

沼液预处理最优混凝搅拌条件的研究

江晖, 曾庆文, 罗正维, 胡龙志, 耿文华, 韦萍

(南京工业大学 生物与制药工程学院, 南京 211816)

摘要: 通过混凝法对沼液进行预处理最优条件的研究,为沼液预处理提供参考。在实验室条件下,对 COD、TN、TP、色度和 SS 的去除率综合评价混凝工艺效果。实验中依次进行混凝剂投加量、助凝剂投加量、pH 和搅拌强度的单因素实验,进而通过正交实验确定沼液预处理最优的混凝搅拌条件。试验结果表明:PAC 投加量为 4 g/L、PAM 投加量为 50 mg/L、搅拌速度为 200 r/min、混凝阶段同时投加 PAC 和 PAM,处理后的水样 COD、TN、TP、色度和 SS 分别为 216.20、181.99、0.18、11.77 和 71.67 mg/L,去除率分别达到 92.51%、88.85%、99.75%、98.37% 和 89.46%,达到畜禽养殖业污染物排放标准(GB18596-2001),减轻了后续污水处理的负荷,为沼液实际处理提供了理论支持。

关键词: 沼液; 水污染; 水处理; 混凝工艺; 污染物去除率

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2014)03-0147-05

Study on optimal condition of coagulation and agitation in pretreatment of biogas slurry

JIANG Hui, ZENG Qingwen, LUO Zhengwei, HU Longzhi, GENG Wenhua, WEI Ping

(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

Abstract: The optimal condition of pretreatment of biogas slurry by coagulation was researched in order to provide reference for the pretreatment of biogas slurry. The effects of coagulant technique were evaluated according to the removal of COD, TN, TP, color and SS under laboratory conditions. The optimum technological conditions were determined based on the single factor and orthogonal experiments. The results showed that in the conditions of which dosage of PAC is 4 g/L, dosage of PAM is 50 mg/L, stirring speed is 200 r/min, while PAC and PAM are added in stage of coagulation, the contents of COD, TN, TP, color and SS were decreased to 216.20, 181.99, 0.18, 11.77 and 71.67 mg/L respectively, the removal rate of COD, TN, TP, color and SS were reached to 92.51%, 88.85%, 99.75%, 98.37% and 89.46% respectively, which could completely meet the discharge standard of pollutants for livestock and poultry breeding(GB18596-2001), which can reduce the load of subsequent wastewater treatment and provide theoretical support for the practical treatment of biogas slurry.

Key words: biogas slurry; water pollution; water treatment; coagulation technique; removal rate of pollutant

近年来,我国畜禽养殖业沼气工程建设事业快速发展,沼气生产过程中产生的大量沼液,使得周边环境常常产生过饱和现象,消纳沼液的土地面积远不能满足畜牧业的发展,加上中国大部分规模化养殖业种养分离的现实,直接还田利用很难实现,其出路问题备受关注^[1-2]。

2010年畜禽养殖业的化学需氧量、氨氮排放量

分别达到148万t和65万t,分别占全国排放总量的45%和25%,占农业源的95%和79%,畜禽养殖带来的污染已成为环境污染的重大来源^[3]。畜禽养殖污染物具有排放总量大、污染比例高和区域差异明显等特点。根据第一次全国污染源普查动态更新数据,2010年畜禽养殖业主要水污染物排放量中化学需氧量、氨氮排放量分别为当年工业源排放量

收稿日期:2014-01-17; 修回日期:2014-01-25

基金项目:国家科技支撑计划项目(2011BAD15B02); 863计划(2012AA021405); 省科技支撑计划项目(BE2010359)

作者简介:江晖(1983-),男,江苏姜堰人,硕士研究生,主要研究方向为环境生物技术。

的3.23倍、2.30倍^[4]。特别是沼液排放量大、有机质浓度高、含氮量高,如处理不当,势必会对我国城市环境、饮用水源、农业生态产生直接威胁和危害^[5-6]。

沼液中大量的氮、磷等营养物质进入水体后,促使水生生物过度繁殖、水体中溶解氧急剧下降,易发生富营养化。研究表明,太湖外部污染总量中,工业污染源仅占10%~16%,而农业面源污染高达59%,其中畜禽养殖污染占较大比例^[4]。部分地区畜禽数量迅速增加,废弃物排放量严重超过土地消纳能力,导致土壤空隙堵塞,造成土壤透气、透水性下降及板结、盐化,严重影响土壤质量和农作物生长^[7-8];畜禽饲料添加剂中的激素、抗生素、铁、铜、锌、铬等物质,随着沼液还田,长期过量累积,导致土壤和地下水环境污染、有毒有害物质增加,间接造成粮食、蔬菜等农产品质量下降,直接威胁食品安全^[4,9-10]。

随着人们对环境要求的提高,以及养殖业的不断发展,对畜禽粪污水和沼渣沼液的安全处理的需求越来越迫切^[11-12]。马焕春等^[13]通过铁炭微电解对沼

液进行预处理,有效降低沼液COD和氨氮的浓度,减轻了后续处理带来的困难;高慧等^[14]采用Fenton法和混凝法处理生活垃圾处理厂厌氧发酵后的沼液,有效提高沼液COD去除率及其可生化性能。本文采用混凝法对南京工业大学300 m³沼气工程的沼液进行预处理试验研究。通过考察混凝剂投加量、助凝剂投加量、pH、搅拌强度的单因素实验,和正交实验确定沼液预处理最优的混凝搅拌条件,达到最佳预处理效果,为后续的污水处理减轻压力。

1 材料与方法

1.1 试验沼液

沼液取自南京工业大学300 m³沼气工程的沼液储池,该项目应用沼气发酵技术对高浓度人粪尿、秸秆进行资源化开发和多层次利用,既制取了优质气体燃料,又可利用沼渣开发有机肥料,过滤后的沼渣又对校园内的花草树木进行施肥,节省了成本还治理了环境污染,从而建立起以生物质为纽带的良性生态循环。沼液经过50目的标准筛网去除粗杂质,采取避光保存。实验期间沼液水质指标如表1所示。

表1 水样水质指标

				mg/L
COD	TN	TP	SS	色度/度
2880.00 ± 37.60	1743.18 ± 27.47	67.80 ± 6.50	840.12 ± 20.27	689.25 ± 31.44

1.2 试验仪器与药品

试验仪器:TA6-3程控混凝实验仪(武汉恒岭科技有限公司),PHS-3C型精密pH计(上海雷磁有限公司),Spectrumlab 752s紫外可见分光光度计(上海棱光技术有限公司),HVE-50灭菌锅(Hirayama Manufacturing Coproration, Japan)等。

试验药品:聚合氯化铝(Polyaluminium Chloride, PAC, Al₂O₃ ≥ 29%,工业级),聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAM,阴离子型,工业级),浓硫酸(98%,分析纯),硫酸银(分析纯),重铬酸钾(分析纯),硫酸亚铁铵(分析纯),硫酸汞(分析纯),过硫酸钾(分析纯),氢氧化钠(分析纯),浓盐酸(分析纯),抗坏血酸(分析纯),钼酸铵(分析纯),1,10-菲罗啉(分析纯)等。

1.3 试验方法

每组实验按照1000 mL实验沼液投加PAC和PAM,药剂投加顺序和搅拌强度设定如图1所示,静置沉淀30 min后取上清液分析其COD、TN、TP、色度和SS。

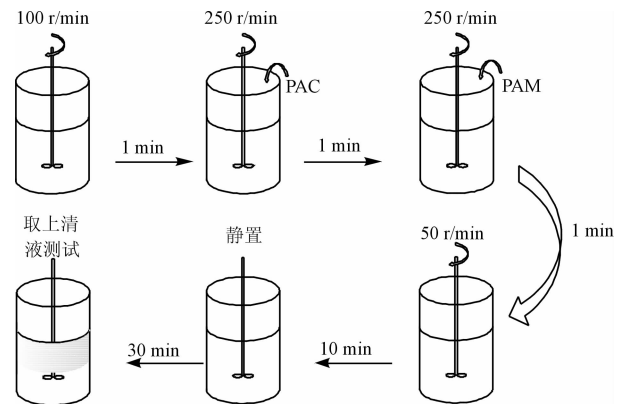


图1 实验操作流程

通过单因素对比实验确定PAC、PAM投加量、pH以及反应最佳搅拌强度,再通过正交实验确定最佳水力条件,在试验最佳条件的基础上,确定PAM的最佳投加时间。

1.4 测试分析项目

COD:重铬酸钾法(GB11914-89);TN:碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(GB11894-89);TP:钼酸铵分光光度法(GB11893-89);色度:铂钴比色法

(GB11903-89);SS:重量法(GB11901-89)。

2 结果与分析

2.1 PAC 混凝剂投加量对沼液处理效果的影响

分别选取 PAC 投加量为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0 g/L,经 1.3 试验方法进行,测定水样的 COD、TN、TP、色度和 SS,各指标去除率与 PAC 投加量之间的关系如图 2 所示。结果显示,随着 PAC 投加量的不断上升,COD、TN、TP、色度和 SS 去除率也不断稳步上升,在 PAC 投加量为 4.0 g/L 时:COD 去除率超过 80%,达到 82.80%,并随着 PAC 投加量的继续增加,去除效果增加不明显,这是因为胶体被过多的絮凝剂所包围,失去同其他胶体结合的机会;TN 在此处出现转折,但整体趋势呈上升;色度在此处去除率达到 95.78%,并随 PAC 投加量的增大去除效果增加不明显;TP 和 SS 在此处达到最高去除率,分别为 82.88% 和 98.53%,随着投加量的增加 TP 和 SS 去除率有下降趋势,这可能是由于 PAC 投加量过大时,胶体表面相反的电荷使得刚脱稳的胶体又重新获得稳定^[1],从而导致水中 SS 去除率下降;而水中的 Al^{3+} 与 TP 中含量居多的正磷酸盐生成沉淀,当正磷酸盐被去除后,通过增加 PAC 投加量并不能去除 TP 中的聚合磷酸盐和有机磷^[15],因而去除效果下降。

综上所述,在权衡各指标去除效果的基础上,为节约成本,确定最终 PAC 投加量为 4.0 g/L。

2.2 PAM 助凝剂投加量对沼液处理效果的影响

在上述实验确定的 PAC 投加量的条件下,考察 PAM 投加量对沼液处理效果影响。PAM 投加量分别为 0、10.0、20.0、30.0、40.0 和 50.0 mg/L,经 1.3 试验方法进行,测定水样的 COD、TN、TP、色度和 SS,各指标去除率与 PAM 投加量之间的关系如图 3

所示。从图中可以看出,在不加 PAM 的情况下,PAC 也可以取得一定量的混凝效果,但是矾花的粒径较小,沉淀性能较差;随着 PAM 投加量的不断上升,COD、TN、TP、色度和 SS 去除率也不断稳步上升。在 PAM 投加量为 40.0 mg/L 时,COD 和 TN 去除率达到最高,分别为 88.60% 和 80.30%,TP、色度和 SS 在此处去除率并未最高,分别达到 99.25%,94.02% 和 93.34%,与其最高去除率相距不大。随着 PAM 投加量的增加,SS 去除率出现明显下降,这可能是由于 PAM 浓度过大时,高分子之间存在竞争作用,导致杂质聚集因这种竞争作用反而分散,絮体粒径反而变小^[1]。综合不同 PAM 投加量下各项指标去除效果的情况,PAM 投加量最终定为 40.0 mg/L。

2.3 pH 对沼液处理效果的影响

在 PAC、PAM 投加量确定的条件下,考察 pH 值对沼液处理效果影响。考虑到在实际生产应用中调节沼液 pH 带来的成本增加及操作繁琐,在保证去除率差距不大的前提下,尽可能保持在原沼液 pH 条件下进行处理,所以本实验设计 pH 分别为 7.5、原值(7.78)和 8.0,经 1.3 试验方法进行,测定水样的 COD、TN、TP、色度和 SS,各指标去除率与 pH 值之间的关系如图 4 所示。结果显示,在 pH 分别为 7.5、原值和 8.0 时,COD 去除率分别为 93.60%、93.42% 和 93.47%,TN 去除率分别为 73.98%、73.86% 和 75.89%,TP 去除率分别为 99.72%、99.74% 和 99.78%,色度去除率分别为 98.73%、98.76% 和 98.72%,SS 去除率分别为 94.27%、94.70% 和 93.55%,相比较原值与前后 pH 值的去除率,差距不大,所以可以直接利用原沼液进行处理,同样可以达到高的去除效果。

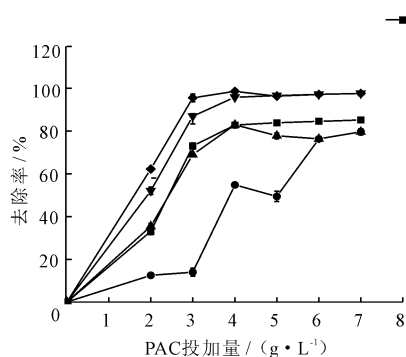


图2 PAC 投加量对去除 COD、TN、TP、色度和 SS 的影响

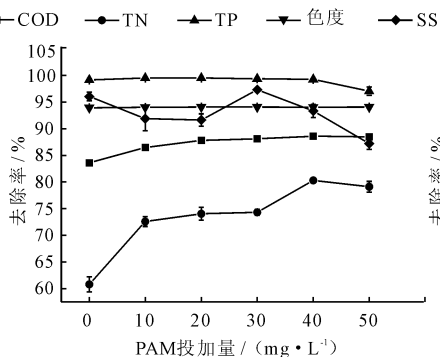


图3 PAM 投加量对去除 COD、TN、TP、色度和 SS 的影响

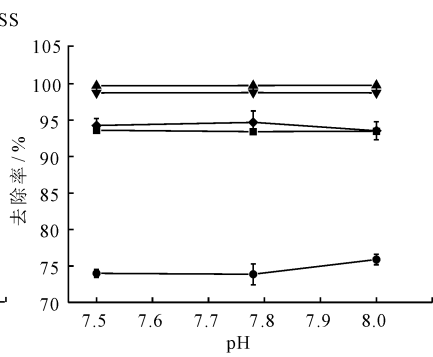


图4 pH 对去除 COD、TN、TP、色度和 SS 的影响

2.4 搅拌强度对沼液处理效果的影响

在 PAC、PAM 投加量以及 pH 值确定的条件下,考察了搅拌强度对沼液处理效果影响。转速分别为 100、150、200、250 和 300 r/min,经 1.3 试验方法进行,测定水样的 COD、TN、TP、色度和 SS,各指标去除率与转速之间的关系如图 5 所示。搅拌速度很大程度上决定了混凝的效果,结果显示,从 100 ~ 300 r/min 转速下,COD 去除率趋于平稳,上下波动不大,并在 250 r/min 转速下达到最高去除率,为 92.75%;在 100 r/min 转速下 TN 去除率达到最高,为 80.88%,在 250 r/min 转速下去除率为 80.29%;在转速为 200 r/min 时,TP 去除率达到最高,为 99.55%,在 250 r/min 转速下去除率为 99.53%,两者相差甚小;从 100 ~ 250 r/min 转速下,色度和 SS 去除率平稳增加,并在 250 r/min 转速下达到最高去除率,分别为 98.45% 和 94.35%。在 300 r/min 转速下,各指标去除率反而降低,这可能是水流剪力随之增大,使已形成的絮凝体被重新打碎。综合不同转速下各项指标去除效果的情况,转速最终定为 250 r/min。

2.5 通过正交实验确定最佳水力条件

选定 PAC 投加量、PAM 投加量、搅拌强度作为影响处理效果的 3 个主要因素,每个因素选定 3 个水平,进行正交实验,如表 2。

正交实验组对去除 COD、TN、TP、色度和 SS 的影响见图 6。当 PAC 投加量为 5.0 g/L 时(即试验序号 7、8 和 9)综合去除率相较于其余组要好,但在实验过程中,观察到当 PAC 投加量超过 5.0 g/L 时,混凝沉淀 30 min 后的污泥体积超过 650 L,其余组基本在 400 L 左右,考虑到在实际生产过程中产生大量污泥带来的后续处理问题,从而确定混凝试验的最佳试验条件为:混凝剂(PAC)的投加量为 4.0 g/L,助凝剂(PAM)的投加量为 50.0 mg/L,转速为 200 r/min。

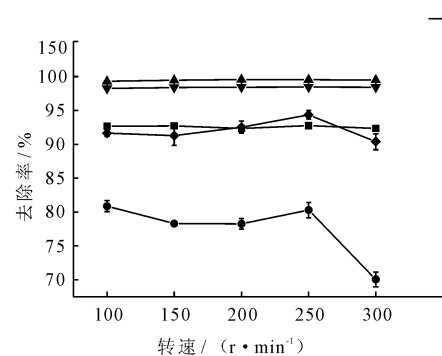


图 5 转速对去除 COD、TN、TP、色度和 SS 的影响

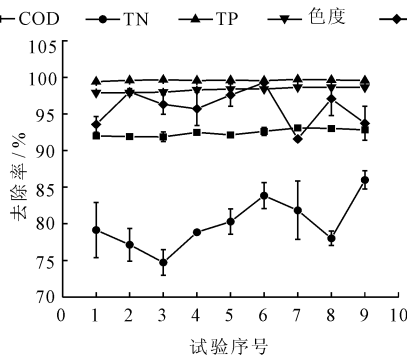


图 6 正交实验组对去除 COD、TN、TP、色度和 SS 的影响

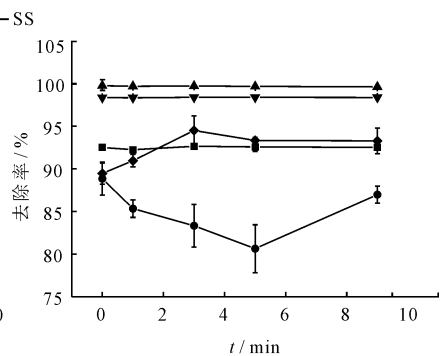


图 7 PAM 投加时间对去除 COD、TN、TP、色度和 SS 的影响

表 2 正交实验表 g/L, mg/L, r/min, %

试验序号	PAC 投加量	PAM 投加量	搅拌强度	COD 去除率
1	3.0	30.0	200	92.00
2	3.0	40.0	250	91.91
3	3.0	50.0	300	91.87
4	4.0	30.0	250	92.48
5	4.0	40.0	300	92.13
6	4.0	50.0	200	92.61
7	5.0	30.0	300	93.10
8	5.0	40.0	200	93.01
9	5.0	50.0	250	92.83
K_1	275.78	277.58	277.62	
K_2	277.22	277.05	277.22	
K_3	278.94	277.32	277.10	
R	1.05	0.18	0.17	

2.6 药剂间隔投加时间对沼液处理效果的影响

当 PAC 的投加量为 4.0 g/L, PAM 的投加量为 50.0 mg/L, 以 200 r/min 的搅拌速度搅拌 1 min, 再以 50 r/min 慢速搅拌 10 min, PAM 投加时间分别为 0、1、3、5 和 9 min 时对 COD、TN、TP、色度和 SS 去除效果的影响如图 7 所示。结果显示, COD 去除率趋于平稳, 上下波动不大, 并在间隔时间为 3 min 时达到最高去除率, 为 92.64%, 与间隔时间为 0 min 时的去除率 92.51% 相差甚小; 在间隔时间为 0 min 时, 即 PAC 与 PAM 同时加入, TN 和 TP 去除率达到最高, 分别为 88.85% 和 99.75%; 色度去除率在间隔时间为 5 min 时达到最高, 为 98.40%, 在间隔时间为 0 和 3 min 时去除率也分别达到 98.37% 和 98.39%; SS 去除率在间隔时间为 3 min 时达到最高, 为 94.51%, 在间隔时间 0 min 时去除率为 89.46%。综合以上各项指标去除效果的情况, 最终确定 PAM 间隔投加时间为 0 min, 即 PAC 与 PAM 同时投加。

3 结 语

本实验采用混凝搅拌沉淀法对沼液进行预处理,着眼于研究最佳的混凝搅拌条件。

(1) PAC 投加不足时,杂质不能充分凝结并聚集成团;投加量过大时,对后续污泥处理带来压力,所以 PAC 投加量应在一个适当的范围内。

(2) 由于 PAM 能在固体颗粒间架桥,使得絮体粒度逐渐增大,从而起到助凝作用而迅速将杂质沉降下来。但是当 PAM 浓度较高时,颗粒聚集因助凝剂的竞争而分散,粒径反而减小,影响了沉降效果。

(3) 当转速过小时,混凝剂和助凝剂不能与沼液混合均匀,不能充分沉降杂质;而搅拌速度过大时,水流剪力也随之增大,絮体就会破碎,并且浪费能源,所以转速应控制在一定的范围内。

(4) 对沼液进行混凝沉淀实验,通过单因素和正交试验确定了最佳试验条件:PAC 投加量为 4.0 g/L、PAM 投加量为 50.0 mg/L、搅拌速度为 200 r/min、PAM 为与 PAC 同时投加。

(5) 在最佳试验条件下,经混凝沉淀处理后,水样 COD、TN、TP、色度和 SS 分别为 216.20、181.99、0.18、11.77 和 71.67 mg/L,去除率分别达到 92.51%、88.85%、99.75%、98.37% 和 89.46%,达到畜禽养殖业污染物排放标准(GB18596-2001),减轻了后续污水处理的负荷。

参考文献:

- [1] 唐李琪,朱洪光,陈杰,等. 混凝工艺去除鸡粪厌氧消化液有机物及条件优化研究[J]. 中国沼气,2010,28(6): 7-12.
- [2] 丁少华,王志荣,黄武,等. 养殖场沼液处理实用技术探索与应用实例[J]. 中国沼气,2010,28(3):38-40.

- [3] 任继慧. 畜禽治污纳入“十二五”规划[J]. 农经,2011, (1):40-41.
- [4] 环境保护部,农业部. 全国畜禽养殖污染防治“十二五”规划发布[J]. 当代畜牧,2013,(1):45.
- [5] 陈思琳,刘方,张登宇,等. 木炭和活性炭对沼液中氨态氮,总磷和化学需氧量的吸附效果[J]. 贵州农业科学, 2012,40(3):204-206+210.
- [6] 骆林平. 沼液浓缩液与化肥配施对水稻和油菜产量及品质的影响[D]. 杭州:浙江农林大学,2010.
- [7] 田思文,彭举威,林英姿,等. 畜禽养殖废水生物处理技术现状[J]. 吉林建筑工程学院学报,2012,29(4):49-51.
- [8] Chen Rui, Wang Xiaoli, Fu Xueqi, et al. Application of membrane bioreactor seeded with aerobic granular sludge for livestock farm wastewater treatment[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2007, 46 (S1): 185-186.
- [9] 桑磊,周丽娜,邓欢. 畜禽养殖业废水处理技术研究与应用[J]. 中国资源综合利用,2010,28(2):26-30.
- [10] 冷庚,但德忠. 畜禽废水处理技术及其应用进展[J]. 四川环境,2009,28(1):68-72.
- [11] Karim K, Thomas Klasson K, Hoffmann R, et al. Anaerobic digestion of animal waste: effect of mixing[J]. Biore-source Technology, 2005, 96(14):1607-1612.
- [12] Wen Z, Frear C, Chen S. Anaerobic digestion of liquid dairy manure using a sequential continuous - stirred tank reactor system[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007, 82(8):758-766.
- [13] 马焕春,陈玉成. 沼液的铁炭微电解预处理研究[J]. 农机化研究,2013,35(11):235-238.
- [14] 高慧,王敏. Fenton-混凝法处理生活垃圾沼液试验研究[J]. 工业用水与废水,2010,41(5):43-46.
- [15] 郭晋玲,宋逸清. PAC 与 PAM 复合絮凝剂对湿地进水预处理试验[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2009,29(4):379-382.