

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.04.019

混凝预处理厌氧发酵液对超滤膜通量的影响^{*}

朱洪光 王旦一

(同济大学现代农业科学与工程研究院生物, 上海 200092)

【摘要】 膜滤方法浓缩沼液成为商品化液体有机肥工艺中,超滤膜堵塞现象严重。采用氯化铁、硫酸亚铁、硫酸铝、硫酸铝钾、硅酸钠和聚合氯化铝6种常见无机混凝剂,通过在线混凝-超滤的试验方法预处理沼液,研究其对超滤膜通量的影响。试验分2组进行,分别优选了最佳混凝剂及其最优投加量。研究结果表明:氯化铁效果最优,用量最省,在质量浓度8 g/L时可增加原水稳定通量14.38倍,用量仅为同等效果聚合氯化铝的1/3;随着氯化铁投加量的增加,相对通量呈现先增后降的趋势,并在质量浓度10 g/L处达到峰值,这与混凝过程中的再稳现象密切相关;综合考虑通量改善效果、污染物去除率和混凝剂用量等因素,认为投加氯化铁质量浓度8 g/L最佳。

关键词: 厌氧发酵液 沼液 超滤 膜通量 在线混凝

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2012)04-0093-07

Influence of Coagulation Pretreatment on UF Membrane Flux of Anaerobic Fermentation Slurry

Zhu Hongguang Wang Danyi

(Modern Agricultural Science and Engineering Institute, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract

In the process of concentrating anaerobic fermentation slurry to commercialized liquid organic fertilizer with membrane filtration devices, UF membrane fouling was always a serious problem. The influence of in-line coagulation pretreatment on UF membrane filtration flux was investigated. The experiment applied six inorganic coagulants (ferric trichloride, ferrous sulfate, aluminum sulfate, potassium sulfate, sodium silicate, PAC), and separately studied the best coagulant and its optimal dosage in two groups. Results showed that ferric trichloride was most efficient and relatively less cost. At FeCl_3 dosage of 8 g/L, the stable flux was 14.38 times more than the raw water, and only one third of the PAC dosage with the same effect. With the increasing of ferric trichloride dosage, the stable flux increased first and reached to the maximum under the dosage of 10 g/L, then decreased, which is closely related to re-steady phenomenon. Based on an overall consideration of flux improvement, pollutants removal and dosage, FeCl_3 dosage at 8 g/L was considered to be the optimal dosage.

Key words Anaerobic fermentation slurry, Biogas slurry, Ultrafiltration, Flux, In-line coagulation

引言

厌氧发酵液(沼液)含有多种对作物生长代谢有调节作用的速效水溶性养分^[1~2],但受到无法大量就地消纳、远距离输送成本高昂、营养元素低于商品肥料等因素的影响,应用往往受限。采用纳滤、反

渗透的方法浓缩沼液有效提高了其营养成分、微量元素和部分活性物质的含量^[3~4],使作物品质显著提升,增产增收^[5]。但此法受到浓缩膜元件结构材质、脱盐机理等条件的制约,对进水水质要求较高。采用传统预处理(一般包括沉降、砂滤、保安过滤器和超滤过程)时,虽可以完全截留水中的胶体和悬

收稿日期:2011-06-29 修回日期:2011-07-10

^{*}“十一五”国家科技支撑计划资助项目(2008BAD4B05)

作者简介:朱洪光,副教授,主要从事生物质能源工程研究,E-mail:zhuhg@mail.tongji.edu.cn

浮颗粒物,有效提高水质,但由于料液自身高浓高浊的特性易造成严重的膜污染,通量剧烈降低,阻碍后续浓缩过程的正常进行。为解决此问题,超滤处理过程一般与其他技术单元如混凝、活性炭吸附结合形成联用工艺。

混凝作为目前应用最为广泛的预处理之一,其效果已经得到了认同,许多研究表明,混凝作为超滤的预处理,可有效提高膜通量^[6~9],减缓膜污染^[10~11]。具体有以下几种形式^[12]:一是原水经混凝、沉淀、砂滤后,再进行膜过滤处理,这种工艺实际是传统处理工艺与膜的结合;二是原水经混凝、沉淀后进行膜过滤,即用膜替代传统砂滤;三是原水经混凝后,直接进行膜过滤,这种工艺即在线混凝-膜处理工艺(in-line coagulation/UF process)。Crozes^[13]、李伟英^[14]等的研究表明,在线混凝-超滤过程中,矾花形成的松散滤饼层截留了亲水性、小分子有机物,使得直接沉积和吸附在膜表面的有机物减少,减轻了膜污染。对此,史慧婷等^[15]在对比上述不同混凝预处理形式对江水超滤膜通量的影响后也表明,在线混凝预处理的确可改善低温低浊水的超滤处理效果。此外,混凝过程中药剂的种类及投加量决定着絮体的结构及大小,直接影响过滤性能,制约着混凝剂的使用^[16]。刘萍^[17]、董秉直等^[18]的研究均表明,混凝剂的选择与用量对水中污染物质的去除和膜过滤性能有很大的影响,不同混凝剂对通量的改善效果不同。

本文以某鸡场离心沼液为对象,采用在线混凝-膜处理工艺研究混凝工艺对沼液通量的影响,为沼液膜浓缩工艺的应用提供参考。

1 研究对象和方法

1.1 试验水样

取上海市浦东新区某蛋鸡场内沼电示范工程中沼液,并经 LW350X1550ND 型卧式螺旋卸料沉降离心机离心去除颗粒杂质后作为试验水样,其主要水质指标如表 1 所示。试验时间为 2010 年 9~10 月。

表 1 离心后沼液的主要水质指标

Tab. 1 Major index of biogas slurry after centrifugation

COD _{Cr}	NH ₄ ⁺ -N	TP	pH 值	浊度/ NTU	色度 /倍
/mg·L ⁻¹	/mg·L ⁻¹	/mg·L ⁻¹			
6 069	1 625	136.55	8.69	2 400	512

1.2 试验装置和方法

1.2.1 混凝预处理

本研究选用 6 种常见无机混凝剂进行对比试验,分别为氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、硫酸亚铁(FeSO₄·

7H₂O)、硫酸铝(Al₂(SO₄)₃·18H₂O)、硫酸铝钾(KAl(SO₄)₃·12H₂O)、硅酸钠(Na₂SiO₃·9H₂O)及聚合氯化铝(PAC),以上均为分析纯;用去离子水分别配制成质量浓度 50 mg/mL(分别以 FeCl₃、Al₂(SO₄)₃、KAl(SO₄)₃、Na₂SiO₃计)或 100 mg/mL(以 105℃干燥 2 h 的 PAC 计)的投加液,投加液随配随用;FeSO₄采用干投法。

混凝预处理在 JJ-4A 型六联同步变速搅拌器上进行,在第 1 组试验中,分别考察 6 种混凝剂在 4 种投加量水平下(表 2)对超滤膜通量的影响,由此筛选出对通量改善最大者并进行第 2 组试验,具体考察单种混凝剂在 13 种不同投加量(0~12 g/L)时对通量的影响(本文投加量均为投药后混合液质量浓度)。每次试验均将投加液/混凝剂投至 0.5 L 原水中,快速搅拌(300 r/min)50 s,慢速搅拌(60 r/min)10 min,停止搅拌后迅速取 200 mL 混合液直接进行超滤试验。

表 2 第 1 组试验安排

Tab. 2 Assignment of the 1st experimental group

混凝剂	投加量/g·L ⁻¹
氯化铁(以 FeCl ₃ 计)	0.4、8、12
硫酸亚铁(以 FeSO ₄ 计)	0.4、8、12
硫酸铝(以 Al ₂ (SO ₄) ₃ 计)	0.4、8、12
硫酸铝钾(以 KAl(SO ₄) ₃ 计)	0.4、8、12
硅酸钠(以 Na ₂ SiO ₃ 计)	0.4、8、12
聚合氯化铝(PAC)	0.8、16、24

1.2.2 超滤试验

超滤试验采用中国科学院上海应用物理研究所提供的 SCM-300 型超滤杯及 PVDF-700 型超滤膜。超滤杯有效容积 300 mL,上部为 φ6.9×1.1 cm 圆柱容器,内置转子,下部底座设出水槽,上、下由卡箍连接。上部进料、供压,经第 1.2.1 节混凝预处理的 200 mL 混合液由进料口直接倒入超滤杯中并密闭,过滤驱动力由超纯氮气提供,驱动压力 0.15 MPa 并在试验过程中保持恒定;底部出水接电子天平间接考察通量变化。试验装置如图 1 所示。膜材质为聚偏氟乙烯(PVDF),截留分子量 70 000,孔径 84.67 nm,单膜直径约 9 cm。

考虑试验过程中膜片本身差异和人为操作等影响,每次过滤前,先用去离子水过滤,测定纯水通量 J₀,再测定水样。以水样过滤通量 J_x与纯水通量 J₀的比值(J_x/J₀)进行不同试验工况下的比较。各工况均采用新膜。

试验过程中水温存在波动,为消除温度变化对膜产水能力的影响,在计算膜通量时需进行温度校

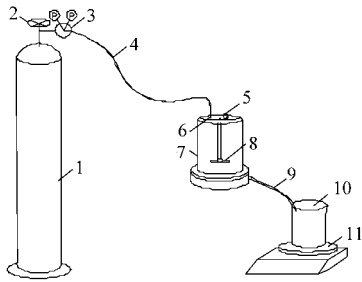


图 1 超滤试验装置原理图

Fig.1 Schematic diagram of experimental set-up for ultrafiltration

1. 超纯氮气 2. 总阀 3. 减压阀 4,9. 橡胶软管 5. 进料口
6. 进气口 7. 超滤杯 8. 转子 10. 烧杯 11. 电子天平

正,修正水温对粘度的影响,公式为^[19-20]

$$J' = \frac{Q}{A} = \frac{Q_x e^{-0.0239(T-20)}}{A} = J_x e^{-0.0239(T-20)} \quad (1)$$

- 式中 J' ——经温度校正后的膜通量, $L/(m^2 \cdot h)$
 Q ——经温度校正后的膜组件出水流量, L/h
 A ——膜面积, m^2
 Q_x ——膜组件出水流量实测值, L/h
 T ——混合液温度, $^{\circ}C$

1.3 指标测试

试验过程中,记录温度及滤出液质量,其中,温度通过温度计直接记录,滤出液质量每 30 s 记录一个数据。过滤完毕后,记录过滤面尺寸,取原水和滤液进行指标测定。

结合滤出液质量、温度及过滤面积,由式(1)可得校正膜通量,作出相应曲线进行通量变化的分析对比。

本试验的指标测试中, COD_{Cr} 采用快速消解分光光度法,使用北京双晖京承仪器的 CH-02 型 COD 消解仪进行消解,氨氮采用纳氏试剂分光光度法,总磷采用钼锑抗分光光度法,以上均采用上海精科仪器厂的 752N 型紫外可见分光光度计进行测定;浊度采用上海昕瑞仪器 WGZ-B 型便携式浊度计进行测定;pH 值采用上海精科仪器厂的玻璃电极 pH 计测定;色度用稀释倍数法表示。

2 结果与分析

2.1 不同混凝剂对在线混凝-超滤膜通量的影响

混凝剂种类繁多,用于水处理时应符合效果好、无害、价廉易得、使用方便等要求,且使用中还受到温度、pH 值、水质和水力条件等制约,因此根据水质水量选择混凝剂尤为重要。本研究据表 2 中试验安排,对比了沼液在不加混凝剂、加不同混凝剂及不同药剂投加量下的通量变化,试验结果如图 2~7 以及表 3 所示,氯化铁、硫酸亚铁、硫酸铝、硫酸铝钾、硅

酸钠、聚合氯化铝在图中分别以 FC、FS、AS、KAS、SM、PAC 表示,横坐标 t 为时间。

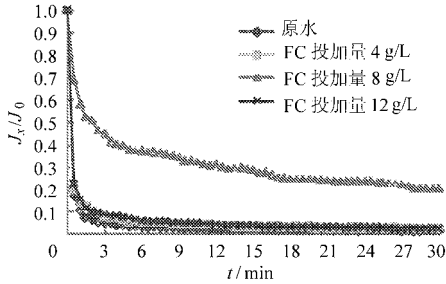


图 2 不同氯化铁投加量的过滤通量变化

Fig.2 Changes of flux in different $FeCl_3$ dosages

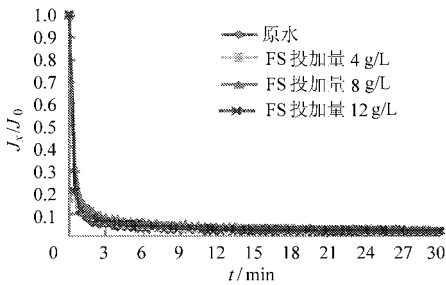


图 3 不同硫酸亚铁投加量的过滤通量变化

Fig.3 Changes of flux in different $FeSO_4$ dosages

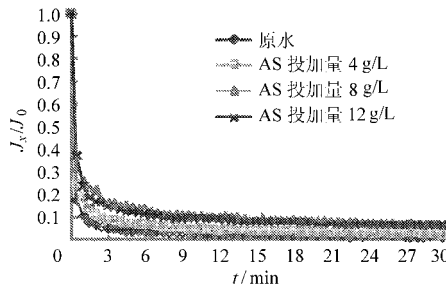


图 4 不同硫酸铝投加量的过滤通量变化

Fig.4 Changes of flux in different $Al_2(SO_4)_3$ dosages

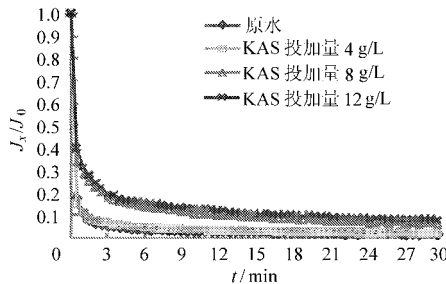


图 5 不同硫酸铝钾投加量的过滤通量变化

Fig.5 Changes of flux in different $KAl(SO_4)_3$ dosages

处理沼液时,过滤初期悬浮固体迅速粘附于膜表面,堵塞膜孔,过滤阻力剧增,前 5 min 内相对通量急剧下降,而后由于污染层逐渐增厚,通量呈缓慢下降的平稳趋势,故本文取前 5 min 通量均值为前期通量,后 5~30 min 均值为稳定通量。

由图 3、6 可知,硫酸亚铁、硅酸钠基本不能改善通量,在质量浓度 4、8、12 g/L 3 种投加量水平下,通量未见显著变化,与原文过滤通量持平,相对通量均

表 3 不同混凝剂在不同投加量水平下相对通量均值
Tab.3 Average J_x/J_0 value of different coagulant in different dosages

时间段 /min	原水	PAC 投加量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			KAS 投加量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			AS 投加量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		
		8	16	24	4	8	12	4	8	12
0 ~ 5	0.066 8	0.077 7	0.104 9	0.500 5	0.076 9	0.205 6	0.229 3	0.112 6	0.193 4	0.172 3
5 ~ 30	0.021 5	0.028 7	0.038 6	0.265 6	0.029 5	0.088 6	0.107 9	0.039 4	0.088 6	0.077 7
0 ~ 30	0.029 8	0.037 6	0.050 7	0.308 7	0.038 2	0.110 0	0.130 2	0.052 8	0.107 8	0.095 0

时间段 /min	原水	FC 投加量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			FS 投加量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			SM 投加量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		
		4	8	12	4	8	12	4	8	12
0 ~ 5	0.066 8	0.096 8	0.472 1	0.106 7	0.079 9	0.109 1	0.080 8	0.068 3	0.087 6	0.079 5
5 ~ 30	0.021 5	0.034 2	0.272 5	0.036 9	0.027 8	0.034 0	0.026 2	0.021 2	0.027 3	0.022 7
0 ~ 30	0.029 8	0.045 7	0.309 1	0.049 7	0.037 4	0.047 7	0.036 2	0.029 8	0.038 4	0.033 1

在 5 min 内迅速降至 0.1 以下,继而缓慢降低,30 min 后至 0.02 左右,与原水 0.016 相差不大,此时硫酸亚铁的温度修正通量为 5.98 ~ 6.62 L/($\text{m}^2\cdot\text{h}$),硅酸钠仅为 4.05 ~ 4.30 L/($\text{m}^2\cdot\text{h}$)。表 3 中,两者的前期相对通量(分别为 0.079 9 ~ 0.109 1 和 0.068 3 ~ 0.087 6)、稳定相对通量(分别为 0.026 2 ~ 0.034 0 和 0.021 2 ~ 0.027 3)也均在原水平均相对通量(前期 J_x/J_0 为 0.066 8,稳定后 J_x/J_0 为 0.021 5)的基础上小幅波动,不如其他 4 组有明显的改善。

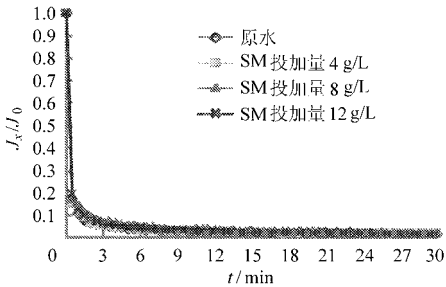


图 6 不同硅酸钠投加量的过滤通量变化
Fig.6 Changes of flux in different Na_2SiO_3 dosages

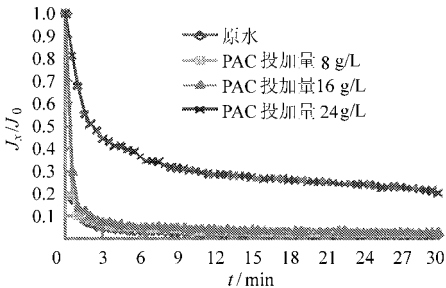


图 7 不同聚合氯化铝投加量的过滤通量变化
Fig.7 Changes of flux in different PAC dosages

由图 4、5 可知,相比于前两者,硫酸铝、硫酸铝钾预处理对通量有一定的影响。对于硫酸铝来说,随着混凝剂投加量的增加,其相对通量呈现出先增后降的趋势,在投加量 4、8、12 g/L 下,5 ~ 30 min 的稳定平均通量分别达 0.039 4、0.088 6、0.077 7,均优于原水稳定相对通量的 0.021 5,呈抛物线趋势。

硫酸铝钾的相对通量则随着投加量的增加而增加,但增幅也显示出先缓增后剧增再缓增的趋势,就稳定相对通量来说,硫酸铝钾投加量由 0 增至 4 g/L 时, J_x/J_0 相比原水增加了 36.99%; 而由 4 g/L 增至 8 g/L 时,相对通量 J_x/J_0 迅速增加,相比原水增加了 311.30%; 由 8 g/L 增至 12 g/L 时,相比原水增加 401.24%,增幅变缓。

相比于以上 4 个试验组,由图 2、7 可见,氯化铁和 PAC 对通量有相当明显的改善作用。由表 3 可知,PAC 在各时间段内,随着投加量递增通量增加,且在投加量为 24 g/L 时通量剧增,比原水稳定相对通量的 0.021 5 有大幅改善,稳定相对通量达 0.265 6。对于氯化铁,通量先升后降,在其投加量为 4 g/L 时,稳定相对通量 0.034 2 略高于原水组,投加量为 8 g/L 时,通量迅速上升,稳定相对通量达 0.272 5,明显改善通量水平,但投加量为 12 g/L 时,稳定相对通量降至 0.036 9,与 4 g/L 组通量变化趋势基本一致,均仅略微改善通量。

由表 3 可知,从通量改善的平均效果来看,氯化铁和 PAC 相对于其他 4 种混凝剂均可有效提高过滤通量,其最佳点稳定通量分别是原水的 14.38 和 12.35 倍,30 min 后温度的修正通量分别为 58.18 L/($\text{m}^2\cdot\text{h}$) 和 61.12 L/($\text{m}^2\cdot\text{h}$),相比于原水组 30 min 后的温度修正通量 4.72 L/($\text{m}^2\cdot\text{h}$),有明显改善。但从药剂投加量方面也不难发现,PAC 在 24 g/L 投加量下才能达到氯化铁 8 g/L 时的处理效果,投加量过大,因此,选取氯化铁进行后续试验。

2.2 氯化铁投加量对通量的影响

混凝剂的投加量直接影响混凝效果,不同水质的最佳投加量也不尽相同。由此,本研究对比了氯化铁投加量在 0 ~ 12 g/L 共 13 种因素水平下的相对通量变化,具体试验结果如图 8 ~ 9 所示。

由图 8、9 可见,氯化铁的投加对此种水质下的

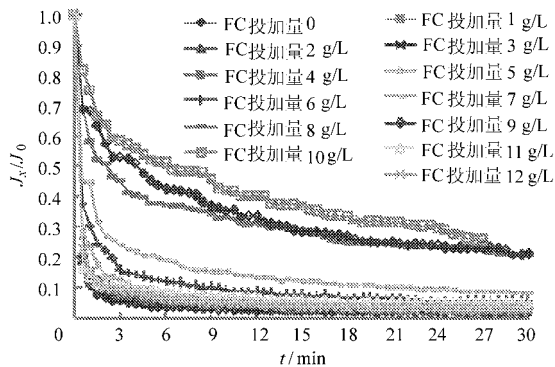


图 8 氯化铁不同投加量下的相对通量变化
Fig. 8 Changes of flux in different FeCl₃ dosages

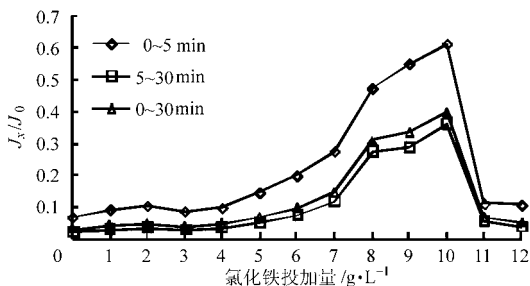


图 9 不同氯化铁投加量下相对通量均值对比
Fig. 9 Average J_x/J_0 value in different FeCl₃ dosages

通量有改善作用,各试验工况均优于原水组。随着投加量增加,相对通量呈现先增后减的抛物线趋势。投加量为 1~4 g/L 时,相对通量略优于原水组,基本与之持平,后期稳定相对通量均在 0.025~0.046 之间;投加量 5~10 g/L 这 6 组随着投加量递增通量上升,且在 10 g/L 时达到顶峰(其稳定相对通量 0.360 8,高出原水组 15.78 倍,27 min 过滤完毕时温度修正通量达 86.51 L/(m²·h),在 7~8 g/L 这一区间内增幅最大,其中 8 g/L 组稳定相对通量 0.272 5,是原水组的 12.67 倍。然而,随着投加量的进一步增加,即在 11、12 g/L 的条件下,通量急剧降低,基本与 4 g/L 组持平,分别为 0.057 3、0.036 9,且 12 g/L 组中铁离子严重过量,滤出液呈紫红色,已不具备实用价值。不难发现,以上现象与混凝中再稳过程密切相关,这将在 3.1 节中具体阐述。

2.3 不同氯化铁投加量对污染物去除的影响

根据 2.2 节的试验结果,以 COD_{Cr}、氨氮、总磷、浊度、色度、pH 值为测试指标,对比通量改善较大组(即氯化铁投加量 6~11 g/L 间的 6 组)的污染物去除情况,试验结果如图 10~13 所示。

由图 10 可见,在此投加量范围内,投加量对 COD_{Cr}、氨氮、总磷的去除率无太大影响,各组差异不大。总磷去除率达 99% 以上,基本完全被去除,出水总磷达 1 mg/L 以下。COD_{Cr} 去除率在 80% 左右波动,随着投加量的增加略微上升,在通量最大点

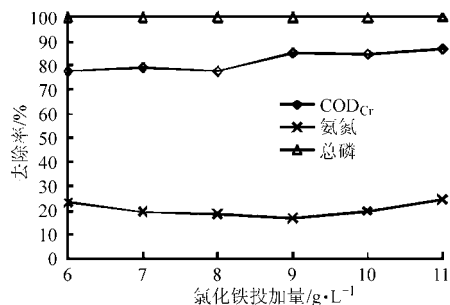


图 10 不同氯化铁投加量下 COD_{Cr}、NH₄⁺-N、TP 去除率
Fig. 10 Removal of COD_{Cr}, NH₄⁺-N, TP in different FeCl₃ dosages

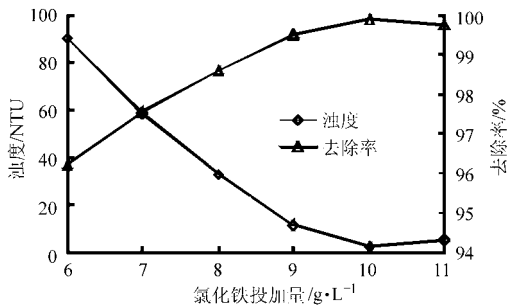


图 11 不同氯化铁投加量下的浊度及去除率
Fig. 11 Removal of turbidity in different FeCl₃ dosages

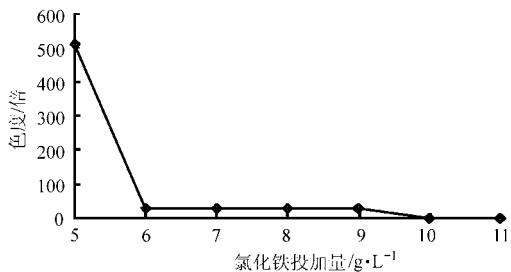


图 12 不同氯化铁投加量下滤出液的颜色
Fig. 12 Colority of filtered fluid in different FeCl₃ dosages

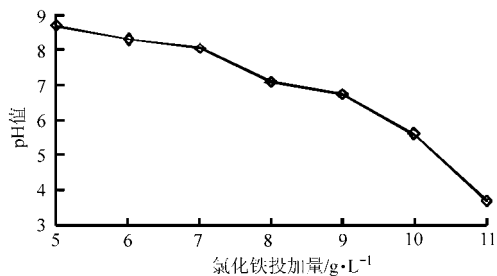


图 13 不同氯化铁投加量下滤出液 pH 值变化
Fig. 13 Changes of pH in different FeCl₃ dosages

去除率达 84.41%,在 8 g/L 组也有 77.54%。由于超滤本身对氨氮的去除率并不高,且混凝主要去除悬浮固体和胶体物质,对氨氮本身效果不大,因而此工况对氨氮的去除率不高,基本维持在(21±3)%,受投加量影响不大,氮元素和有机质保留充足。

如图 11、12 所示,在线混凝-超滤工艺对出水浊度以及色度的降低颇有成效。投加量 6~11 g/L 这 6 种工况下,浊度去除率均维持在 90% 以上,且随投

加量递增呈抛物线趋势,在相对通量最高点,出水浊度也达最低 2.2 NTU,但继续增大投加量到 11 g/L 时,浊度开始缓慢上升,增至 5.1 NTU,这与混凝剂投加过量后的再稳规律亦一致。由于水质本身及混凝剂中引入铁离子的影响,滤出液仍带有一定色度,但都在 32 倍以下,基本澄清透明。

氯化铁投加后强烈的水解作用释放出大量的 H^+ ,滤出液 pH 值随投加量递增也呈现出降低趋势,如图 13 所示,氯化铁投加量为 8 g/L 时,pH 值已由原本的 8.69 基本降至中性,为 7.11,投加量进一步增加,滤出液也逐渐变酸,在最大通量投加量 10 g/L 处,pH 值已降至 5.61,而投加量增至 11 g/L 时,pH 值仅 3.68。

3 讨论

3.1 混凝剂对在线混凝膜通量的影响机理

由图 3、6 可知,亚铁及硅盐基本不能改善通量。由于沼液 pH 值已达 8.69,且本身为厌氧环境,并不含有充足溶解氧,故投加亚铁盐后不能迅速形成三价铁离子,且亚铁离子也并不具有三价铁盐的良好混凝性能,亦不能形成较大絮体防止膜孔堵塞,因此对通量几乎没有改善效果;同时,残留在水中的亚铁离子会透过滤膜使滤出液带色,与水中某些物质作用后还会生成颜色更深的溶解物,并不适合在此类污水中应用。对于硅酸钠,其水解产物荷负电,而沼液中有机物胶体多带负电,难以电性中和而集聚。

铁盐和铝盐的混凝,以电性中和、网捕卷扫为主要作用机制^[21],用硫酸铝、氯化铁作混凝剂时,投加量一般已超出其本身的氢氧化物沉淀溶度积,因而胶体脱稳是由水合铝离子或铁离子在水解聚合生成氢氧化物沉淀过程中的产生的单核或多核羟基配离子引起的,这些带正电的水解产物减弱了胶粒间斥力,使其凝聚在一起形成絮体,并沉积在膜面形成松散滤饼层,有效阻止亲水性小分子进入膜孔,减小了膜污,避免了通量的不可逆恢复。正如图 2、4 的试验结果所示,在在线混凝-超滤工艺中,投加量与通量改善并非简单的线性关系,混凝剂投加量并非越大越好,投加量过大使得胶体表面获得相反电荷而解稳重新悬浮,这些小颗粒会堵塞膜孔、抑制膜滤。对 PAC 而言,它以电性中和为胶体脱稳的主要原理^[21],它可提供大量络合离子,且能强烈吸附胶体微粒,通过吸附桥架使胶体凝聚,同时发生的物化变化中和了胶体微粒及悬浮物表面的电荷,降低了 Zeta 电位,使胶团失稳形成絮体,虽过量投放不易产生絮状沉淀形成卷扫作用,但也会导致胶粒再稳。

3.2 氯化铁最佳投加量选择

董秉直认为影响膜透水通量的主要因素是水中的大分子溶解性有机物、悬浮颗粒尺寸、悬浮颗粒表面的 Zeta 电位和高价阳离子^[22]。适量投加混凝剂可增大絮凝体尺寸,使絮体表面的 Zeta 电位保持与膜表面的电性相同,减缓膜过滤阻力,减缓膜透水通量的下降;但过量投加混凝剂,反而减小絮凝体尺寸,并在低 pH 值条件下使残留在水中的铝、铁离子增加,增加膜过滤阻力,加速膜通量的下降。据此,认为混凝作为预处理时混凝剂的最佳投加量是使膜阻力最小时,而不是溶解性有机物去除最佳的投量^[23]。

综合上述试验结果,认为氯化铁投加量 8 g/L 为最佳投加量,这是由于考虑到氯化铁投加量 8 g/L 组较原水通量已有大幅提升,为其 12.67 倍;而由 8 g/L 增至 10 g/L 时通量上升趋势缓慢,稳定通量仅增加了 32%,远小于 7 g/L 增至 8 g/L 时通量 134% 的增幅;且 10 g/L 组并不利于实际控制,略微过量即会导致通量的大幅降低;在污染去除方面,7 ~ 10 g/L 组差距不大,仅随投加量增加有略微改善,盲目提高投加量并不经济;由于水解作用,氯化铁的大量投加导致出水酸度增加,而 8 g/L 组基本中和了沼液的碱度,使出水 pH 值维持在中性水平,对后续处理有益。因此无论从通量改善效果还是混凝剂用量方面考虑,8 g/L 组更优。

3.3 氯化铁在实际应用中的缺陷

在沼液处理中,虽相比于其他 5 种混凝剂,氯化铁用量较省,但就普通工业水处理来说,8 g/L 的用量仍是很大,继而产生的较多含铁污泥也须进一步处置,且铁盐混凝剂相对其他无机混凝剂价格偏高,其实用性仍需进一步探索;此外,相比于铝盐混凝剂使用中对生物体的潜在影响,氯化铁的主要缺点在于其对金属的腐蚀作用以及投加量过多所导致的颜色变化,这也对实际应用中混凝装置和投加量的精确性提出了一定的要求,无疑也会增加设备投资。

4 结论

(1) 在线混凝-超滤工艺应用于沼液浓缩预处理时,合理的混凝剂和加药条件可明显改善过滤通量,稳定相对通量由原水的 0.021 5 提升至 0.272 5,保障了后续浓缩过程的进行。

(2) 对比 6 种常见无机混凝剂,认为采用氯化铁效果最优,用量最省,它们对通量的改善效果为:氯化铁和 PAC 优于硫酸铝和硫酸铝钾优于硫酸亚铁和硅酸钠。

(3) 氯化铁虽在 10 g/L 投加量下对通量改善

最大,稳定通量达 0.360 8,高出原水组 15.78 倍,但由 8 g/L 增至 10 g/L 时通量上升缓慢,远小于 7 g/L 增至 8 g/L 时增幅,且增加投加量对污染物去除效果并不显著,还会酸化滤出液,过量投药则会使胶体再稳导致通量大幅降低,故选取氯化铁投加量 8 g/L 为最佳。

参 考 文 献

1 李绪美. 水稻沼液浸种壮秧增产技术[J]. 中国稻米,2004(1):39.

2 张无敌,宋洪川,秦素梅,等. 沼气发酵残留物综合利用的实践[J]. 新能源,2000,22(10):5~11.
Zhang Wudi, Song Hongchuan, Qin Sumei, et al. Comprehensive utilization of biogas fermentative residue[J]. New Energy Souces, 2000,22(10):5~11. (in Chinese)

3 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 Kangqiang, Yan Zhong, Zhu Min, 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. (in Chinese)

4 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 Chengfang, Shan Shengdao, Zhang Miaoxian, et al. Study on concentration of biogas slurry from livestock and poultry wastes using membrane technology[J]. China Water & Waste Water,2011,27(3):84~86. (in Chinese)

5 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,2010:45.

6 Park P K, Lee C H, Choi J, et al. Effect of removal of DOMs on the performance of a coagulation-UF membranes system for drinking water production[J]. Desalination, 2002, 145(1~3):237~245.

7 Guigui C, Rouch J C, Durand-Bourlier L, et al. Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production[J]. Desalination, 2002, 147(1~3):95~100.

8 Choi K Y, Dempsey B A. In-line coagulation with low pressure membrane filtration[J]. Water Research,2004,38(19):4271~4281.

9 Pikkariainen A T, Judd S J, Jokela J, et al. Pre-coagulation for microfiltration of an upland surface water [J]. Water Research, 2004,38(2):455~465.

10 董秉直,陈艳,高乃云,等. 混凝对膜污染的防止作用[J]. 环境科学,2005,26(1):90~93.
Dong Bingzhi, Chen Yan, Gao Naiyun, et al. Effect of coagulation on preventing membrane from fouling[J]. Enviromental Science,2005,26(1):90~93. (in Chinese)

11 董秉直,夏丽华,陈艳,等. 混凝处理防止膜污染的作用与机理[J]. 环境科学学报,2005,25(4):530~534.
Dong Bingzhi, Xia Lihua, Chen Yan, et al. The effect and mechanisms of coagulation on preventig membrance from fouling [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005,25(4):530~534. (in Chinese)

12 董秉直,曹达文,陈艳,等. 饮用水膜深度处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:1~6.

13 Crozes G, Anselme C, Mallevalle J. Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 1993,84(1~2):61~77.

14 李伟英. 长江原水超滤膜处理工艺研究[D]. 上海:同济大学,2002:34~37.

15 史慧婷,杨艳玲,李星,等. 混凝-超滤处理低温低浊受污染水试验研究[J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2010,26(2):144~148.
Shi Huiting, Yang Yanling, Li Xing, et al. Study of coagulation-ultrafiltration process on contamination water under low temperature and low turbidity[J]. Journal of Harbin University of Commerce; Natural Sciences Edition, 2010,26(2):144~148. (in Chinese)

16 李冬梅,金同轨. 直接过滤技术中混凝剂的最佳选择[J]. 广东工业大学学报,2002,19(2):48~54.
Li Dongmei, Jin Tonggui. Optimum selects of coagulants in direct filtration technology[J]. Journal of Guangdong University of Technology,2002,19(2):48~54. (in Chinese)

17 刘萍,曾光明,黄瑾辉,等. 强化混凝与超滤组合工艺净化湘江水——采用不同混凝剂的比较[J]. 中国环境科学,2006,26(2):145~149.
Liu Ping, Zeng Guangming, Huang Jinhui, et al. Combined technique of enhanced coagulation and ultrofiltration on the treatment of the micro-polluted Xiangjiang River source—the comparing studies adopting different coagulants[J]. China Environmental Science, 2006,26(2):145~149. (in Chinese)

18 董秉直,杨伟帅,刘铮,等. 不同混凝剂改善超滤膜通量的效果[J]. 给水排水,2009,35(12):12~17.
Dong Bingzhi, Yang Weishuai, Liu Zheng, et al. Effect of different coagulants on enhancing ultrafiltration flux[J]. Water & Wastewater Engineering,2009,35(12):12~17. (in Chinese)

4 吴启迪,汪镭. 智能蚁群算法及应用[M]. 上海:上海科技教育出版社,2004.

5 吴隽,陈定方,李文峰,等. 基于改进蚁群算法的有时间窗车辆路径优化[J]. 湖北工业大学学报,2008,23(3):9~12.
Wu Jun, Chen Dingfang, Li Wenfeng, et al. An improved ant colony algorithm for vehicle routing problem with time windows [J]. Journal of Hubei University of Technology, 2008, 23(3):9~12. (in Chinese)

6 崔雪丽,朱道立. 带时间窗车辆路径问题的混合改进型蚂蚁算法[J]. 计算机工程与应用,2009,45(4):16~19.
Cui Xueli, Zhu Daoli. Hybrid improved ant algorithm for vehicle routing problem with time windows [J]. Computer Engineering and Applications, 2009, 45(4):16~19. (in Chinese)

7 李慧,杨东梅,沈洁,等. BP神经网络在路径规划中的应用[J]. 应用科技,2004,31(9):15~17.
Li Hui, Yang Dongmei, Shen Jie, et al. Application of BP neural network to path planning of mobile robot[J]. Applied Science and Technology, 2004, 31(9):15~17. (in Chinese)

8 黄立君,许永花. 遗传算法和蚁群算法融合求解 TSP [J]. 东北农业大学学报,2008,39(4):109~113.
Huang Lijun, Xu Yonghua. Solving TSP converged on genetic algorithm and the ant algorithm [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2008, 39(4):109~113. (in Chinese)

9 温惠英,徐建闽,林正春. 适于物流配送车辆导航路径优化的遗传算法[J]. 华南理工大学学报:自然科学版,2009,37(2):82~86, 91.
Wen Huiying, Xu Jianmin, Lin Zhengchun. Genetic algorithm for route optimization of vehicle navigation in logistics distribution[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2009, 37(2):82~86, 91. (in Chinese)

10 樊建华,王秀峰. 基于免疫算法的车辆路径优化问题[J]. 计算机工程与应用,2006,42(4):210~212, 217.
Fan Jianhua, Wang Xiufeng. Vehicle routing optimization problem based on immune algorithm[J]. Computer Engineering and Applications, 2006, 42(4):210~212, 217. (in Chinese)

11 侯文英,秦驰越. 基于蚁群算法鲜活农产品配送路径优化研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(1):109~110, 118.
Hou Wenying, Qin Chiyue. On the optimization of distribution routes for agricultural products based on ant algorithm[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(1):109~110, 118. (in Chinese)

12 杨信廷,钱建平,范蓓蕾,等. 农产品物流过程追溯中的智能配送系统[J]. 农业机械学报,2011,42(5):125~130.
Yang Xinting, Qian Jianping, Fan Beilei, et al. Establishment of intelligent distribution system applying in logistics process traceability for agricultural product[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(5):125~130. (in Chinese)

13 Dorigo M, Bonabeau E, Theraulaz G. Ant algorithms and stigmergy[J]. Future Generation Computer Systems, 2000, 16(8):851~871.

14 Dorigo M, Gambardella L M. Ant colony system; a cooperative learning approach to the traveling salesman problem[J]. IEEE Transactions on Evolutionary Computation, 1997, 1(1):53~66.

(上接第 99 页)

19 何攀,何风华,王海燕,等. 操作条件对浸没式超滤膜污染影响的中试研究[J]. 给水排水,2010,36(3):12~17.
He Pan, He Fenghua, Wang Haiyan, et al. A pilot study about the effect of operating conditions on the immersed ultrafiltration membrane's fouling [J]. Water & Wastewater Engineering, 2010, 36(3):12~17. (in Chinese)

20 Glucina K, Alvarez A, Laine J M. Assessment of an integrated membrane system for surface water treatment [J]. Desalination, 2000, 132(1~3):73~82.

21 张崇华. 混凝剂与絮凝剂[M]. 北京:中国环境科学出版社,1991:42~44.

22 董秉直. 超滤膜与混凝、粉末活性炭联用处理微污染水源[D]. 上海:同济大学,2002:113.

23 孙飞. 影响超滤膜通量的因素研究[D]. 上海:同济大学,2008:9~10.