

鸡粪厌氧发酵沼液混凝处理投药量预测*

杨海真 严潇南 王 峰 罗助强 陈 新 马玉欣

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

【摘要】 对某养鸡场沼气工程全混式发酵罐出水沼液混凝投药量预测模型进行了研究。采用回归分析法确定了混凝剂最优投加量的模型参数;通过回归正交试验研究了助凝剂最优投加量影响因素,建立了助凝剂最优投加量预测模型;通过中试试验,对所得投药量模型进行了验证。结果表明,混凝处理沼液混凝剂最优投加量模型为 $A = 0.000\ 06C^{1.41}$;助凝剂最优投加量模型为 $B = 0.000\ 148CN - 0.014\ 2C - 0.277N + 26.7$, 原水 COD_{Cr} 及搅拌强度是影响助凝剂 PAM 投加量的重要因素;经统计检验及中试试验验证,表明所建预测模型准确可靠。

关键词: 沼液 混凝 投药量 预测模型

中图分类号: TU991.22; S216.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2011)12-0133-05

Prediction of Optimal Dosage in Coagulation Treating Anaerobically Digested Effluent of Chicken Manure

Yang Haizhen Yan Xiaonan Wang Feng Luo Zhuqiang Chen Xin Ma Yuxin

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract

An investigation was carried out on modeling of optimal dosage prediction for coagulation treatment of CSTR fermentation tank effluent of a biogas project. The parameters of optimal coagulant dosage model were determined using regression analysis. Influencing factors of optimal coagulant aid dosage were studied through orthogonal regression experiment, then optimal coagulant aid dosage model was built. Finally a pilot experiment was carried out to verify the reliability of the models. Results showed the model of optimal coagulant dosage in coagulation treatment of biogas slurry A was $0.000\ 06C^{1.41}$; the model of optimal coagulant aid dosage B was $0.000\ 148CN - 0.014\ 2C - 0.277N + 26.7$, influent chemical oxygen demand and stirring intensity were found to be influencing factors of the coagulant aid PAM dosage. The obtained models were proved accurate and reliable through statistic test and pilot experimental verification.

Key words Biogas slurry, Coagulation, Dosage, Prediction model

引言

随着畜禽养殖业的发展,畜禽粪污的安全处置需求逐渐增大^[1~2]。对粪污进行厌氧发酵,能将粪污中可溶性及颗粒性有机物转化为 CO_2 、 CH_4 等代谢物^[3]。目前,畜禽养殖粪污干式发酵技术已经基本成熟,并成功进行了大规模工程应用^[4~5]。而湿式发酵技术始终存在一个大缺陷,发酵后产生高污

染物负荷的沼液,对环境造成恶劣影响^[6~8]。沼液的可生化性差,碳氮比严重失调,传统的好氧处理较为困难,目前多通过强化预处理或深度处理来完成达标处理^[9]。研究表明沼液可溶性有机物不足 30%,用混凝法预处理沼液,SS 去除率可达 94.8%,可大幅度降低沼液的有机物负荷^[10]。目前混凝成为沼液强化预处理的主要工艺。

影响混凝效果的重要因素为混凝剂和助凝剂投

收稿日期: 2011-04-02 修回日期: 2011-05-22

* “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2008BAD4B05、2009BAC57B01)

作者简介: 杨海真,教授,主要从事城市污水处理、环境模拟与评价研究, E-mail: haizhen@mail.tongji.edu.cn

加量^[11]。目前混凝最优投药量的确定方法主要有经验目测法、烧杯试验法、模拟滤池法和数学模型法等^[12]。对于水质多变的沼液,采用数学模型法最简洁、可靠。Gagnon C 等^[13]采用神经网络技术进行给水处理混凝剂投药量预测,基于多年的数据建立了预测模型,不过模型仅体现操作人员的经验行为而不包含任何混凝工艺原理。詹咏等^[14]采用多元回归分析建立了混凝剂投加量指数模型。刘灿生等^[15]基于混凝动力学原理及 FREUNDLICH 方程式推导出混凝剂最优投加量的模型简式。本文应用该推导式,通过回归分析得出该式中各参数的值并进行混凝剂投药量预测。国内外尚无助凝剂最优投加量预测数学模型的研究,本文采用回归正交试验研究助凝剂最优投加量的影响因素,并通过回归分析得出最优投加量的模型。通过中试试验对所得模型的实用性进行检验。

1 混凝剂最优投加量数学模型

1.1 试验材料与方法

1.1.1 原水水质

试验原水取自上海市浦东新区某养鸡场沼气工程全混式发酵池排出的沼液。沼液的 COD_{Cr} 为 4 000 mg/L, NH₄⁺-N 为 1 300 mg/L, pH 值为 8.48, 浊度为 1 600 NTU, TP 为 70 mg/L。

1.1.2 混凝试验方法及参数

在研究混凝剂投加量模型前,通过单因素试验挑选混凝剂,并确定搅拌强度和搅拌时间的最优值。以 2 L 的烧杯为反应器,采用 JJ-4A 型六联搅拌机进行试验,如图 1(单位:mm)所示。经优化后的试验方法为:将加入 1 L 原水的烧杯置于六联搅拌器上,同时加入一定量的 Al₂(SO₄)₃·18H₂O, 以 250 r/min 的转速快速搅拌 80 s,再以 60 r/min 的转速慢速搅拌 15 min,沉淀 1 h 后于液面下约 3 cm 处取样检测。

1.1.3 混凝剂投加量建模方法

刘灿生等^[15]应用混凝动力学原理及 FREUNDLICH 方程推导出混凝剂最优投加量模型,通过自变量替换及近似变换并进行试验验证后导出高浓度污水混凝剂投加量模型简式

$$A = KC^m \tag{1}$$

式中 A——混凝剂投加量
C——污水中悬浮物浓度
K、m——待定系数

采用该模型进行混凝剂最优投加量预测,并根据沼液的性质用 COD_{Cr} 替换式中的悬浮物浓度。对 COD_{Cr} 为 1 000、2 000、3 000、4 000、5 000 mg/L 的沼液进行混凝试验,分别得出其混凝剂最优投加量。通过回归分析得出模型中各参数的值,从而得到鸡粪厌氧发酵沼液混凝剂最优投加量的预测模型。

1.1.4 混凝剂最优投加量确定方法

设计不同的混凝剂投加浓度,以混凝出水浊度最低为衡量标准确定最优投加浓度。针对不同浓度的沼液,各进行两批不同浓度梯度投加量的试验,先进行大浓度梯度试验初步确定最优投加量的范围,再以较小的浓度梯度确定投加量的值。混凝剂投加浓度参数见表 1。

1.1.5 分析方法

COD_{Cr} 采用重铬酸钾回流法测定;浊度使用 WGZ-B 型浊度仪测定。

1.2 试验结果

按照设计的试验方法及参数依次完成各批试验,得到各工况下的试验数据见表 1。

污水中的有机污染物一般带负电,混凝剂通过水解产生各种带正电的离子与污染物表面负电荷中和,破坏“双电层”结构使之脱稳凝聚沉淀。混凝剂投加量过少则脱稳不完全;投加过量使已经脱稳的胶体附上正电荷而“再稳”。每种废水都存在一个最优的混凝剂投加量,该投加量下出水浊度最低^[16]。根据该理论得出质量浓度为 1 000、2 000、3 000、4 000、5 000 mg/L 的沼液最优混凝剂投加质量浓度分别为 1.2、2.5、4.5、7.5、12.0 g/L。

用 EXCEL 进行回归分析,得到沼液 COD_{Cr} 与混凝剂 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 投加量的关系如图 2 所示,相关系数 R² = 0.980 4。可见沼液混凝剂最优投加量的规律与式(1)相符。混凝处理鸡粪厌氧发酵沼液的混凝剂最优投加量预测公式为

$$A = 0.000\,06C^{1.41} \tag{2}$$

2 助凝剂投加量正交试验与预测模型

2.1 试验方法

2.1.1 助凝剂最优投加量确定方法

本试验选用聚丙烯酰胺(PAM)为助凝剂。PAM 投加量过少絮体沉速小,随着投加量增大沉速增大,PAM 投加过量会导致絮体上浮。本试验选取沉速最大且恰好没有絮体上浮的 PAM 投加量为最

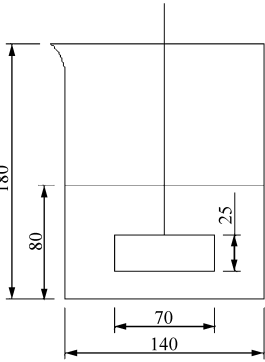


图 1 混凝试验装置示意图

Fig.1 Schematic of coagulation experimental reactor

优投加量。

表 1 各工况下的混凝效果
Tab.1 Removal efficiency of coagulation under different conditions

沼液 COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	大浓度梯度试验		小浓度梯度试验	
	混凝剂投加 质量浓度	出水浊度	混凝剂投加 质量浓度	出水浊度
	/g·L ⁻¹	/NTU	/g·L ⁻¹	/NTU
1 000	1.0	11.6	0.3	115.3
	2.0	23.4	0.6	30.9
	3.0	33.7	0.9	10.9
	4.0	38.6	1.2	10.0
	5.0	53.8	1.5	14.0
	6.0	93.3	1.8	27.7
2 000	1.0	110.5	2.0	37.8
	2.0	55.3	2.5	31.2
	3.0	47.3	3.0	45.3
	4.0	44.1	3.5	59.8
	5.0	55.8	4.0	49.4
	6.0	75.5	4.5	75.4
3 000	2.0	156.4	3.5	63.1
	4.0	46.6	4.0	43.7
	6.0	53.8	4.5	39.5
	8.0	59.8	5.0	46.6
	10.0	77.5	5.5	51.7
	12.0	98.0	6.0	63.2
4 000	2.5	300.0	6.5	103.5
	5.0	238.0	7.0	74.8
	7.5	58.5	7.5	57.0
	10.0	92.0	8.0	63.8
	12.5	113.5	8.5	73.9
	15.0	108.0	9.0	88.7
5 000	3.0	452.0	10.0	161.0
	6.0	273.5	11.0	136.5
	9.0	154.0	12.0	91.5
	12.0	86.5	13.0	113.5
	15.0	129.5	14.0	127.0
	18.0	155.0	15.0	138.5

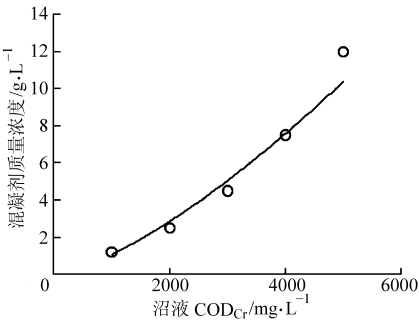


图 2 混凝剂最优投加量预测模型

Fig.2 Model of optimal coagulant dosage prediction

混凝试验操作与上述相同,运行条件为优化后的最佳运行条件。PAM 最优投加量亦采用数批不

同浓度梯度投加量的试验来确定,针对不同浓度沼液 PAM 投加浓度跨度较大,浓度梯度取值 0.2 ~ 30 mg/L不等。

2.1.2 助凝剂最优投加量影响因素分析方法

采用 L₈(2⁷) 正交表进行三因素线性回归正交试验对 PAM 投加量各影响因素进行研究,考虑各因素之间的交互作用,分析其影响的主次顺序和显著性,并最终建立助凝剂最优投加量的预测模型。污水中的污染物胶体经脱稳后形成较大的微粒,这些微粒经过吸附架桥后形成更大的絮体通过沉淀得以去除。PAM 因其高分子链状结构特性在吸附架桥中起到重要作用。污水中污染物浓度越高、混凝剂投加量越大脱稳生产的微粒越多,消耗的 PAM 量越大;良好的水力条件也是吸附架桥作用的保证。因此本试验选择原水 COD_{Cr}、混凝剂投加量和搅拌强度作为助凝剂投加量的影响因素进行分析。试验的因素水平见表 2,编码值为 X₁、X₂、X₃。

表 2 回归正交试验因素水平
Tab.2 Factors and levels of orthogonal regression experiment

水平	因素		
	原水 COD _{Cr}	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	搅拌强度
	/mg·L ⁻¹	投加量/g·L ⁻¹	/r·min ⁻¹
1	4 000	8	325
0	3 000	6	250
-1	2 000	4	175

2.2 预测模型

试验表明混凝过程中 PAM 的作用很关键,若不投加 PAM,在混凝处理鸡粪厌氧发酵沼液过程中,絮体需要 1 ~ 2 h 甚至更久才能完全沉淀,随着 PAM 投加量提高絮体粒径变大、沉速变快。在最优投加量下,1 min 内絮体即可沉淀完全。进一步增大投加量则絮体过大而上浮,PAM 投加过量时絮体最大粒径达 5 cm,在数秒内即完全上浮。这是因为加入的混凝剂 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 水解产生 H⁺ 与蚌壳粉(鸡饲料组分,主要成分为 CaCO₃,鸡粪经厌氧发酵后残留于沼液中)反应生成 CO₂,絮体过大时因携带气泡而上浮。

随机抽取 L₈(2⁷) 正交表中各试验序号进行试验,得出各种工况下 PAM 的最优投加量,结果如表 3 所示。

根据线性回归正交试验的计算方法得出回归方程的各个系数,进行方差分析,以 F 检验判断各因素及其交互作用对助凝剂最优投加量影响的显著性,结果见表 4。求得的回归系数直接反映了该因

表 3 回归正交试验设计与结果
Tab.3 Design and result of orthogonal regression experiment

试验 序号	X_1	X_2	X_1X_2	X_3	X_1X_3	X_2X_3	空列	PAM 投加量 /mg·L ⁻¹
1	1	1	1	1	1	1	1	90
2	1	1	1	-1	-1	-1	-1	30
3	1	-1	-1	1	1	-1	-1	60
4	1	-1	-1	-1	-1	1	1	25
5	-1	1	-1	1	-1	1	-1	8
6	-1	1	-1	-1	1	-1	1	6
7	-1	-1	1	1	-1	-1	1	6
8	-1	-1	1	-1	1	1	-1	2
9	0	0	0	0	0	0	0	20
10	0	0	0	0	0	0	0	15

素作用的大小,回归系数的符号反映了因素对试验指标影响的正负。可见因素影响大小依次是原水 COD_{Cr}、搅拌强度和原水 COD_{Cr}与搅拌强度的交互作用。 F 临界值 $F_{0.05}(1,3) = 10.13$, $F_{0.01}(1,3) = 34.12$ 。 $F_{X_1} > F_{0.01}$ 说明原水 COD_{Cr}对 PAM 最优投加量影响非常显著; F_{X_3} 与 $F_{X_{13}}$ 都大于 $F_{0.05}$,说明搅拌强度和原水 COD_{Cr}与其交互作用对 PAM 投加量影响显著。其他因素 F 值都远小于 $F_{0.05}$,说明其对 PAM 投加量无显著影响,应该忽略。由此推断 PAM 对混凝吸附架桥过程的强化作用主要受污水中污染物总量和水力条件的影响。原水 COD_{Cr}与搅拌强度反映了污染物质的总量及水力条件,而投加混凝剂起到使污染物胶体脱稳凝聚的作用,仅增大絮体粒径而不改变污染物的总量,因而对 PAM 投加量影响不显著。

表 4 自变量系数及显著程度
Tab.4 Coefficient and significance of independent variable

因素	系数	F	显著程度
X_1	22.875	42.88	* *
X_2	5.125	2.15	
X_1X_2	3.625	1.08	
X_3	12.625	13.06	*
X_1X_3	11.125	10.14	*
X_2X_3	2.875	0.68	

注: * 表示显著, * * 表示非常显著,下表同。

将不显著因素归为残差后再次计算、检验,结果见表 5。此时残差的自由度为 6,查表得 $F_{0.05}(1,6) = 5.99$, $F_{0.01}(1,6) = 13.74$ 。结果仍然为原水 COD_{Cr}对 PAM 投加量有非常显著影响,搅拌强度及其与原水 COD_{Cr}的交互作用有显著影响。回归方程为

$$Y = 22.875X_1 + 12.625X_3 + 11.125X_1X_3 + 26.2$$

(3)

表 5 不显著因素归入残差后的计算检验结果
Tab.5 Calculation and test result after including insignificant factors as residual

因素	系数	F	显著程度
X_1	22.875	37.25	* *
X_3	12.625	11.35	*
X_1X_3	11.125	8.81	*

将回归方程进行回代,得到 PAM 最优投加量与
原水 COD_{Cr}及搅拌强度的回归方程
$$B = 0.000\ 148CN - 0.014\ 2C - 0.277N + 26.7$$

(4)

式中 B ——PAM 投加量,mg/L
 N ——搅拌速度,r/min

对回归方程进行 F 检验得 F 值为 19.14 > $F_{0.01}(3,6) = 9.78$,结果表明回归方程非常显著。

3 中试试验

3.1 试验装置及运行参数

试验装置为自行设计体积 150 L 混凝-斜板式沉淀池(图 3,单位:mm)。采用 BT100-1J 型蠕动泵进水,BT-101 型蠕动泵进行 Al₂(SO₄)₃·18H₂O 及 PAM 的投药。进水为鸡粪厌氧发酵沼液;混凝剂为 Al₂(SO₄)₃·18H₂O,配置成 100 g/L 的使用液;助

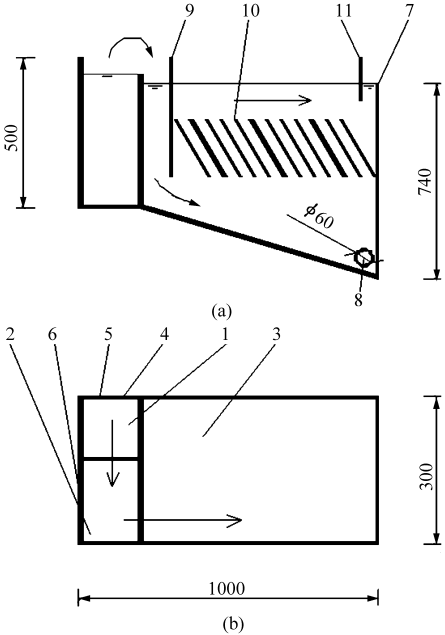


图 3 混凝中试装置结构图

Fig.3 Sketch map of coagulation pilot experimental device

- 1.快速搅拌池 2.慢速搅拌池 3.斜板沉淀池 4.进水口
5.混凝剂进药口 6.助凝剂进药口 7.出水堰 8.排泥阀
9.导流板 10.斜板 11.挡渣板

凝剂为 PAM,用 60℃ 左右的热 水配置成 1 g/L 的使 用液。配置时温度不能过低、浓度不宜过高,以确 保 PAM 完全溶解并保持溶液均质。进 水流量 10 L/h, 凝 凝剂和助凝剂投加量根据试验所得预测模型 (式(2)、(4))进行控制,具体投药量见表 6。搅 拌条件为快速搅拌 250 r/min;慢速搅拌 100 r/min。排 泥周期为 2 ~ 3 d。

3.2 运行结果

装置连续运行 10 d,处理效果稳定,污泥沉降性 能良好,未出现絮体上浮等异常情况,结果见表 6。 由此验证了所得投药量预测模型的可靠性。

4 结论

(1) 混凝处理沼液凝 凝剂最优投加量模型为 $A = 0.000\,06C^{1.41}$ 。

(2) 原水 COD_{Cr}和搅拌强度是助凝剂 PAM 最优 投加量的显著影响因素。混凝处理沼液助凝剂最优 投加量模型为 $B = 0.000\,148CN - 0.014\,2C - 0.277N + 26.7$ 。

表 6 混凝中试试验安排与结果
Tab.6 Removal efficiency of coagulation pilot experiment

试验 时间/ d	进水 COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	凝凝剂 投加量 /g·L ⁻¹	PAM 投加量 /mg·L ⁻¹	出水 COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	去除率 /%
1	4 400	6.6	57.8	1 130	74.3
2	4 050	5.9	49.8	970	76.0
3	3 960	5.7	47.7	1 010	74.5
4	3 830	5.4	44.8	1 120	70.8
5	3 810	5.4	44.3	870	77.2
6	4 530	6.9	60.7	850	81.2
7	4 020	5.8	49.1	780	80.6
8	4 110	6.0	51.2	1 050	74.5
9	3 800	5.4	44.1	930	75.5
10	3 730	5.2	42.5	740	80.2

(3) 所得混凝处理鸡粪厌氧发酵沼液最优投药 量模型,经统计检验是准确的;经中试试验验证是可 靠的,其中沼液的 COD_{Cr}去除率为 70.8% ~ 81.2%, 并且没有出现絮体上浮等异常状况。

参 考 文 献

1 Karim K, Hoffmann R, Klasson K T, et al. Anaerobic digestion of animal waste: effect of mixing [J]. Water Research, 2005, 39(15):1 607 ~ 1 612.

2 Wen Zhiyou, Frear C, Chen Shulin. 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.

3 Hill D T. A comprehensive dynamic model of animal waste methanogenesis [J]. Transactions of the ASAE, 1982, 25(5): 1 374 ~ 1 380.

4 Speece R E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters[J]. Environmental Science and Technology, 1983, 17(9): 416 ~ 427.

5 Munch V E, Keller J, Lant P, et al. Mathematical modeling of prefermenters – I. model development and verification [J]. Water Research, 1999, 33(12):2 757 ~ 2 768.

6 Myint M, Nirmalakhandan N, Speece R E. Anaerobic fermentation of cattle manure; modeling of hydrolysis and acidogenesis [J]. Water Research, 2007, 41(2):323 ~ 332.

7 Noykova N, Muller T G, Gyllenberg M, et al. Quantitative analysis of anaerobic treatment processes: identifiability and parameter estimation [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2002, 78(1):89 ~ 102.

8 Mahmoud N, Zeeman G, Gijzen H, et al. Anaerobic stabilization and conversion of biopolymers in primary sludge-effect of temperature and sludge retention time[J]. Water Research, 2004, 38(4):983 ~ 991.

9 Luning L, Zundert E H M, Brinkmann A J F. Comparison of dry and wet digestion for solid waste [J]. Water Science and Technology, 2003, 48(4):15 ~ 20.

10 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. Tang Liqi, Zhu Hongguang, Chen Jie, et al. Removal of organics from effluent of anaerobic digestion of chicken manure by coagulation and the optimization[J]. China Biogas,2010,28(6):7 ~ 12. (in Chinese)

11 Ahmad A L, Ismail S, Bhatia S. Optimization of coagulation-flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(8):2 828 ~ 2 834.

12 Komkov A V, Dorokhov V A. Synthesis of 6-Acylpyrido[2,3-D] pyrimidine derivatives from 5-acetyl-4-amino pyrimidine hydrochlorides[J]. Russian Chemical Bulletin, 2007, 56(11):2 293 ~ 2 297.

13 Gagnon C, Grandjean B P A, Jules T. Modelling of coagulant dosage in a water treatment plant[J]. Artificial Intelligence in Engineering, 1997, 11(4):401 ~ 404.