

离子交换与吸附, 2023, 39 (1): 87~96

ION EXCHANGE AND ADSORPTION

文章编号: 1001-5493(2023)01-0087-10

doi: 10.16026/j.cnki.ica.2023010087

用于畜禽类抗生素废水处理的膜技术研究进展^{*}

张艳红^{1**} 黄天成² 蒋少聪^{1,3} 刘广兵¹ 凌晨² 刘伟京¹

1 江苏省环境科学研究院, 江苏省环境工程重点实验室, 南京 210036

2 南京林业大学生物与环境学院, 南京 210037

3 河海大学环境学院, 南京 210098

摘要: 畜禽类废水中的抗生素是新型污染物PPCPs的一大来源, 随着抗生素类饲料添加剂等在畜禽养殖业中的广泛使用, 环境中由抗生素污染带来的危害也引起了人们的关注。膜技术具有处理规模大、操作简单、运行稳定等优势, 近年来在污水处理行业受到广泛关注。本篇概述了纳滤、正渗透、反渗透等常规膜技术的研究在抗生素废水治理中的进展情况, 着重介绍了几种改性膜的制备原理, 并对比了其处理效果、特性以及优点, 展望了膜技术在畜禽类抗生素废水处理的未来发展方向。

关键词: 畜禽废水; 抗生素; 膜技术; 改性膜

中图分类号: X1 **文献标识码:** A

Research Progress of Membrane Technology for Livestock and Poultry Antibiotic Wastewater Treatment

ZHANG Yanhong¹ HUANG Tiancheng² JIANG Shaocong^{1,3}

LIU Guangbing¹ LING Chen² LIU Weijing¹

1. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Nanjing 210036, China

2. College of Biology and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

3. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China

Abstract: Antibiotics in livestock wastewater are a major source of new pollutants PPCPs. With the widespread use of antibiotic feed additives in livestock farms, the hazards caused by antibiotic pollution in the environment have attracted attention. Membrane technology has the

^{*} 收稿日期: 2022年09月20日

项目基金: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52200095); 江苏省环境工程重点实验室开放课题(GYYS2021202); 江苏省青年基金项目(BK20210952)

作者简介: 张艳红(1992~),女,江苏省丹阳市人,博士,工程师。 **通讯作者: Email: njnuzhangyh@163.com

advantages of large treatment scale, simple operation and high efficiency, and has received wide attention in the wastewater treatment industry this year. This article outlines the progress of research on conventional membrane technologies such as nanofiltration, forward osmosis and reverse osmosis in antibiotic wastewater treatment, highlights the preparation principles of several modified membranes, and compares their treatment effects, characteristics and advantages, and looks forward to the future development direction of membrane technology in livestock antibiotic wastewater treatment.

Keywords: Livestock wastewater; Antibiotics; Membrane technology; Modified membrane.

1 前言

随着大规模畜禽养殖场的发展, 畜禽饲料中添加大量抗生素, 据调查, 2013年我国使用了约16.2万吨抗生素, 其中约52%被广泛用于畜牧业^[1]。畜禽类废水中常见的抗生素主要包括磺胺类(SM)、四环素类(TC)、喹诺酮类(QN)、大环内酯类(MA)、氯霉素类(GM)等。许多抗生素在动物肠道中的吸附性不强, 导致多达30%~90%以抗生素原体及代谢产物形式经动物粪便尿液进入养殖废水^[2], 这些废水中的物质进入环境水体易被水生生物吸收, 导致生态平衡破坏并有可能通过食物链传递至人体内富集, 造成病毒和细菌等微生物在人体或环境中对抗生素的耐药性提高^[3]。例如, Xin等对广东18个代表性养猪场采集的155个样本(包括农场外菜地表层土壤、未施用猪粪土壤以及废水)进行分析, 共检出9种抗生素耐药基因(ARGs), 其中四环素抗性基因含量在粪便、施肥土壤、废水中都相对较高^[4]。而天津集约化养殖场的猪、鸡粪便中金霉素(CTC)最高值达到563.8mg/kg(干基), 四环素(TC)和土霉素(OTC)最高值分别为34.8mg/kg和22.7mg/kg, 菜田土壤中的TC和CTC最高值分别达到了196.7 μ g/kg和477.8 μ g/kg^[5]。何良英等对两种典型养殖模式的11个肉鸡场的ARGs含量和分布进行表征, 证明养殖环境中ARGs的普遍存在和大量负载, 通过基因测序在蔬菜土壤、鱼塘水和地下水都检测出多种微生物的富集, 测定了ARGs在土壤不同层级的浓度, 8个土壤柱样品中发现了59种潜在病原菌、451种耐药菌, 表明ARGs对生态环境和人体健康存在着潜在威胁^[6]。目前, 中国已建立由14个部门参与的“应对细菌耐药联防联控工作机制”, 采取多种措施控制抗生素滥用; 生态环境部在2021年发布了《新污染物治理行动方案》, 对抗生素等新污染物的管控制定了明确目标。

目前, 抗生素废水的处理方法主要有生化法、吸附法、高级氧化法等。活性污泥法或生物滤池法最早在欧美被用于青霉素制造废水的处理, 但在畜禽养殖场周围建设多级反应池投资消耗和场地需求都较大^[7]。Bao等比较了53.1、100、150.3mg/kg三种浓度的CTC在蛋鸡粪堆肥过程中的降解情况, 28d后53.1mg/kg的CTC已经被完全去除, 而后两者42d后仍有6%的残留^[8]; Mohring等研究了几种磺胺类抗生素在猪粪厌氧消化过程的降解情况, 磺胺甲恶唑(SMZ)、磺胺甲基嘧啶(SM)、磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺地索辛(SDM)和甲氧苄啶(TMP)经过34d几乎完全去除, 而磺胺噻唑(ST)、磺胺甲氧嘧啶(SMP)和磺胺二甲嘧啶(SMT)还存在27%~60%不等的残留, 抗生素的初始浓度差异对微生物的产甲烷

效率也可能产生影响^[9]；根据表 1 可见传统水处理工艺仍存在二次污染严重、处理效果有限、适应范围窄等缺陷，相比而言常规膜技术可以处理抗生素的浓度更高，处理效率也更高。

Table 1 Comparison between traditional water treatment process and conventional membrane technology

工艺类型	目标 污染物	起始浓度	水质条件	去除率	存在的问题	参考文献
小球藻 +细菌	TC	2mg/L	$T=25\pm0.5^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7.5\sim8.0$ 紫外线照射 0.8~0.9 WM	69%	需光条件、微藻采收 问题、二次污染	[12]
原位电 芬顿法	SDZ	40mg/L	$\text{pH}=3$, 电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$	74.1%	依赖稳定的催化剂	[13]
臭氧氧化	SDZ	10mg/L	$\text{pH}=9$	91.7%	对于水质复杂的实际 废水同浓度去除率仅 为 55.7%	[14]
秸秆生物 炭吸附	TC	20mg/L	$T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$	61.98%	需要改性进一步提 高去除率	[15]
反渗透膜	TC	400mg/L	$T=25\pm0.5^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6.7\sim6.8$	$\geq$ 43.10%	未确定饱和截留浓 度膜易污染	[16]
正渗透膜	TMP、 TC、 SMZ	500mg/L	$T=25\pm1.0^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, 0.5mol/L NaCl 溶液模拟海水	~100%	可能发生内浓差极 化	[17]

近年来，膜分离技术因操作简便、分离过程无相变、选择性高等优势备受关注^[10]。膜分离技术依据孔径大小可分为微滤膜 (MF)、超滤膜 (UF)、纳滤膜 (NF)、反渗透膜 (RO) 等，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^[11]。本篇主要通过介绍归纳各种处理抗生素废水的膜技术尤其是改性膜，讨论各种膜对抗生素的处理效果，为膜技术的进一步研究提供参考。

2 常规膜技术在抗生素废水中的应用研究

目前膜技术在水处理领域的应用已经相当广泛，但是专门用于处理畜禽类抗生素废水，尤其针对性处理多种类抗生素的膜技术研究还比较欠缺。畜禽废水中抗生素分子量约在 150 到 5000 之间，由常规的几种膜都可以进行截留。但是畜禽类废水中往往难降解物种类多、比重大，COD 高达几千上万 mg/L ，悬浮物和氨氮含量高，水质、水量变化也比较大，这些都是膜技术的应用面临的挑战。

2.1 RO 膜和 NF 膜

反渗透 (RO) 膜孔径在 0.5~10nm 之间，借助压力差推动，能够通过水分子并有效截留分子量大于 100 的有机物；纳滤 (NF) 膜孔径一般为 1~2nm，能截留分子量 150 以上的纳米级物质，两者的材质主要为醋酸纤维素 (CA)、磺化聚砜 (SPS) 等高分子化合物。四环素

(TC)在畜禽养殖中常被用作抑菌剂和生长促进剂,其分子量小并且具有良好的水溶性,常规水处理工艺对其去除效果较为有限。李伟英等测试了同一条件下日本东丽(Torray)公司TMN系列2寸芳香族聚酰胺卷式纳滤膜以及UTC70UB系列2寸芳香族聚酰胺卷式反渗透膜(膜有效面积均为 0.5m^2)对TC的吸附效率,实验结果表明,NF膜和RO膜对水中TC具有吸附作用,且吸附效果显著^[16]。虽然相较于絮凝、沉淀、消毒等常规水处理工艺RO膜和NF膜的处理效果显著,但是却需要相当一段时间进行处理,对最佳截留浓度也需要通过实验先行确定,而且处理过程中TC在两种膜表面的堆积也会引起膜孔阻塞对膜造成不可逆的污染,需要及时清洗或更换。

2.2 商用正渗透(FO)膜

正渗透(FO)膜不同于反渗透,其吸附原理是以汲取液(draw solution, DS)和原料液(feed solution, FS)间的渗透压差为驱动力,不需要外加压力和消耗能量,同时膜污染率也相对更低,在海水淡化、饮用水和污水处理领域应用广泛。丁嘉奇等使用丹麦Aquaporin A/S公司提供的仿生水通道蛋白膜(正渗透膜),孔径为 0.6nm ,对 $500\mu\text{g/L}$ 的甲氧苄啶(TMP)、四环素(TC)和磺胺甲恶唑(SMZ)进行截留测试,大部分条件下截留效率可以接近100%,虽然膜表面和SMZ相同的带电性会产生相斥作用,且共存污染物腐殖酸和牛血清白蛋白也会使膜的污染层变得致密,增加浓差极化从而不利于SMZ的截留,但致密的污染层依然能通过减小空间位阻增强尺寸排阻作用提高对TC的截留,且碱性条件下静电作用增强,抗生素的截留率会进一步升高;在实际废水的处理实验中也有极好的效果:SMZ最佳去除效果为91.20%,而运用FO膜截留二沉池出水中的SMZ,截留率最高可高于95%^[17]。然而,采用正渗透膜处理废水中的抗生素依赖于稳定的驱动液,且实际操作过程中有发生内浓差极化的可能,从而导致实际水通量减小,影响处理效率^[18]。

3 改性膜在抗生素废水中的应用

由前述可见,通量小,处理容量有限、寿命短、压力和能耗需求大,阻碍了现有的传统膜处理畜禽废水的实际应用^[19]。越来越多的研究者们开始关注改性膜的制备与应用。

纳滤膜的截留分子量介于反渗透膜和超滤膜之间,约为 $100\sim 2000\text{Da}$,能够截留包括多种抗生素的纳米级污染物,但实际操作中纳滤膜的膜通量却并不够理想,在有机溶剂中膜本身也会变得不稳定,张新辉等经测试发现三种纳滤膜(LES-90、NF-SH、Desal-DK)在有机溶剂(甲醇、乙醇、乙酸乙酯和丙酮)中浸泡后膜表面聚合链易发生重组或迁移,导致膜孔径和膜孔分布改变^[20]。且纳滤膜对操作压力也有较高的要求,以及较低的产水效率(目前的商用纳滤膜的纯水通量在 $5\sim 25\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ 之间^[21])都会导致运行成本和能耗的增加,也更容易受到污染。

膜的性能主要取决于的材质和架构^[16],对膜进行改性不仅可以降低膜表面接触角、提高亲水性从而进一步提高膜通量和处理效率,还可以进一步优化运行过程,提升抗水解稳定性和经济效益,从而解决常规膜处理操作中难以避免的问题。通过本体改性、表面

改性、共混改性等改性方法,膜技术的应用有望得到拓宽,针对畜禽废水的处理效果也会得到增强。

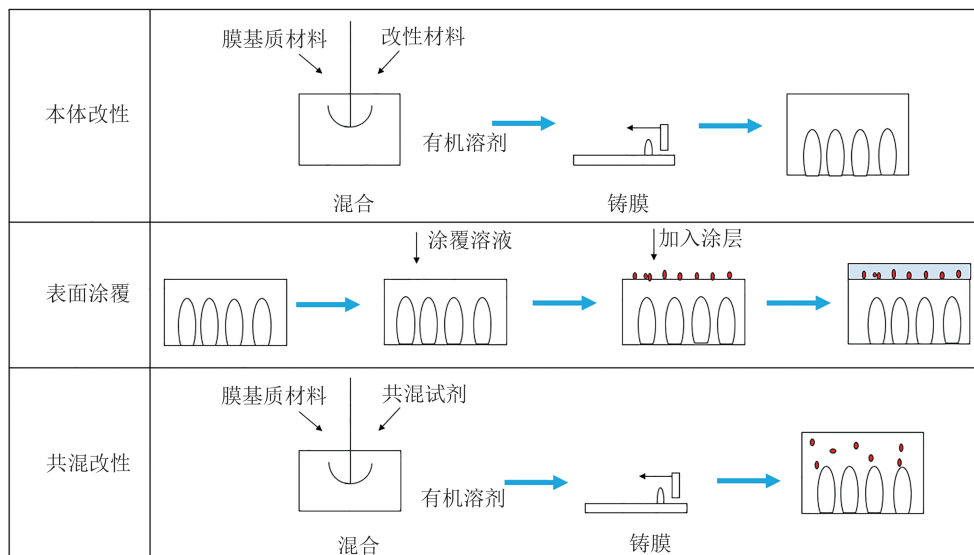


Fig. 1 Common membrane modification technology paths

3.1 本体改性

本体改性是通过化学反应将一些功能基团引入到聚合物分子链上,从而达到更优的膜吸附性能^[22]。程喜全采用氨基封端聚乙二醇分子与均苯三甲酰氯 (TMC) 通过界面聚合工艺制备聚乙二醇基复合纳滤膜,再通过改变界面聚合从而改变端氨基聚乙二醇分子量、分子结构等参数,获得综合分离性能优异的复合纳滤膜^[23]。经过测试,使用分子量 600g/mol 的端氨基聚乙二醇与分子量为 2000g/mol 的四臂端氨基聚乙二醇作为水相单体所制备的聚乙二醇基复合纳滤膜具有优异的亲水性能,纯水渗透通量可分别达 13.2L/(m²·h·bar) 与 9.4L/(m²·h·bar),是传统间苯二胺所制备聚酰胺复合纳滤膜的 3 倍以上,平均孔径分别为 0.42nm 和 0.38nm,截留分子量分别为 677.8g/mol 与 496.2g/mol,由于有饱和的醚氧基团,该种纳滤膜还具有优异的耐污染性能与耐氯性能与 MPDA/TMC 复合纳滤膜相比 (5bar 下约 7.8L/(m²·h·bar)),相同压力下聚乙二醇基复合纳滤膜溶液通量是其 4.5 倍以上,对 100mg/L 妥布霉素 (氨基糖苷类荷正电抗生素) 具有 92.4% 以上的截留率。

3.2 表面改性

膜的表面改性是在膜表面引入功能材料或改变官能团,主要有聚合物枝接和表面涂覆两种方法^[22]。任婧以聚砜 (PSF) 超滤膜为基底,制备了以单宁酸 (TA) 和甲苯-2,4 二异氰酸酯 (TDI) 为功能层的纳滤膜,通过交替浸渍法在膜表面原位生长 Ag₃PO₄ 光催化层,得到了具有可见光催化活性的 Ag₃PO₄ 复合纳滤膜,膜表面催化剂负载均匀,纯水通量为 4.5L/(m²·h·bar)^[24]。该膜具有良好的光电化学性能,对可见光吸收较强,电化学阻抗低,

瞬态光电流响应灵敏。该膜对磺胺甲恶唑 (SMZ) 和环丙沙星 (CIP) 两种污染物截留率超过 90%。在 pH=7 条件下, 可见光下运行 300min 内, 有效面积为 16cm², 对浓度为 10mg/L 的 SMZ 和 CIP 静态降解率大于 90%。

程喜全将其聚乙二醇基复合纳滤膜表面再加入多巴胺进行涂覆改性, 可以进一步优化孔径, 溶液通量仍可保持 MPDA/TMC 复合纳滤膜的 3 倍以上^[23]。通过调节进料温度、进料压力和进料流速可以改变膜的传质过程与浓差极化现象, 从而优化该种纳滤膜的分离性能。一定条件下, 该种复合膜对头孢氨苄的截留率可高达 93.1%, 渗透通量高达 20.5L/(m²·h·bar)。当浓度为 800mg/L 时, 仍具有优异的分离性能; 经过长期使用该种膜溶液通量依然稳定, 清洗后溶液通量易恢复, 可达 90% 以上。采用没食子酸 (GA)、聚乙烯亚胺 (PEI) 共涂覆制备新型疏松复合纳滤膜, 平均孔径约为 0.53nm, 截留分子量约为 950.0g/mol, 纯水渗透通量达 18.0L/(m²·h·bar), 接触角小于 40°, 因此具有良好的亲水性能和优异的耐污染性能。该种膜在醇类、四氢呋喃溶剂中性能稳定, 耐溶剂性能优异。当进料温度为 25℃, 进料压力为 5bar, 进料流量为 70L/h 时, 该种膜对阿奇霉素 (大环内酯类) 的渗透通量可高达 8.26L/(m²·h·bar), 截留率高达 96.3%。

3.3 共混改性

共混膜可以同时发挥有机基体和共混试剂的优势, 提高复合膜的吸附性能、表面亲疏水性和机械性能, 根据共混试剂的物化性质可分为无机共混膜和有机共混膜^[22]。超滤膜的平均孔径为 3~100nm, 以压力为推动力, 常应用于截留胶体级微粒和大分子, 而并不适用于处理低分子量的抗生素类有机污染物, 黄俊等用水热法对二氧化钛 (TiO₂) 进行氮掺杂并与还原氧化石墨烯 (RGO) 复合, 得到具有可见光响应的氮掺杂 TiO₂/RGO 复合光催化剂 (N-TiO₂-RGO 复合光催化剂), 利用浸渍-沉淀相转化法 (L—S 相转化法) 对聚偏氟乙烯 (PVDF) 进行共混改性, 获得 N-TiO₂-RGO 共混改性 PVDF 超滤平板膜, 因为其表面具有 Ti—N、吡咯 N(C—N—C) 和 O—Ti—N 和吡啶 N (C—N=C) 等 N-TiO₂-RGO 复合光催化剂的特异性结构, 这些结构使 N-TiO₂-RGO 复合光催化剂与 PVDF 原材料结合紧密, 从而使膜具有良好的光催化特性和截留特性^[25]。在可见光照射 90min 后, 对喹诺酮类抗生素诺氟沙星 (NOR) 的降解率可达 93.6%。N-TiO₂-RGO 共混改性 UF 膜能够分解膜表面吸附的有机污染物, 缓解有机污染物对膜孔的堵塞, 其抗污染性也因此能得到改善。

季超用自然界中亲水性纤维状物质 APT 作为一种添加剂加入铸膜液中, 通过相转化法制备出聚偏氟乙烯 PVDF/APT 复合超滤膜, 利用 APT 吸附和超滤耦合工艺去除水中的 TC^[26]。APT 添加量为 6wt% 时, 膜具有较好的综合性能。同原膜相比, 复合膜孔径变小, 亲水性、水通量、蛋白截留和抗污染能力提高, 通量由 104.1L/(m²·h·bar) 增加到 232.4L/(m²·h·bar); 牛血清蛋白 (BSA) 污染后, 复合膜通量恢复率由 37.9% 上升到 59.4%, 四环素 (TC) 去除率可达 90%~98%。APT 吸附 TC 后结构不会破坏也不会影响层间距离和造成任何剥落或反应, 且在耦合系统中膜污染是可逆的, 定期进行反冲洗可以实现通量回收。

杨帆通过共混方式采用浸没沉淀相转化法将具有介孔结构的光催化剂 $g-C_3N_4$ (MCN) 和 MOF 材料 UIO-66 负载到 PVDF 中制备了 MCN_x-MOF_y-PVDF 杂化膜, 光催化性能最佳时 $MCN_{80}-MOF_8-PVDF$ 经过 140min 后对 2mg/L 环丙沙星 (CFX) 的降解率可达 100%^[27]。相比于 PVDF 膜, $MCN_{80}-MOF_8-PVDF$ 膜接触角降低了 32.5%, 亲水性更佳, 初始纯水通量提升了 44%, 可达 $317 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, 而污染物截留性能没有明显衰减, 同时由于 UIO-66 的加入, 通量恢复比率 (FRR) 提高约 28%, 亲水性膜表面更易与水分子在氢键作用下形成水化层, 阻止有机污染物被膜基质吸附, 占比较大的可逆污染物得以通过简单方式去除, 膜的抗污染性能大大提高, 运行性能可以快速恢复, 运行周期也得到了延长。

Table 2 Application performance of common modified membranes

膜类型	改性方法	目标污染物	起始浓度	去除率	纯水通量 $L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$	参考文献
纳滤膜	本体改性	妥布霉素	100mg/L	>92.4%	$13.2 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ $9.4 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$	[23]
纳滤膜	聚合物强化	双酚 A、左氧氟沙星、罗红霉素	300 μ g/L	70%、81% 和 96%	$22.8 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ $18.0 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$	[20]
超滤膜	表面改性	磺胺甲恶唑	10mg/L	>90%	$4.5 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$	[24]
纳滤膜	表面改性	头孢氨苄 阿奇霉素	-	93.1%、 96.3%	$18.0 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$	[23]
-	表面改性	四环素、双酚 A	30mg/L	91.6%、 90.3%	$152.8 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ $L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ $L/(m^2 \cdot h \cdot bar)L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$	[28]
纳滤膜	表面改性	环丙沙星、四环素、土霉素、左氧氟沙星和红霉素	50mg/L	>90%	$22.5 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$	[29]
超滤膜	共混改性	诺氟沙星	10mg/L	93.6%	-	[25]
超滤膜	共混改性	COD _{Cr} 、四环素、浊度	123.7 μ g/L (TC)	56.1%、95.3 $\pm$ 0.4%、99.7 $\pm$ 0.2%	$232.4 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$	[26]
-	共混改性	头孢克肟	2mg/L	100%	$317 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$	[27]
超滤膜	共混改性	磺胺甲恶唑	100mg/L	92.63%	-	[30]

3.4 改性膜在抗生素废水处理中的应用现状

早在上个世纪, 国外就有研究者利用膜技术处理实际畜禽类废水并获得了一定的处理效果。LARS 等采用固液分离和反渗透膜技术处理奶牛场和养猪场废水, 处理后 COD_{Cr}、TN、TP 进水浓度分别由 8850、1050、60mg/L 降至 39.0、42.0、0.02mg/L, 整体去除率达 94% 以上^[31]。PIETERS 等采用固液分离和陶瓷膜反渗透处理养猪废水, 经膜分离后 COD_{Cr} 浓度由 15000mg/L 降至 198mg/L, 其余指标去除率也达 91% 以上, 对 COD、氨氮、SS、TP 等有很好的去除效果^[32]。季超以实际奶牛场二级出水废水为进水通过 PVDF/APT 复合超滤膜, 最佳的工艺条件下 COD_{Cr}、TC 和浊度去除率分别为 56.1%、95.3 $\pm$ 0.4% 和 99.7 $\pm$ 0.2%^[26]。贾瑞宝等发明的以聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、纳米

TiO₂、三氯化铁 (FeCl₃) 等材料作为添加剂, 物理共混改性制成的超滤膜, 包括三种 PPTFe 改性超滤膜、一种 PVDF 改性超滤膜、PVDF-PVP (PP) 改性超滤膜和 PVDF-PVP-TiO₂ (PPT) 改性超滤膜^[30]。测试中几种膜对磺胺嘧啶 (SDZ) 的去除都有良好的效果, 如采用 PPTFe 膜与 UV 光照的结合去除 SDZ, 去除率为 92.63%。这些改性膜也有望投入到畜禽废水的处理中。目前我国改性膜投入于畜禽类废水中抗生素处理的应用实例仍有所欠缺, 而在工业生产和制药污废水处理等领域较为多见。同时今后针对抗生素的膜改性方法研究也有待进一步拓展。

对于实际畜禽废水, 往往还共存大量无机盐与少量重金属, 共存无机盐会与重金属竞争截留位点, 明显抑制抗生素的去除效果。在实际电镀废水处理过程中, 主要存在几方面的问题^[27]: (1) 基于功能基化学作用的污染物去除过程需要一定的水力停留时间, 通常会牺牲膜的渗透性能以增加污染物与膜界面的接触时间; (2) 随着膜改性过程中吸附剂或功能基的引入, 膜孔结构改变, 吸附剂团聚, 功能基产生空间位阻等, 从而膜渗透性能降低; (3) 对于各种兼具吸附功能的改性膜, 再生是技术应用的关键步骤, 而目前对吸附过程的再生方式仍主要采用药剂脱附或电化学再生, 需控制污染物的去除过程间歇运行; (4) 由于畜禽废水的复杂性, 共存重金属与抗生素可能产生络合甚至团簇效应, 污染膜界面, 从而降低膜使用周期。

4 结 语

虽然目前我国对畜禽类废水中的抗生素浓度还没有明确的规定限制, 但是“十四五”规划对新污染物的防控愈加重视, 抗生素进入环境的危害也正在引起更多人的关注, 国内外对畜禽类抗生素废水的研究也越来越多, 膜技术理论也将越来越完善, 更多新技术亟待探索和投入应用, 也需要更多的实际废水通过膜技术降解的处理数据作为参考。

面对废水中的多种抗生素, 应针对性地进行治理, 让膜技术高能效高经济效益低能耗等优点得到充分发挥。相较于传统膜, 改性膜的制备工艺更加精细, 未来改性膜技术投入实际应用还应考虑到: (1) 提升膜抗污染性, 进一步延长使用寿命和降低成本, 解决被截留下的污染物的处理问题; (2) 调控改性材料的用量和形式, 以达到膜的高质量批量制备生产、工艺模式的优化和配套设施设备的完善, 在实际应用中趋于智能化、集成化; (3) 促进改性膜技术多种方法的结合与新的改性膜技术的拓展, 针对不同养殖废水的实际情况确定最佳处理技术。

参考文献

- [1] 杨硕. 畜禽养殖废水的抗生素污染现状及检测方法 [J]. 农业与技术, 2020, 40(21): 107-108.
- [2] 吴丹丹, 张乔丹, 黄鑫, 胡昊. 菌-藻共生系统处理畜禽养殖废水的研究进展 [J]. 安徽建筑大学学报, 2021, 29(3): 98-105.

- [3] 冯宝佳, 曾强, 赵亮, 张磊, 王睿, 刘洪亮. 水环境中抗生素的来源分布及对健康的影响 [J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(1): 14-17+21.
- [4] Wen X, Mi J, Wang Y, Ma B, Zou Y, Liao X, Liang J, Wu Y. Occurrence and contamination profiles of antibiotic resistance genes from swine manure to receiving environments in Guangdong Province southern China [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2019, 173: 96-102.
- [5] 张志强. 设施菜田土壤四环素类抗生素污染与有机肥安全施用 [D]. 中国农业科学院, 2013.
- [6] 何良英. 典型畜禽养殖环境中抗生素耐药基因的污染特征与扩散机理研究 [D]. 中国科学院研究生院 (广州地球化学研究所), 2016.
- [7] Debnath A, Thapa R, Chattopadhyay K K, Saha B. Spectroscopic studies on interaction of congo red with ferric chloride in aqueous medium for wastewater treatment [J]. *Sep Sci Technol*, 2015, 50(11): 1684-1688.
- [8] Bao Y, Zhou Q, Guan L, Wang Y. Depletion of chlortetracycline during composting of aged and spiked manures [J]. *Waste Manage*, 2009, 29(4): 1416-1423.
- [9] Mohring S, Strzysch I, Fernandes M R, Kiffmeyer T K, Tuerk J, Hamscher G. Degradation and elimination of various sulfonamides during anaerobic fermentation: a promising step on the way to sustainable pharmacy? [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(7): 2569-2574.
- [10] 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]. 中国农业科学院, 2019.
- [11] 尹福斌, 詹源航, 岳彩德, 胡旭朝, 朱志平, 董红敏. 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.
- [12] De Godos I, Muñoz R, Guieysse B. Tetracycline removal during wastewater treatment in high-rate algal ponds [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 229: 446-449.
- [13] 岳振. 原位电芬顿法深度处理畜禽养殖废水中磺胺嘧啶研究 [D]. 武汉轻工大学, 2020.
- [14] 丁思佳, 孙贤波, 刘勇弟, 蔡正清. 畜禽废水中磺胺嘧啶的臭氧氧化特性及机理 [J]. 水处理技术, 2020, 46(1): 32-37.
- [15] 戴田池. 改性秸秆生物炭吸附水中磷酸盐和四环素效能及机理研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2021.
- [16] 李伟英, 陆辉, 李平波, 石恬恬. 纳滤膜和反渗透膜去除水中四环素的性能 [J]. 同济大学学报 (自然科学版), 2013, 41(5): 735-741.
- [17] 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.
- [18] 祁伟健, 张胜寒, 王若彤, 王智麟, 董旭明. 正渗透膜研究进展及其在电厂水处理中的应用 [J]. 现代化工, 2022, 42(1): 85-89.

- [19] Zinadini S, Zinatizadeh A A, Rahimi M, Vatanpour V, Zangeneh H. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates [J]. *J Membrane Sci*, 2014, 453(3): 292-301.
- [20] 张新晖, 袁其朋, 方力, 杨晓进. 有机溶剂中纳滤膜通量和截留率的研究 [J]. 北京化工大学学报 (自然科学版), 2004, 31(6): 5-8
- [21] 黄亚雪. 高通量POSS改性纳滤膜制备及效能研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2019.
- [22] 张艳红, 刘伟京, 尤本胜, 崔朝亮, 邢卫红. 用于电镀废水处理的膜技术研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2021, 41(4): 147-153.
- [23] 程喜全. 界面聚合制备中空纤维复合纳滤膜的基础研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2012.
- [24] 任婧. Ag_3PO_4 复合纳滤膜及其可见光催化去除 PPCPs 的研究 [D]. 西安建筑科技大学, 2021.
- [25] 黄俊. N掺杂 TiO_2 -RGO 共混改性膜的制备及其可见光催化特性研究 [D]. 广东工业大学, 2020.
- [26] 季超. 带衬增强型中空纤维膜的制备及其在四环素废水处理中的应用 [D]. 中国农业科学院, 2018.
- [27] 杨帆. g- C_3N_4 及 UIO-66 对 PVDF 膜的功能化改性及复合膜性能研究 [D]. 北京交通大学, 2020.
- [28] Zhang R, Liu Y, Li Y, Han Q, Zhang T, Zeng K, Zhao C. Preparation of polyvinylidene fluoride modified membrane by tannin and halloysite nanotubes for dyes and antibiotics removal [J]. *J Mater Sci*, 2021, 56(17): 1-13.
- [29] He B, Peng H, Chen Y, Zhao Q. High performance polyamide nanofiltration membranes enabled by surface modification of imidazolium ionic liquid [J]. *J Membrane Sci*, 2020, 608: 118202.
- [30] 山东省城市供排水水质监测中心. 一种去除水中磺胺类抗生素的改性超滤膜及制备方法和应用:CN202010467454.5 [P].2020-08-25.
- [31] Thörneby L, Persson K, Trägårdh G. Treatment of liquid effluents from dairy cattle and pigs using reverse osmosis [J]. *J Agric Eng Res*, 1999, 73(2):159-170.
- [32] Pieters J G, Neukermans G, Colanbeen M. Farm-scale membrane filtration of sow slurry [J]. *J Agric Eng Res*, 1999, 73(4): 403-409.
- [33] Li T, Zhang W, Zhai S, Gao G, Ding J, Zhang W, Liu Y, Zhao X, Pan B, Lv L. Efficient removal of nickel (II) from high salinity wastewater by a novel PAA/ZIF-8/PVDF hybrid ultrafiltration membrane [J]. *Water Res*, 2018, 143: 87-98.

(责任编辑 张楠)