二元共沉淀体系去除沼液有机物及机理分析

杨爱爱[1,2]，陈建国[1,2]，王小丽[1,2]，郭 卉[1,2]，张 琦[1,2]

(1.中南林业科技大学生命科学与技术学院，长沙 410004；2.南方林业生态应用技术国家工程实验室，长沙 410004)

摘要：针对猪场沼液有机质含量高，其他处理工艺周期长、成本高、难去除的问题。采用包含氧化钙水溶液和 $AlCl_3$ 的二元共沉淀体系去除沼液有机污染物。探究了沉淀剂配比、投加量、反应时间、沼液初始 pH 等因素对有机物去除效果的影响。结果表明：当共沉淀剂体积比为 1∶2.5、投加量为 1∶1(体积比)、反应时间 60 min、pH 为 9 时有机质最大去除率达到 93%。通过对反应前后沉淀物 XRD、FITR 和 SEM 分析，表明共沉淀剂可与沼液中带负电有机质通过电荷吸引以及与正价金属离子的络合作用絮凝沉淀有机物。沉淀反应迅速且去除有机质较为彻底，在养殖场废水处理中具有良好的工业应用前景。

关键词：沼液；有机质；共沉淀剂；反应机理

中图分类号：X713 **文献标识码**：A **文章编号**：1009-2242(2020)01-0380-05

DOI：10.13870/j.cnki.stbcxb.2020.01.054

Removal of Organic Matter from Biogas Slurry by Binary Co-precipitation System and Mechanism Analysis

YANG Aiai[1,2], CHEN Jianguo[1,2], WANG Xiaoli[1,2], GUO Hui[1,2], ZHANG Qi[1,2]

(1.*College of Life Sciences and Technology, Central South University of Forestry Science and Technology, Changsha* 410004; 2.*National Engineering Laboratory for Applied Technology of Forest & Ecology in South China, Changsha* 410004)

Abstract: In consideration of high organic matter content in biogas slurry of pig farm, and long cycle, high cost, and difficult to remove of other treatment processing, a binary co-precipitation system comprising an aqueous calcium oxide solution and $AlCl_3$ was applied to remove organic pollutants of biogas slurry. The effects of precipitant ratio, dosage, reaction time, and initial pH of biogas slurry on the removal of organic matter were investigated. The results showed that the maximum removal rate of organic matter reached 93% when the co-precipitant volume ratio was 1∶2.5, the dosage was 1∶1 (volume ratio), and the reaction time was 60 min at pH 9. The XRD, FITR, and SEM analysis of the precipitates before and after the reaction demonstrated that the co-precipitant could flocculate and precipitate organic matter by charge attraction with negatively charged organic matter, and complexation with normal valence metal ions in the biogas slurry. The precipitation reaction was rapid and could completely remove organic matter, and had good industrial application prospects in farm wastewater treatment.

Keywords: biogas slurry; organic matter; co-precipitant; reaction mechanism

近年来畜禽养殖业区域化、规模化、集约化的快速转型发展，在带动区域经济提升的同时也伴随着大量粪污的产生，而粪污能否及时消纳又成为决定畜禽养殖业可持续发展的关键因素[1]。第一次全国污染源普查公告显示[2]，畜禽养殖业的 TP、TN、COD 贡献量分别为 16，102，1 268 万 t，占农业源中污染物的 56%，38%，96%。2015 年中国农业源 COD、氨氮排放量分别为氨氮排放量分别为 1 068.6，72.6 万 t[3]。畜禽养殖业已成为污染物主要来源，特别是有机污染物污染贡献率达到近 40%[4]。有机质(OM)作为沼液的主要成分之一，占比高达 30%～50%[5]。如不处理直接排放会造成地表径流和地下径流等水体污染，高浓度有机废水直接施用于农作物会抑制结实率，潜在的细菌病原体等会污染瓜果蔬菜，通过食物链进入人体从而危害人体健康。

目前畜禽粪便污水经沼气工程厌氧发酵后，去除

收稿日期：2019-07-13
资助项目：湖南省重点研发计划项目(农业支撑领域)(2015NK3025；)创新平台开放基金项目(16K105)
第一作者：杨爱爱(1993－)，女，硕士研究生，主要从事环境生态研究。E-mail：yangaiai1223@163.com
通信作者：陈建国(1968－)，男，博士，副教授，主要从事有机废水处理研究。E-mail：chenjg789@163.com

污水中的 CODcr 70%左右[6]。经过厌氧发酵的沼液含水量大,单位体积养分含量低,异地消纳要解决沼液的储存、运输等问题。所以,目前沼液的主要处理方式为原位处理,包括作农作物肥料[7-10],或者改良土壤[11-15]。但是,近年来大型养殖场畜禽养殖规模不断扩大,而周边主地种植面积有限、沼液就近消纳利用难度大,应用受到严重制约[16-17]。此外,农作物对肥料的吸收随季节的变化而不同,这些造成了沼液局部过剩和季节性过剩问题[18-19]。此外,部分研究者[20-22]通过膜分离来净化沼液,沼液通过有机膜进行过滤浓缩,透过膜的沼液可达标排放,但占地面积较大,并且需要定期进行膜的更换,处理成本高昂,限制了膜分离技术在养殖场废水处理的应用。而混凝絮凝技术操作简便、成本低、处理周期短,处理效果优良是目前污废水体中有机质处理最行之有效的方法。

本文通过对已有的絮凝剂进行革新组合,明确样品沼液中的化学组成和性质后,先确定沉淀剂对有机质的去除机理,然后在不同共沉淀剂配比、沼液 pH、絮凝剂投加量、反应时间等条件下研究混合沉淀剂对沼液有机质去除效果,论证沉淀去除有机质过程可能的反应机理,找到最佳有机质去除条件,为养殖业有机废水与其他行业有机废水有效治理提供参考。

1　材料与方法

1.1　试验材料与试剂

试验用沼液废水于 2019 年 3 月采集于湖南省长沙县某小型规模化养殖场,样品采集后置于带塞玻璃瓶密封保存后立即带回实验室于 4 ℃冰箱内低温保存。观察发现沼液外观呈不透明棕黑色,其物理化学背景值 3 天内测定完毕。废水 pH 为 8.5～9.0,COD、TP、TN 含量分别为 623.28～729.12,216,2 770 mg/L。试验所用试剂 CaO、$AlCl_3$、H_2SO_4、$K_2Cr_2O_7$、$FeSO_4$均为分析纯且没有进一步纯化,所有试剂均用去离子水配制。试验用沉淀剂 CaO、$AlCl_3$浓度分别为 10,1 g/L。

1.2　试验步骤

在 100 mL 三角烧瓶中加入已知体积的沼液和共沉淀剂,在不同共沉淀剂体积配比(1∶1,1∶1.5,1∶2,1∶2.5,1∶3)、时间(10,30,60,90,120 min)、沼液 pH(5,6,7,8,9,10)、共沉淀剂投加量(10,20,30,40,50,60,70 mL/50 mL)。室温(25 ℃)恒温搅拌 10 min 后静置直至反应平衡。反应后,在 4 000 r/min 离心 15 min 使絮凝沉淀物与上清液分离,上清液定义为一级处理液并通过油浴法测定有机质含量。离心后沉淀物置于 105 ℃恒温烘箱干燥 12 h。通过傅里叶红外光谱(FITR)、X－射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等对反应前后共沉淀剂的物相和化学组成,表面形貌及结构进行分析。

2　反应机理

在碱性条件下以氧化钙和三氯化铝为原材料配制共沉淀剂处理沼液中有机物,共沉淀剂主要成分为 $Ca(OH)_2$和 $Al(OH)_3$且带正电荷。与带负电荷的有机物可能的反应为:

$$CaO+H_2O\rightarrow Ca(OH)_2\downarrow \quad (1)$$

$$Ca(OH)_2\downarrow\rightarrow Ca^{2+}+2OH^- \quad (2)$$

$$Al^{3+}+3OH^-\rightarrow Al(OH)_3 \quad (3)$$

$Al(OH)_3$的溶解平衡常数为 1.3×10^{-33},$Ca(OH)_2$的溶解平衡常数为 5.5×10^{-6},$Ca(OH)_2$水解形成的 OH^-会与 Al^{3+}形成更难溶解的 $Al(OH)_3$。

总反应式为:

$$3Ca(OH)_2+2Al^{3+}\rightarrow 2Al(OH)_3+3Ca^{2+}+6OH^- \quad (4)$$

当 $Ca(OH)_2$过量时:

$$Ca(OH)_2+2Al(OH)_3\rightarrow Ca(AlO_2)_2+4H_2O \quad (5)$$

沉淀生成的 $Al(OH)_3$、$Ca(OH)_2$和 $Ca(AlO_2)_2$带有正电荷,对于沼液中带负电的有机物与一些阴离子污染物具有电荷吸引作用;此外,部分阴离子有机物先与金属阳离子络合,然后与沉淀剂结合产生絮凝沉淀,从而实现沼液废水中有机物去除。根据摩尔比计算出的共沉淀剂理论体积比为 1∶2.2。可能的反应机理为:

$$Al(OH)_3+Ca(OH)_2+OM^-\rightarrow Al(OH)_3\cdot Ca(OH)_2\cdot OM\downarrow+\text{水溶态 OM} \quad (6)$$

$$Ca(AlO_2)_2+OM^-\rightarrow OMCa(AlO_2)_2\downarrow \quad (7)$$

3　结果与分析

3.1　共沉淀剂配比对有机质去除的影响

固定混合沉淀剂总投加量 50 mL,沼液 pH 为 8.64,25 ℃反应 1 h,在 $Al(OH)_3$∶$Ca(OH)_2$不同体积配比(1∶1,1∶1.5,1∶2,1∶2.5,1∶3)下探究其对沼液有机质最佳去除效果。由图 1 可知,当共沉淀剂配比为 1∶1 时,一级处理液中有机质含量 196.98 mg/L。随着沉淀剂配比的增加,一级处理液中的有机质含量逐渐降低,沼液中相应的有机质去除率逐渐升高。当共沉淀剂配比达到 1∶2.5 时,一级处理液中的有机质含量最低为 41.16 mg/L,去除率达到较高值 93%。当继续增加沉淀剂配比时,有机质的去除率增加不明显。说明当沉淀剂配比为 1∶2.5 时,氢氧化钙进入氢氧化铝的六面体中,形成一种胶结状

态,所形成的共沉淀剂为完全絮凝状态,有利于沼液中有机质的絮凝去除。

而随着 $Ca(OH)_2$ 用量增加,过剩的 $Ca(OH)_2$ 会团聚自沉淀,难以与氢氧化铝形成共沉淀剂,导致沼液有机物去除率不再改变。因此,实际应用可以考虑将 1∶2.5 作为 2 种溶液的最佳配比。

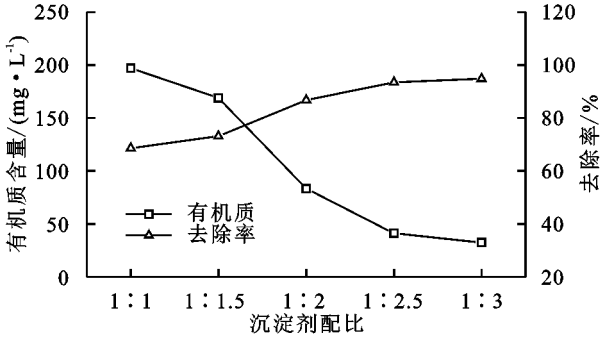


图 1 共沉淀剂配比对有机质去除的影响

3.2 共沉淀剂不同投加量对有机质去除的影响

设定共沉淀剂配比为 1∶2.5,沼液 pH 8.64,沼液 50 mL,在不同共沉淀剂投加量(10,20,30,40,50,60,70 mL/50 mL)下室温 25 ℃反应 1 h 探究其对沼液有机质去除效果。由图 2 可知,沼液中有机质去除率随沉淀剂投加量增大而提高,沉淀剂投加量从 10 mL 增加到 50 mL 时有机质的去除效率从 43%增加到 93%。在投加量大于 50 mL 后,去除率几乎不再改变。这是因为固定体积沼液中有机质含量是一定的,随着共沉淀剂投加量的增加,50 mL 投加量时反应已经接近平衡,所以再次加大投加量,去除率几乎不再改变。

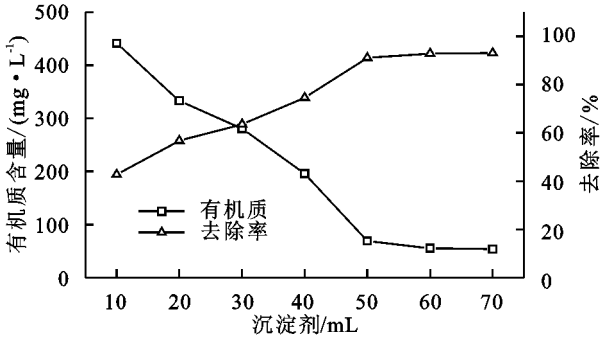


图 2 共沉淀剂投加量对有机质去除的影响

3.3 沉淀时间对有机质去除率的影响

固定共沉淀剂配比为 1∶2.5,投加量 50 mL/50 mL,沼液 pH 为 8.64,25 ℃下反应不同时间(10,30,60,90,120 min)下探究其对沼液有机质去除效果。从图 3 可以看出,共沉淀剂处理沼液有机质具有较快的反应动力,反应 10 min 时,沼液中有机质的去除达到 80%以上,60 min 时去除效率达到 93%,之后沼液有机质的去除效率趋于稳定。沼液与共沉淀剂反应初期是絮凝作用,共沉淀剂中絮凝物质与沼液中大量的带负电荷物质发生反应。当反应时间达到 60 min 时,共沉淀剂与沼液絮凝完全,达到了有机质去除反应的平衡点。

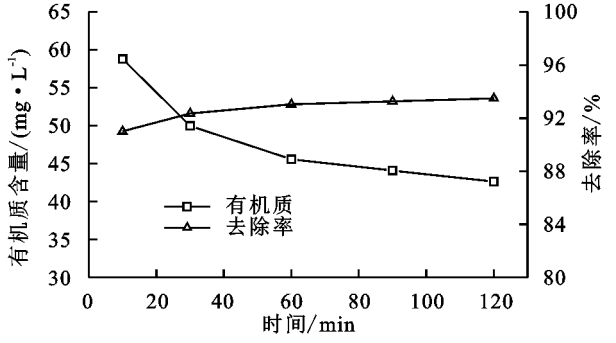


图 3 反应时间对有机质去除的影响

3.4 pH 对有机质去除率的影响

固定共沉淀剂配比为 1∶2.5,投加量 50 mL,沼液 50 mL,反应时间 1 h,室温 25 ℃,在不同 pH(5,6,7,8,9,10)下探究沼液有机质去除效果。由图 4 可知,当沼液 pH 在 5～9 时,沼液中的有机质去除随着 pH 增大而提高,在 pH 为 9 时达到最大值 94%。这是因为当沼液的 pH 较低时,加入的共沉淀剂需要消耗大量的氢氧根与沼液中的氢离子发生酸碱中和反应,改变了共沉淀剂的存在状态,不利于沼液中带负电荷的有机质与沉淀剂络合沉淀。随着 pH 升高,消耗的氢氧根得到补充,所以沼液有机物去除率缓慢增加。

当 pH 大于 9 之后,过量 OH^- 会优先与沼液中 Ca^{2+}、Al^{3+} 等带正电金属离子形成沉淀,从而减少了带负电有机物与沉淀剂络合结合的机会,导致有机物去除降低。

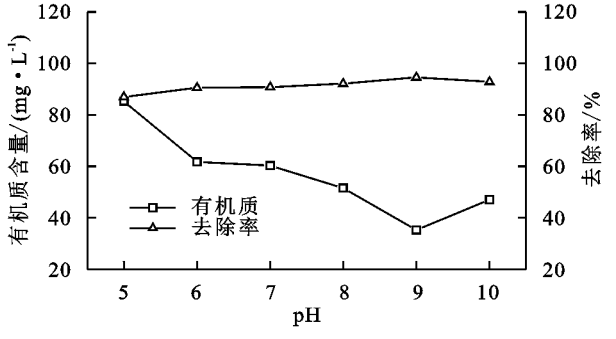
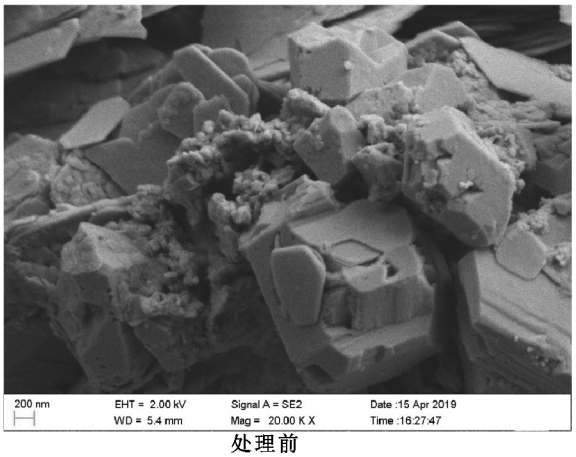


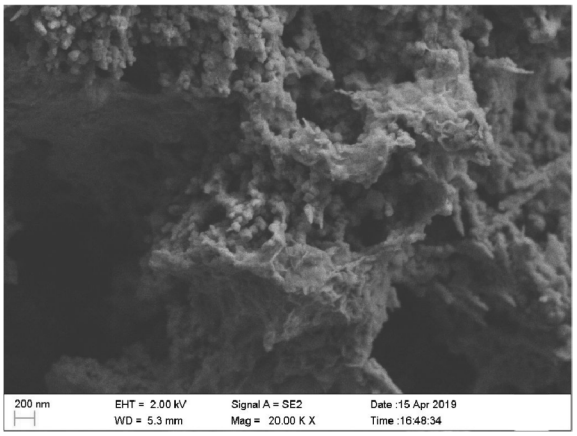
图 4 沼液 pH 对有机质去除的影响

3.5 沉淀物 SEM 表征

为了探究反应前后沉淀物微观结构的变化,对反应前后沉淀物进行了 SEM 表征。由图 5 可知,共沉淀处理前的沉淀物表面光滑、紧实,呈块状,结构比较有规则。处理沼液后的沉淀物表面出现大量不均匀的蓬松空隙结构。表面粗糙且呈现不规则结构,表明反应后沼液中的有机质及其他的物质通过电荷吸引进入到共沉淀剂形成的六面体构型中,被吸附的胶体又进一步通过黏附、络合作用,促使有机体凝聚而共沉淀。



处理前

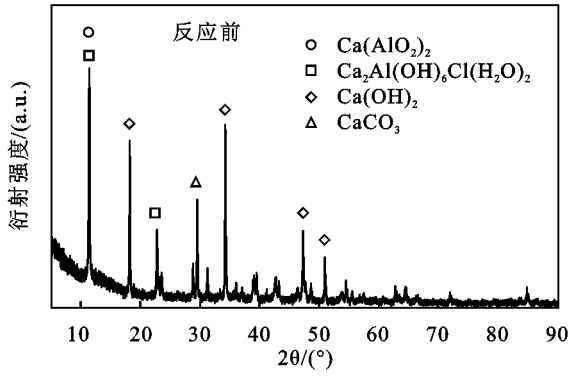


处理后

图 5　共沉淀剂处理前后沉淀物 SEM 图

3.6　XRD 分析

为了明确沉淀反应前后沉淀物物相组成,对反应前后的沉淀物进行 XRD 分析。由图 6 可知,未处理沼液前混合沉淀剂的沉淀物主要由氢氧化钙($Ca(OH)_2$)、偏铝酸钙($Ca(AlO_2)_2$)、弗里德尔盐($Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$)和少量碳酸钙($CaCO_3$)组成。反应后沉淀物主要由有机物与金属离子的络合物 $NH_4HCrP_3O10 \cdot H_2O$、偏铝酸根沉淀物以及金属离子的碳酸盐混合沉淀物组成。说明共沉淀剂的加入,改变原有沼液中物质存在状态及电荷性质,有利于有机物、金属离子与共沉淀剂通过电荷吸引、络合等作用絮凝沉淀,从而去除沼液中有机质。



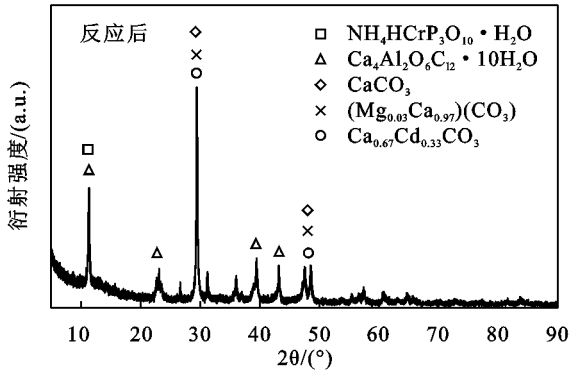


图 6　反应前后沉淀物 XRD 分析

3.7　红外分析

图 7 为反应前后沉淀物的 FITR 谱图,反应前在 3 750～3 000 cm^{-1}明显存在游离的 O－H 基团且分子内有氢键,并伴随多分子缔合。XRD 分析证明反应前沉淀物中存在的氢氧化物为 $Ca(OH)_2$、$Al(OH)_3$。反应前的碳碳双键(1 680～1 620 cm^{-1})在反应后被羰基取代转化为酯环酮(1 800～1 750 cm^{-1})取代的羧基进一步被卤素原子取代为酰卤(1 815～1 720 cm^{-1})。此外,反应前的碳碳单双键(1 395.22 cm^{-1})被取代形成苯环骨架,且反应后的沉淀物中存在酯,表明共沉淀剂能够去除沼液中的酯环物质,大量有机质与共沉淀剂反应使得碳氢基团增多。

3.8　成本与应用前景

本工艺占地面积小,操作简便。沼液处理的主要费用来自于试剂成本,目前 CaO 和 $AlCl_3$ 市售价格分别为 380,4 000 元/t。试验用共沉淀剂 CaO、$AlCl_3$ 浓度分别为 10,1 g/L,按照体积比 2.5∶1 混合;投加量为体积比 1∶1(共沉淀剂:沼液),以此计算,处理沼液成本为 3.8 元/t。XRD 分析结果表明,沉淀物主要成分为碳酸钙镁和碳酸钙,与目前市场的钙肥主要成分类似,并且有大量有机质与其络合,因此,作为肥料还田对南方的红壤有一定的改良作用,实现沼液闭路循环利用的同时带来经济效益,具有很好的应用前景。

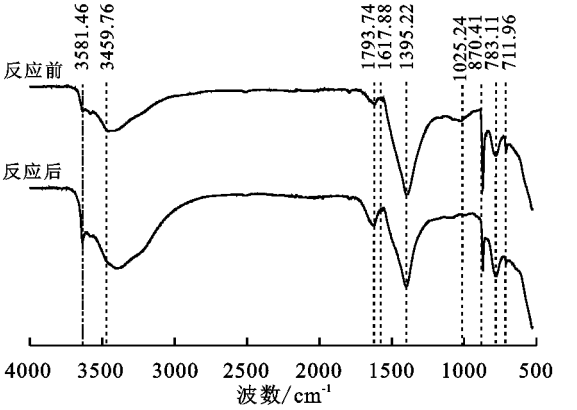


图 7　反应前后沉淀物 FITR 分析

4 结 论

(1)在共沉淀剂的配比为 1∶2.5、投加量 1∶1(体积比)、pH 为 9 时反应 60 min,有机质的去除效果最佳,出水有机质的浓度为 53 mg/L,有机质去除率达 93%以上。

(2)含 Ca^{2+}、Al^{3+} 等正电离子的共沉淀剂对带负电荷的有机质具有电荷吸引和络合和部分吸附作用,可使有机物与共沉淀剂形成共沉淀而从沼液中去除。

(3)共沉淀工艺操作简便、高效,在沼液有机物去除和其他有机废水处理方面具有广阔应用前景。

参考文献:

[1] 徐铭泽,孙丽英,张良,等.沼液与化肥配施对西红柿生长和土壤组分的影响[J].中国沼气,2017,35(6):75-82.

[2] 孙秀艳.第一次全国污染源普查结果发布[N/OL].(2010-02-10)[2019-06-13].http://cpc.people.com.cn/GB/64093/82429/83083/10962959.html.

[3] 中华人民共和国生态环境保护部.全国环境统计公报(2015)[R].(2017-02-23)[2019-07-10].http://www.mee.gov.cn/gzfw_13107/hjtj/qqhjtjgb/201702/t20170223_397419.shtml.

[4] 张春,郑利兵,郁达伟,等.沼液处理与资源化利用现状与展望[J].中国沼气,2018,36(5):36-46.

[5] 郜玉环,张昌爱,董建军.沼渣沼液的肥用研究进展[J].山东农业科学,2011(6):71-75.

[6] 刘荣厚, 郝元元,叶子良,等.沼气发酵工艺参数对沼气及沼液成分影响的实验研究[J].农业工程学报, 2006, 22 (S1) :85-88.

[7] 粟萍,赵靓,高英杰,等.不同有机肥配施沼液对葡萄产量和品质的影响[J].新疆农业科学,2014,51(4):768-776.

[8] 杨静,徐秀银.施用沼液对生菜产量及土壤质量的影响[J].中国沼气,2013,31(6):51-54.

[9] 黄界颖,伍震威,高连芬,等.沼液对土壤质量及小白菜产量品质的影响[J].安徽农业大学学报,2013,40(5):849-854.

[10] 陈永杏,董红敏,陶秀萍,等.猪场沼液灌溉冬小麦对土壤质量的影响[J].中国农学通报,2011,27(3):154-158.

[11] 王敏锋,严正娟,陈硕,等.施用粪肥和沼液对设施菜田土壤磷素累积与迁移的影响[J].农业环境科学学报,2016,35(7):1351-1359.

[12] 郑学博,樊剑波,周静,等.沼液化肥配施对红壤旱地土壤养分和花生产量的影响[J].土壤学报,2016,53(3):675-684.

[13] 黄继川,徐培智,彭智平,等.基于稻田土壤肥力及生物学活性的沼液适宜用量研究[J].植物营养与肥料学报,2016,22(2):362-371.

[14] 郑学博,樊剑波,周静.沼液还田对旱地红壤有机质及团聚体特征的影响[J].中国农业科学,2015,48(16):3201-3210.

[15] 张无敌,尹芳,李建昌,等.沼液对土壤有机质含量和肥效的影响[J].可再生能源,2008,26(6):45-47.

[16] 陈超,阮志勇,吴进, 等.规模化沼气工程沼液综合处理与利用的研究进展[J].中国沼气,2013,31(1):25-28,43.

[17] 杨治斌,吕旭东.浙江省沼液利用现状与推进机制探讨[J].浙江农业科学,2014(11):1665-1668,1673.

[18] 隋倩雯. 氨吹脱与膜生物反应器组合工艺处理猪场厌氧消化液研究[D].北京:中国农业科学院,2014.

[19] 徐国锐,石伟.沼液高值化利用研究进展[J].科技通报,2012,28(7):165-168,181.

[20] 马金华,张万明.阳离子型聚丙烯酰胺絮凝马铃薯深加工工艺蛋白废液的研究[J].安徽农业科学,2011,39(12):7083-7084,7087.

[21] 张万明,陈开陆,黄娟,等.马铃薯深加工工艺废液化学絮凝研究[J].光谱实验室,2009,26(6):1490-1495.

[22] 李亚红,高世扬,朝志萍,等.Pitzer 混合参数对 HCl－KCl－H_20 体系 25 ℃时溶解度预测的影响[J]. 应用化学,2001,18(2):155-157.

(上接第 379 页)

[19] 张枝枝,张福平,燕玉超,等.渭河两岸缓冲带的土壤有机质含量分布特征及其影响因子[J].土壤,2017,49(2):393-399.

[20] 罗先学,彭德元,王振华,等.慈利植烟土壤养分状况评价及其与土壤质地的关系[J].作物研究,2015,29(3):284-289.

[21] 邓廷飞,刘彦,颜秋晓,等.贵州典型山银花土壤机械组成与养分特性及其关系[J].水土保持学报,2014,28(5):209-214.

[22] 周龙武,黄玉清,王新贵,等.桂林会仙喀斯特湿地芦苇群落土壤微生物数量动态分析[J].广西植物,2017,37(6):685-693.

[23] 于连海,赵晓辉,王留成,等.河北坝上闪电河湿地土壤养分分布特征[J].林业与生态科学,2018,33(2):31-37.

[24] 方丽章,李艳红,李发东,等.艾比湖湿地土壤水分－盐分－养分空间异质性分析[J].农业环境科学学报,2019,38(1):157-167.

[25] 肖烨,黄志刚,武海涛,等.三江平原典型湿地类型土壤微生物特征与土壤养分的研究[J]. 环境科学,2015,36(5):1842-1848.

[26] 李勇,韩勤,刘新宇,等.乌裕尔河滨河湿地不同退耕还湿方式下土壤养分恢复特征[J]. 湿地科学,2016,14(4):586-589.

[27] 朱芳,白卓灵.旅游干扰对鄱阳湖国家湿地公园植被及土壤特性的影响[J].水土保持研究,2015,22(3):33-39.

[28] 王莹,胡维平.太湖湖滨湿地沉积物营养元素分布特征及其环境意义[J].中国环境科学,2015,35(1):204-210.

[29] 魏伟伟,叶春,李春华.太湖竺山湾缓冲带内湿地表层沉积物氮、磷和有机质的分布特征及评价[J].环境污染与防治,2018,40(5):588-591.