等污染物的去除效果,对膜分离技术在养殖场粪污处理方面的未来发展趋势和重点进行了展望,为膜分离技术在养殖粪污处理利用领域的广范应用提供科技支撑。

关键词:膜分离;养殖场沼液;污染物;抗生素

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)11-2335-07 doi:10.11654/jaes.2021-1118

Research progress on membrane technology for treatment of husbandry biogas slurry and wastewater

YIN Fubin¹, ZHAN Yuanhang², YUE Caide¹, HU Xuzhao¹, ZHU Zhiping¹, DONG Hongmin^{1*}

(1. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. Department of Biological and Agricultural Engineering, University of Arkansas, Fayetteville, AR 72701, USA)

Abstract: The biogas slurry produced by large-scale farms is bulky and concentrated, with low nutrient content and may contain antibiotic residues. Improper handling can easily result in environmental pollution. Membrane separation technology can separate and remove pollutants efficiently and is easy to operate; therefore, the process has attracted wide attention. This paper summarizes and analyzes the membrane separation technology applied to biogas slurry of large-scale livestock farms. By comparing and analyzing the removal effects of different membrane separation processes on pollutants such as carbon, nitrogen, phosphorus, and antibiotics in biogas slurry of large farms, the future development trend and key points of membrane separation technology in manure treatment of livestock farms are explored, providing scientific and technological support for the wide application of membrane separation technology in the field of manure treatment and utilization.

Keywords: membrane separation; husbandry biogas slurry; pollution; antibiotic

近年来畜牧业规模养殖发展迅速,但同时规模养殖场产生的粪水量大且集中、无害化后农田利用又受季节限制等因素制约,农业生产中种养结合链条不畅,这些均使得粪水资源变成了污染源。粪水不经合理处置则易引起环境污染问题。根据《全国第二次污染源普查公报》可知,我国畜禽养殖业排放的化学需

氧量(COD)为1 000.53万t,占农业源排放总量的93.76%。因此,提升养殖粪水减量化、无害化、资源化技术是推进畜禽粪水资源化利用、实现畜禽养殖业高质量发展的关键之一。畜禽粪水资源化利用主要有3种方式:农田利用、好氧堆肥和厌氧消化处理^[1]。厌氧消化技术凭借其显著的能源和环保效益,成为在

收稿日期:2021-09-27 录用日期:2021-10-12

作者简介:尹福斌(1986—),男,河北衡水人,博士,副研究员,主要从事畜禽粪污处理利用研究。E-mail:yinfubin@caas.cn

*通信作者:董红敏 E-mail:donghongmin@caas.cn

基金项目:财政部和农业农村部:国家现代农业产业技术体系

Project supported: China Agriculture Research System of MOF and MARA

大型养殖场畜禽粪污处理领域应用较广的方法,但是其产生的沼液成分复杂,含有悬浮颗粒物、有机物、氮、磷、抗生素,而且处理利用不当易造成二次污染。

现阶段沼液处理利用的方法主要有作为肥料直接还田,利用自然条件如氧化塘、湿地等处理和工业化模式的集中深度处理等。直接还田广泛应用于国外的养殖沼液处理中,沼液无害化储存后作为肥料施用到农田;但在国内现阶段,由于养殖规模较大、周边可消纳沼液的土地面积不足等问题,大量的沼液需要通过长距离、高成本的运输才能还田利用^[2]。利用自然条件处理具有投资成本低、工艺流程简单、运行维护费用少等优点,但也存在占地面积较大、净化功能易受自然条件制约等不足^[3]。工业化集中处理是按照专业的污水处理厂的工艺模式进行处理,随着楼房养猪等养猪工厂的发展,工业化集中处理也逐渐与大型养殖场相匹配,其具有沼液收集运输成本低、处理效率高、回用水质高、工业化程度高等优点,但也面临着前期投资成本高、运行维护要求较高、水质处理效果不稳定等问题^[4]。

随着环境要求的提高,膜分离技术正逐步应用于养殖场沼液的高级深度处理利用领域,相对于自然处理其优点在于占地面积小、操作简单、处理效率高、时间成本低、集成化程度高,且其属于物理分离过程,只是将沼液中的有机物、氮磷元素、盐分离子等以及水进行了分级分离处理,不会对沼液中原有的组成成分或状态产生影响^[5-7]。膜处理不仅能分离出大部分的可回用清水,而且还能利用膜分离的浓缩液进行养分浓缩制肥,从而提高还田肥效、缩小运输体积,实现沼液更高效的减量化、无害化、资源化利用^[7-9]。

本文重点总结归纳了应用在大型养殖场沼液处理利用领域的膜分离技术与工艺,分析了不同膜分离技术工艺对有机污染物、氮、磷和抗生素的去除或浓缩效果,以期新型膜分离技术的研发与应用提供科技支撑。

1 膜分离技术与工艺

膜分离技术是指在外界能量或化学位差等的作用下,对溶液中溶质和溶剂进行分离,从而达到去除或富集的目的,其具有操作简便、分离过程无相变、选择性高等特点^[4]。得益于其高效的分离效率以及不破坏沼液中营养元素且不产生二次污染的特性,膜分离技术已经广泛应用于水处理、生物化工、食品工业、造纸工业、制药工业、环保工业等领域^[10]。而根据使用膜的膜孔径、截留分子量大小以及膜分离的原理等可以将目前应用广泛的膜分离技术分为微滤、超滤、纳滤、反渗透等。不同膜组件对应使用的膜的特点、膜孔径、分离原理以及截留组分等具体参数如表1所示,其中微滤膜和超滤膜主要用于去除水中的固体悬浮物和有机大分子物质等,纳滤膜和反渗透膜对溶液中的离子或小分子具有较好的截留效果。膜处理分离出的溶液称为透过液或产水,而被截留的部分通常会进入膜系统的进液中循环,最后形成截留组分浓缩的浓缩液或截留液。在膜处理技术形成的工艺中,微滤膜和超滤膜的进液即处理对象一般要求进行过筛等预处理,以去除大分子物质和固体颗粒物,从而减轻对微滤膜和超滤膜的污染。而另一方面,微滤膜和超滤膜又通常会作为纳滤和反渗透处理的预处理或前处理,这是因为微滤膜和超滤膜对大分子物质和固体悬浮物具有较好的去除截留效果,从而保护膜孔径更小的纳滤膜和反渗透膜,防止膜污染对膜使用寿命的影响。

随着集约化养殖规模的增加和环境保护要求的提高,膜分离技术在养殖场沼液的深度处理方面也得到了越来越多的关注。但是,养殖场沼液中含有大量的有机物、固体悬浮物以及丰富的氮磷营养元素和钾钙等盐分等,其中更高含量的固体悬浮物和有机物会通过吸附积累在膜表面形成污垢层造成膜污染,从而影响膜的工作效率和使用寿命,影响膜分离的效率和

表1 微滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜的技术参数^[11-12]

Table 1 Characteristics of microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis membrane^[11-12]

参数特性 Characteristic	微滤膜 Microfiltration membrane	超滤膜 Ultrafiltration membrane	纳滤膜 Nanofiltration membrane	反渗透膜 Reverse osmosis membrane
膜特点	多孔	不对称多孔	复合膜	不对称复合膜
膜孔径	0.05~20 μm	1~100 nm	<2 nm	<2 nm
分离原理	筛分	筛分	溶解-扩散	溶解-扩散
膜材料	聚合物、陶瓷	聚合物(如聚砜等)	聚酰胺	三醋酸纤维素、聚芳香酰胺、聚酰胺
截留组分	悬浮物、微粒	胶体、大分子物质	小分子、盐、离子	溶质、盐

效益,增加处理成本^[11]。为解决以上问题,需在膜分离工艺前增加预处理工艺,通过前端预处理可以去除沼液中的有机物和固体悬浮物。同时也需要形成微

滤/超滤+纳滤/反渗透+反渗透的组合工艺(表2),即在纳滤或反渗透之前一般要设计微滤或超滤或微滤+超滤的预处理,从而保障后续膜分离工艺的正常

表2 养殖场沼液预处理及膜分离工艺参数与效果

Table 2 Parameters and effects of the membrane process for biogas slurry in different studies

沼液类型 Biogas slurry type	水质特性 Water quality characteristics/(mg·L ⁻¹)	试验规模 Laboratory scale	膜前预处理方式 Pretreatment method before membrane	预处理出水特性 Pretreatment effluent characteristics/ (mg·L ⁻¹)	膜分离工艺 Membrane separation process	操作压力 Operating pressure/MPa	浓缩倍数或运 行时间 Enrichment multiple or running time	浓缩液水质特性 Water quality characteristics of concentrated solution/ (mg·L ⁻¹)	透过液水质特性 Characteristics of water quality through liquid/ (mg·L ⁻¹)	参考文献 References
沼液	COD 11 985 TS 19 700 TN 3 745 NH ₄ ⁺ -N 3 435 TP 72	15 L·批 ⁻¹	上浮-离心- 微滤	COD 2 478 TN 3 300 NH ₄ ⁺ -N 3 115 TP 24	超滤	0.3	15 min	—	COD 1 999 TN 3 136 NH ₄ ⁺ -N 3 024 TP 22	[13]
牛场沼液	COD 10 301 SS 372 TN 691 TP 34	20 L·批 ⁻¹	筛网过滤- 离心-多介 质过滤	COD 5 496 SS 210 TN 513 TP 19	超滤	0.1	4~5倍	COD 15 000	COD 344 SS 186 TN 183 TP 16	[14]
猪场沼液	COD 802 TSS 7 400 TN 569 NH ₄ ⁺ -N 474 TP 12	0.1 m ²	细粒序批反 应-短程硝化	COD 246 TSS 338 TN 380 NH ₄ ⁺ -N 350	超滤	0.3	3 h	—	COD 235 TSS 0 TN 6	[15]
猪场沼液	COD 7 394 SS 3 830 TN 1 680 TP 9	5 L·h ⁻¹	秸秆-火山 岩-石英砂- 微滤-超滤	COD 673 TN 1 781 NH ₄ ⁺ -N 1 697 TP 19	纳滤	超滤 0.05; 纳滤 1	7倍	—	COD≤120 NH ₄ ⁺ -N 850 TP≤5	[16]
鸡场沼液	COD 7 467 SS 7 240 TN 3 600 NH ₄ ⁺ -N 3 347 TP 120	24 t·d ⁻¹	砂滤罐-芯 式过滤器	—	碟管式 反渗透	4.5~5.5	4~5倍	COD 26 208 SS 24 150 TN 12 550 NH ₄ ⁺ -N 10 339 TP 421	COD 59 SS 5 TN 228 NH ₄ ⁺ -N 197 TP 5	[17]
鸡场沼液	COD 17 600 SS 9 120 TN 5 380 NH ₄ ⁺ -N 5 190 TP 605	250 L·批 ⁻¹	卧式离心-管 式微滤	COD 9 040 SS 5 NH ₄ ⁺ -N 4 823 TP 490	碟管式 反渗透	5.0~5.5	3~5倍	COD 32 080 SS 86 TN 15 420 NH ₄ ⁺ -N 15 090 TP 1 560	COD 66 SS 0 TN 208 NH ₄ ⁺ -N 187 TP 9	[18]
猪场沼液	COD 1 397 TN 545 NH ₄ ⁺ -N 510 TP 180	—	砂滤-Y型过 滤-保安过滤	—	碟管式 反渗透	5.5	3~4倍	COD 5 639 TN 2 217 NH ₄ ⁺ -N 2 021 TP 734	COD 51 TN 16 NH ₄ ⁺ -N 29 TP 3	[19]
猪场沼液	COD 1 464 NH ₄ ⁺ -N 984 TP 11	23 L·m ⁻² ·h ⁻¹	砂滤器- 微滤	—	反渗透	1.4	5倍	—	COD≤50 NH ₄ ⁺ -N ≤50	[8]
鸡场沼液	COD 8 790 SS 4 720 NH ₄ ⁺ -N 3 005 TP 74	15 m ³ ·h ⁻¹	袋式过滤器- 超滤	COD 2 505 NH ₄ ⁺ -N 2 591	纳滤-反 渗透	纳滤 1 反渗透 3	6.7倍 5倍	COD 1 666 NH ₄ ⁺ -N 4 765	COD 308 NH ₄ ⁺ -N 1 088	[20]
猪场沼液	COD 852 SS 628 TN 663 NH ₄ ⁺ -N 685 TP 41	1 m ³	纸袋过滤-中 空纤维超滤 膜	COD 531 SS 24 TN 535 NH ₄ ⁺ -N 527 TP 16	纳滤-反 渗透	纳滤 0.6 反渗透 1.5	6倍	COD 162; TN 1 564	COD 3 SS 24 TN 49 NH ₄ ⁺ -N 46 TP 0.2	[21]

注:COD-化学需氧量,TS-总固体,TN-总氮,NH₄⁺-N-氨氮,TP-总磷,SS-固体悬浮物,TSS-总固体悬浮物。

Note: COD-Chemical oxygen demand, TS-Total solid, TN-Total nitrogen, NH₄⁺-N-Ammonia nitrogen, TP-Total phosphorus, SS-Suspended solid, TSS-Total suspended solid.

高效运行。如岳彩德等^[22]提出了叠螺机作为预处理,并与陶瓷微滤、纳滤和反渗透组合形成的膜分离工艺对养殖场沼液具有较好的处理效果;ZHAN等^[21]的研究证明了叠螺机和纸袋过滤相结合作为中空纤维、纳滤和反渗透处理养殖场沼液膜分离工艺预处理的可行性;RUAN等^[23]研究了砂滤器、微滤、反渗透相结合的膜分离工艺处理猪场沼液,其可实现养殖沼液达标排放;WAEGER等^[13]研究了上浮、离心、微滤、超滤组合工艺处理猪场沼液的效果,其化学需氧量(COD)的去除效率可达到83%。另一方面,养殖场沼液中含有的氮磷等也是重要的植物营养元素,因此沼液膜处理得到的高质量产水不仅可以回用,同时对氮、磷等元素浓缩的浓缩液也可回收利用制作液肥。

2 膜分离技术对有机碳、氮、磷等的去除或浓缩效果

膜分离技术处理养殖场沼液可以截留沼液中有机的/无机颗粒物质和氮、磷、钾等大分子物质,实现碳、氮、磷、钾等物质的浓缩,从而获得富含营养物质的浓缩液;同时,随着对大分子物质的截留,污染物被去除,从而得到清澈、干净的透过液。诸多研究表明,养殖场沼液的膜分离工艺处理能够高效去除产水中的有机物,以及氮、磷等营养元素,同时又能将氮、磷等营养元素浓缩在浓缩液中,实现养殖场沼液的无害化、资源化利用。

不同养殖场沼液预处理及膜分离工艺参数与运行效果如表2所示,在膜分离处理养猪场沼液的工艺中,微滤、超滤通常作为预处理,其对固体悬浮物几乎能够完全去除,对有机物也具有一定的去除截留作用,但对氮、磷的去除效果较差。如WAEGER等^[13]利用上浮-离心+微滤+超滤的工艺处理沼液,得到的微滤透过液、超滤透过液对原沼液中COD的去除率分别达到79.32%、83.32%,而对总氮的去除率仅为11.88%、16.26%,对总磷也具有一定的去除效果,可能是由于磷的固化作用,微滤透过液和超滤透过液中的去除率分别为67.32%、69.12%,此结果显示在微滤的前处理下,超滤处理对有机物、氮、磷的进一步去除效果有限。但是也有研究表明,当微滤或超滤的浓缩倍数较大时,浓缩液中氮、磷也有较高的浓缩效果。如宋成芳等^[24]对牛场和猪场混合沼液采用超滤膜处理,其膜处理工艺流程具体为沉降+砂滤+保安过滤器+超滤,结果表明在超滤膜处理后,浓缩液体积减少为原体积的1/20,且其中总氮和总磷的浓度分别为

原液的10倍和13倍,而总钾的含量变化较小。一般情况下,纳滤和反渗透对养殖场沼液中的有机物、氮、磷等具有非常显著的作用效果。且在一定的预处理条件下(微滤或超滤),纳滤或反渗透能够去除水相中绝大部分的有机物、氮、磷,尤其膜分离组合工艺,其对水相碳、氮、磷的去除率能超过90%,且浓缩液中COD、氮、磷的浓度也会得到与体积浓缩倍数相关的提高。如杜龙龙等^[16]研究报道了采用中空纤维超滤膜+芳香族聚酰胺纳滤膜的组合膜处理工艺,得到的纳滤透过液中悬浮固体完全去除,COD小于 $120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总磷浓度小于 $4.85\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,低于国家畜禽养殖污染物排放标准。

另外,膜污染问题在膜分离工艺处理养殖场沼液中也是值得关注的问题。养殖场沼液中含有大量的固体悬浮物、有机物、病菌等,在利用膜分离工艺去除养殖沼液中的有机碳、氮、磷以及固体等杂质时需要进行预处理,防止膜孔的堵塞、吸附^[25],从而显著改善其工作效率,减轻膜污染,减少能耗,提高产水和浓缩液的质量^[11]。如韩瑾^[26]在以超滤膜+纳滤膜的膜组合工艺处理猪场沼液前采用了钢片过滤器+多介质过滤器+保安过滤器的预处理方式,使超滤膜-纳滤膜组合处理能够稳定运行,结果表明通过多介质过滤猪场沼液能有效降低对超滤膜和纳滤膜的膜污染。但是,多级介质过滤的作用可能也是有限的,这是由于养殖沼液中含有较高含量的悬浮颗粒和胶体,而沉淀和介质过滤等只能去除一些颗粒较大的悬浮物,剩下的悬浮物仍然会对膜分离系统造成膜堵塞等污染。徐国锐^[27]的研究分析了在纳滤膜分离处理牛粪沼液前采用多层钢片格栅+石英砂过滤器+保安过滤器的预处理工艺,在纳滤膜操作压力为1.0 MPa的条件下,仅运行50 min,其膜通量就降低了50%,表明以多级过滤的方式作为养殖场沼液膜分离预处理仍然存在一定的局限性。

3 膜分离技术对抗生素的去除效果

抗生素在畜禽养殖过程中对防治畜禽疾病起到了非常重要的作用,但是抗生素进入畜禽体内后并没有被完全利用吸收,60%~90%的抗生素以原形或代谢产物的形式通过动物粪尿液排出体外^[28],因此养殖场沼液中可能含有残留的抗生素,这些残留抗生素若处理不当则会对生态环境和人类健康造成危害。

膜分离技术是沼液处理的一种新兴技术,国内外学者针对膜分离技术对沼液中残留抗生素的去除效

果进行了深入研究。YIN等^[29]研究得到了多种膜分离组合工艺中纸袋过滤、中空纤维膜、纳滤膜、反渗透膜等环节对养殖场沼液中抗生素的相对截留率分别为50%、83%、28%和14%,中空纤维膜对抗生素的相对截留率最高,且中空纤维浓缩液中抗生素含量最高,约为原沼液中抗生素浓度的6.6倍,其他环节的产品中抗生素均得到了大部分去除。但是,SNYDER等^[30]的研究得到微滤、超滤对饮用水及污水处理过程中磺胺甲恶唑、红霉素等抗生素的去除效果较低,去除率小于15%;而纳滤和反渗透对抗生素的去除率均大于98%,具有较好的去除效果。这是由于抗生素分子直径相对较小,理论上微滤、超滤不能实现对抗生素的有效截留。但是相对饮用水而言,沼液中含有的大量颗粒物、胶体及腐殖质类等物质均能与水相中的抗生素分子发生相互作用,使得抗生素分子被吸附,在膜分离过程中被一起截留去除^[31-32]。

膜分离工艺中不同膜组件的分离筛分机制不同。微滤膜孔径一般为0.1~10 μm,可以截留大于膜孔径的物质;超滤膜可截留相对分子质量大于500~100 000的大分子;纳滤膜可截留的相对分子质量为150~500的多价盐类和小分子等物质;反渗透膜可截留相对分子质量在50~150的一价盐类等物质。抗生素的相对分子质量大多低于1 000,因此,以纳滤或反渗透为核心的膜分离工艺对抗生素的去除效果较好^[33-34]。纳滤膜对阿奇霉素、磷酸克林霉素、头孢氨苄、妥布霉素的截留率分别为96.2%、85.3%、71.5%、81.3%^[35]。反渗透对磺胺类抗生素、沙星类抗生素及四环素等的去除率可达100%^[14,36]。反渗透膜与超滤膜组合工艺可以提供截留四环素的有效屏障,可以去除大颗粒生物聚合物,从而提高对四环素的截留效果^[37]。卢仙林等^[38]的研究表明混凝耦合正渗透工艺对头孢他啶的截留效果较好,截留率均高于82%,单独正渗透工艺对头孢他啶的截留率最高为97.1%,原因在于正渗透过程中污染物对污染层厚度的影响;丁嘉齐等^[39]得到了类似的结论,单独正渗透膜工艺对甲氧苄啶、四环素和磺胺甲恶唑的截留率都在99%以上。膜分离工艺对抗生素的截留效果与抗生素的相对分子质量有关,SHAH等^[40]研究了膜分离技术对抗生素去除的机制,深入分析了抗生素在膜分离过程中的迁移转化机理,有助于提升膜分离技术工艺对抗生素的去除效果。

4 展望与建议

随着环境要求的提高,膜分离技术正逐步应用于

大型畜禽养殖沼液的深度处理利用。虽然目前已进行了一些探索式的研究,但其可持续应用性却未能得到广泛的验证与推广。无论是在有效控制防止膜污染的膜前预处理的设计,或者膜分离参数技术优化选择以及沼液特征的针对性方面,还是膜分离技术对碳、氮、抗生素等去除或浓缩效果,以及工程长期运行效果的稳定性和经济性方面都还需要深入研究。

(1)研发高效膜前预处理技术。提升膜分离工艺前预处理环节的固液分离效果,不仅可以降低后续膜分离工艺的运行负荷、延长膜的使用寿命,而且可大幅度降低运行能耗。

(2)研发与膜分离技术耦合的无害化技术。膜分离技术可截留绝大多数抗生素,其浓缩液中含有高浓度的抗生素,透过液中也会残留微量的抗生素,这使浓缩液和透过液的使用具有一定的环境风险,因此亟需开展膜分离技术耦合光催化氧化、臭氧催化氧化、Fenton氧化或电化学氧化等的工艺研究,以实现对抗生素的彻底去除或降解。

(3)创新优化膜分离工艺模式。针对畜禽粪污理化特性,依据不同膜组件结构、膜分离原理以及最佳适用范围等,开展不同膜分离技术必选、工艺模式优化和运行效果评估。

(4)膜分离成套设备的标准化。针对不同膜分离组合工艺和养殖企业的规模,开发模块化的预处理、膜分离、膜清洗、智能化控制等标准设备,提高沼液膜处理的工程化应用能力。

参考文献:

- [1] ARIKAN O A, MULBRY W, RICE C, et al. Management of antibiotic residues from agricultural sources: Use of composting to reduce chlor-tetracycline residues in beef manure from treated animals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 483-489.
- [2] OVEJERO J, ORTIZ C, BOIXADERA J, et al. Pig slurry fertilization in a double-annual cropping forage system under sub-humid Mediterranean conditions[J]. *European Journal of Agronomy*, 2016, 81: 138-149.
- [3] 王金保, 付煜, 邓冕, 等. A/O-SBBR-氧化塘-人工湿地处理猪场沼液[J]. *工业水处理*, 2017, 37(8): 101-104. WAN J B, FU Y, DENG M, et al. Treatment of hogpen biogas slurry by A/O-SBBR-oxidation pond constructed wetlands[J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(8): 101-104.
- [4] 占源航. 纸带过滤与中空纤维超滤膜结合工艺预处理猪场沼液应用研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019. ZHAN Y H. The combination of paper filtration and hollow fiber ultrafiltration for the pretreatment of the digestate from swine manure[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019.
- [5] ANIS S F, HASHAIKEH R, HILAL N, et al. Microfiltration membrane

- processes: A review of research trends over the past decade[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100941.
- [6] RONGWONG W, LEE J, GOH K, et al. Membrane-based technologies for post-treatment of anaerobic effluents[J]. *npj Clean Water*, 2018. doi: 10.1038/S41545-018-0021-y.
- [7] ZHANG Z, XU Z, SONG X, et al. Membrane processes for resource recovery from anaerobically digested livestock manure effluent: Opportunities and challenges[J]. *Current Pollution Reports*, 2020, 6(2): 123-136.
- [8] RUAN H, YANG Z, LIN J, et al. Biogas slurry concentration hybrid membrane process: Pilot-testing and RO membrane cleaning[J]. *Desalination*, 2015, 368: 171-180.
- [9] 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.
- [10] YU W, GRAHAM N J D. Performance of an integrated granular media: Ultrafiltration membrane process for drinking water treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492: 164-172.
- [11] MASSE L, MASSÉ D I, PELLERIN Y, et al. The use of membranes for the treatment of manure: A critical literature review[J]. *Biosystems Engineering*, 2007, 98(4): 371-380.
- [12] 黄霞, 文湘华. 水处理膜生物反应器原理与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2012. HUANG X, WEN X H. Principle and application of membrane bioreactor for water treatment[M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [13] WAEGER F, DELHAYE T, FUCHS W, et al. 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.
- [14] 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.
- [15] Cydzik-Kwiatkowska A, Zielińska M, Bernat K, et al. Treatment of high-ammonium anaerobic digester supernatant by aerobic granular sludge and ultrafiltration processes[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(8): 2208-2215.
- [16] 杜龙龙, 张智焱, 王蒙, 等. 沼液一体化综合处理与循环利用工艺[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(增刊2): 207-212. DU L L, ZHANG Z Y, WANG M, et al. Research on comprehensive integration process and recycling technologies of biogas slurry[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(Suppl 2): 207-212.
- [17] 梁康强, 阎中, 朱民, 等. 沼气工程沼液反渗透膜浓缩应用研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2011, 40(3): 470-475. LIANG K Q, YAN Z, ZHU M, et al. Application research of reverse osmosis in concentrating biogas slurry from biogas projects[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2011, 40(3): 470-475.
- [18] 王立江. 沼液碟管式反渗透膜(DTRO)浓缩处理工艺研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2015. WANG L J. Study on concentration process of biogas slurry by disc reverse osmosis membrane (DTRO)[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2015.
- [19] 魏欢欢. 基于反渗透法浓缩分离沼液试验研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2016. WEI H H. Study on concentration and separation of biogas slurry by reverse osmosis[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2016.
- [20] 陈祥, 潘骏, 吴金海, 等. 规模化养鸡场沼气工程沼液膜分离处理效果对比[J]. *农业工程*, 2017(3): 65-69. CHEN X, PAN J, WU J H, et al. Comparison of membrane separation effects on treating liquid digestate from large-scale chicken farm biogas engineering[J]. *Agricultural Engineering*, 2017(3): 65-69.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] RUAN H M, YANG Z R, LIN J Y, et al. Biogas slurry concentration hybrid membrane process: Pilot-testing and RO membrane cleaning[J]. *Desalination*, 2015, 368: 171-180.
- [24] 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 and Wastewater*, 2011, 27(3): 84-86.
- [25] WANG Z, LIN S. Membrane fouling and wetting in membrane distillation and their mitigation by novel membranes with special wettability[J]. *Water Research*, 2017, 112: 38-47.
- [26] 韩瑾. 沼液膜浓缩分离及其液肥混配技术研究[D]. 杭州: 浙江林学院, 2009. HAN J. Study on biogas slurry concentration and separation by membrane and liquid fertilizer preparation technology[D]. Hangzhou: Zhejiang Forestry University, 2009.
- [27] 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 G R. Study on biogas slurry nanofiltration membrane concentration technology and development of liquid organic fertilizer[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [28] 尹福斌, 季超, 董红敏, 等. 畜禽粪便中残留抗生素对厌氧消化影响的研究进展[J]. *中国农业科技导报*, 2016, 18(5): 171-177. YIN F B, JI C, DONG H M, et al. Research progress on effect of antibiotic on anaerobic digestion treatment in animal manure[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2016, 18(5): 171-177.
- [29] YIN F, LIN S, ZHOU X, et al. Fate of antibiotics during membrane separation followed by physical-chemical treatment processes[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 759: 143520.
- [30] SNYDER S A, ADHAM S, REDDING A M, et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals[J]. *Desalination*, 2007, 202(1/2/3): 156-181.

- [31] CHEN K, LIU L, CHEN W, et al. Adsorption of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics in high organic content soils[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231:1163-1171.
- [32] CONDE-CID M, FERREIRA-COELHO G, FERNÁNDEZ-CALVIÑO D, et al. Single and simultaneous adsorption of three sulfonamides in agricultural soils: Effects of pH and organic matter content [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744:140872.
- [33] FANG S, ZHANG P, GONG J, et al. Construction of highly water-stable metal-organic framework UiO-66 thin-film composite membrane for dyes and antibiotics separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385:123400.
- [34] GUO Y, JI Y, WU B, et al. High-flux zwitterionic nanofiltration membrane constructed by in-situ introduction method for monovalent salt/antibiotics separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 593:117441.
- [35] CHENG X Q, WANG Z X, ZHANG Y, et al. Bio-inspired loose nanofiltration membranes with optimized separation performance for antibiotics removals[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 554:385-394.
- [36] ALONSO J J S, EL KORI N, MELIÁN-MARTEL N, et al. Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 217:337-345.
- [37] LI S, LI X, WANG D, et al. Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 34(1/2/3):109-114.
- [38] 卢仙林, 朱小彪. 混凝对正渗透过程中抗生素去除特性及膜污染的影响[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(12):2838-2844. LU X L, ZHU X B. Effect of coagulation on antibiotic removal efficiency and membrane fouling during forward osmosis[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(12):2838-2844.
- [39] 丁嘉奇, 蔡腾, 黄满红. 正渗透膜对再生水中不同抗生素的截留特性研究[J]. *膜科学与技术*, 2018, 38(6):97-104. DING J Q, CAI T, HUANG M H. Effect of forward osmosis membrane on the retention of different antibiotics in reclaimed water[J]. *Membrane Science and Technology*, 2018, 38(6):97-104.
- [40] SHAH A D, HUANG C, KIM J, et al. Mechanisms of antibiotic removal by nanofiltration membranes: Model development and application [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 389(1):234-244.