

反渗透浓缩沼液预处理试验研究

梁康强¹, 朱 民¹, 林秀军¹, 孙 宇²

(1. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘 要: 采用反渗透膜工艺浓缩沼液, 针对沼液悬浮物颗粒过大浓度过高、钙镁离子超标等问题, 采取预处理手段对反渗透膜片进行保护, 以保证系统的产水量和运行成本达到最佳。结果表明, 在自然沉淀、混凝、离心过滤和滤袋过滤四种去除悬浮物工艺中, 自然沉淀和离心过滤效果最佳, 其出水悬浮物粒径均在 10 μm 以下。通过自然沉淀时间优化, 自然沉淀最佳时间为 1 天, 既能保证出水效果, 又能节省沉淀池容和投资。对于钙镁离子和硫酸根离子结垢, 采用反渗透膜厂家提供配方, 并智能化添加阻垢剂, 长期运行结果证明, 防结垢效果较好, 平均碱洗周期为 120 h, 酸洗周期为 360 h。

关键词: 预处理; 沼液; 反渗透; 膜浓缩

中图分类号: X506; S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2013)02-0008-04

Pretreatment of Biogas Slurry for Its Concentrating by Reverse Osmosis / LIANG Kang-qiang¹, ZHU Min¹, LIN Xiu-jun¹, SUN-Yu² / (1. Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, Beijing 100037, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: There are some problems in biogas slurry concentrating by reverse osmosis method, which related to the suspended solid, calcium and magnesium ions in biogas slurry, for the diameter of suspend solid is too long and the concentration is too high, and both calcium and magnesium contents were exceed the standard. Accordingly, the pretreatment process protecting the reverse osmosis membrane is put forward in this paper so as to ensure the maximum water production and least operation cost. The results showed that, among the methods of natural precipitation, coagulation, centrifugal filter and bag filter processe, the natural sedimentation and centrifugal filtration had the best effectiveness, for the particle size of suspended solids in pretreated biogas slurry was smaller than 10 μm . Through optimization, the best precipitation period was 1 day. In this way, not only the water production could be guaranteed, but also sedimentation tank volume could be smaller and investment cost could be lower. As for the calcium, magnesium and sulfate ion scaling, formula was provided by osmosis membrane manufacturers and intelligent scaling inhibitor was added. The long-term operation results showed well anti-scaling performance. The average alkali-wash cycle was 120h and pickling cycle was 360 h.

Key words: pretreatment; biogas slurry; reverse osmosis; concentration; membrane method

1 前言

针对沼气工程中沼液产量大、处理成本高、储存运输困难和营养物质含量偏低等问题, 提出采用高耐污反渗透技术对沼液进行浓缩^[1-3]。膜分离是在分子范围内进行分离, 同时以压力为推动力, 装置简单, 操作容易, 控制、维修方便。沼液浓缩的要求和膜分离的特点使得膜分离工艺成为沼液浓缩的不二选择^[4-5]。

预处理是膜工艺安全运行的保障^[6-7]。尽管试验采用膜片(碟管式反渗透膜)和导流盘之间设有比较宽敞的通道, 进入膜组的废水 SDI 值可以达到 20, 含砂系数可达到 40。但是沼液含有大量的悬浮物和钙镁等离子, 同时含有胶体物质和微生物, 因此利用反渗透浓缩沼液时, 主要考虑两个方面: 一个是防止悬浮物、胶体和微生物对膜和管道内部的污染和堵塞; 另一方面是要防止难溶盐的沉淀结垢^[8-10]。为达到合格的进水指标, 必须对原水进行

收稿日期: 2013-01-15 修回日期: 2013-03-11

项目来源: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z345); "十一五" 国家科技支撑计划项目(2008bade4b17)

作者简介: 梁康强(1983-), 男, 硕士研究生, E-mail: liangkangqiang010@foxmail.com

通信作者: 朱 民, E-mail: colinxj008@163.com

合适且适当的预处理,才能保证反渗透膜的污染、结垢和损伤降到最低,从而使系统的产水量、脱盐率、回收率和运行成本达到最优。

2 供试沼液分析

如表 1 所示,在本试验中沼液含有大量的悬浮物和钙镁等离子,同时含有胶体物质和微生物,因此利用反渗透浓缩沼液时,主要考虑悬浮物的去除和钙、镁、硅酸盐离子结垢。

表 1 沼液中污染物含量 (mg · L⁻¹)

SS	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	SO ₄ ²⁻
7240	70.2	15.8	104	251

虽然试验采用膜片对悬浮物要求较低,但是对悬浮物粒径有要求,要求沼液中悬浮物粒径不能大于 10 μm。为了验证沼液悬浮物能否满足悬浮进水要求,对沼液原液中的悬浮物进行粒径分析,分析结果如图 1 所示。

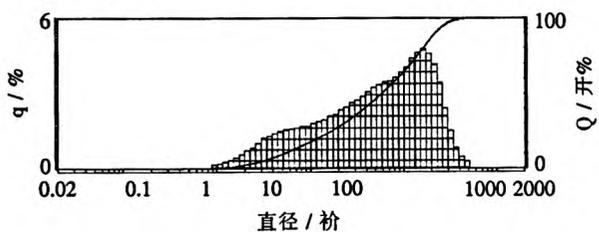


图 1 沼液原液粒径分析结果

如图 1 所示,沼液原液悬浮物的粒径大都在 10 μm 以上,粒径主要集中在 100 μm 左右这个范围,如果这个水直接进入膜系统及其前处理,会对整个系统产生污堵,影响系统运行,因此,对沼液原液中悬浮物必须进行预处理。

针对沼液成分特性,本课题采用的预处理方法主要有:

- (1) 采用絮凝、沉淀、过滤等物理处理法去除水中的悬浮固体和胶体。
- (2) 加阻垢剂或者酸,防止钙、镁离子沉淀结垢。

2 悬浮物去除效果研究

2.1 沉淀、混凝、离心、滤袋处理效果比较

在实验过程中,针对沼液悬浮物的特性,主要手段为自然沉淀、混凝沉淀、碟式离心处理、滤袋过滤。混凝沉淀通过正交实验,确定最佳投药量为 40mg · L⁻¹,

同时实验了 7 种材质、5 种不同过滤精度的袋式过滤器,碟式离心处理采用厂家成套设备,上述工艺对悬浮物去除效果如图 2 所示。

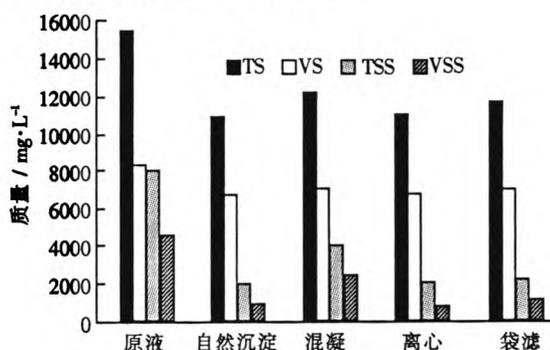


图 2 不同预处理手段效果比较

如图 2 所示,自然沉淀效果最佳,其次为离心过滤,混凝沉淀和袋式过滤效果相当,这四种预处理手段都能起到去除悬浮物的作用,由于采用技术手段不同,相应效果、对后续工艺影响、操作复杂程度、实施是否方便和投资费用各不相同,各种预处理手段优缺点如表 2 所示。

表 2 各种预处理手段优缺点比较

技术类型	效果	对后续工艺影响	操作简易度	实施简易度	投资运行费用
自然沉淀	好	无	简单	简单	低
混凝	中	有	复杂	中等	中
碟式离心	好	无	简单	中等	高
滤袋	好	无	复杂	困难	中

从表 2 可以看出,混凝效果一般,但是絮凝剂的加入改变了沼液和沉淀悬浮物的固有属性,会对后续沼液的农业利用产生影响,袋式过滤虽然效果较好,但是其操作非常困难,由于滤袋纳污能力有限,更换滤袋频繁,清洗滤袋耗费时间。因此,众多预处理手段中,采用自然沉淀和碟式离心手段最为合适。

2.2 自然沉淀和离心处理效果研究

虽然碟管式膜片耐污能较强,但由于沼液中成分复杂,悬浮物含量特别高,因此悬浮物是首当其冲的预处理难题。絮凝沉淀能对悬浮物起到去除作用,但是絮凝剂的加入改变了沼液和沉淀悬浮物的固有属性,会对后续沼液的农业利用产生影响,因此,在悬浮物的去除过程中,采用不改变沼液固有属性的自然沉淀和离心方法。

自然沉淀 5 天和离心机过滤后的沼液做粒径分析,其粒径分布如图 3 和图 4 所示。

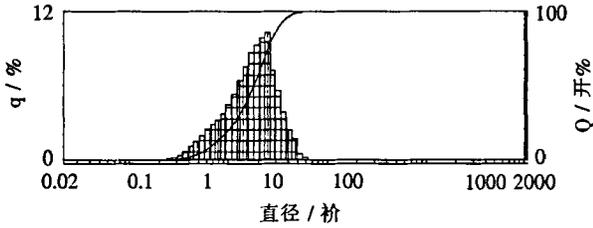


图3 自然沉淀5天后的沼液粒径分布图

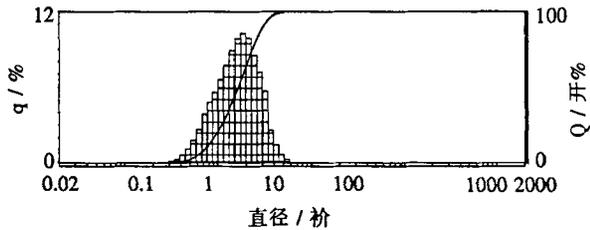


图4 离心过后的沼液粒径分布图

如图3和图4所示,自然沉淀5天和离心机离心后粒径分布与沼液原液相比,粒径分布集中,且粒径都在 $10\ \mu\text{m}$ 范围以内, $10\ \mu\text{m}$ 以上的悬浮物基本得以去除,因此,自然沉淀和离心能满足反渗透技术对悬浮物粒径的要求。

2.2 自然沉淀时间优化

自然沉淀主要去除沼液中相对密度大于1的悬浮物,主要方式为静止状态下重力沉降,与离心去除悬浮物相比,自然沉淀能耗少,只需有足够的池容就能满足要求,但是沉淀停留时间越长,意味着池容越大,建设成本较高,因此,对自然沉淀时间进行优化,确保悬浮物能在最短的时间内得以去除,以缩短停留时间。

图5为新鲜沼液自然沉淀后上清液中TS, VS, TSS, VSS随时间的变化规律。

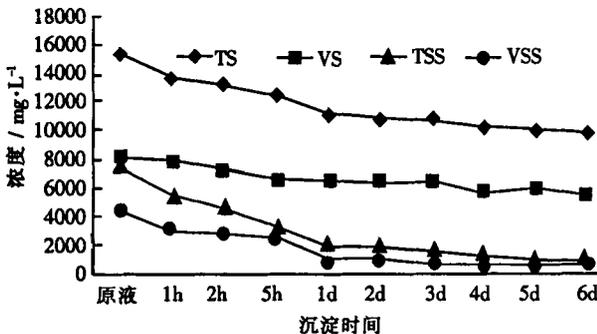


图5 沼液自然沉淀后TS, VS, TSS, VSS随时间的变化规律

如图5所示,自然沉淀过程中,上清液中TS, VS, TSS, VSS这四项指标随着时间的延长而减小,通过曲线也不难发现,自然沉淀1d后曲线变的平缓,这说明再继续沉淀下去效果不明显,而自然沉淀需要池容,一定规模的处理量沉淀时间越短,容器所

需体积越小,这样工程所需费用越小。

为了验证沉淀1d能否满足反渗透进水要求,对沉淀1d的沼液做粒径分析,如图6所示。

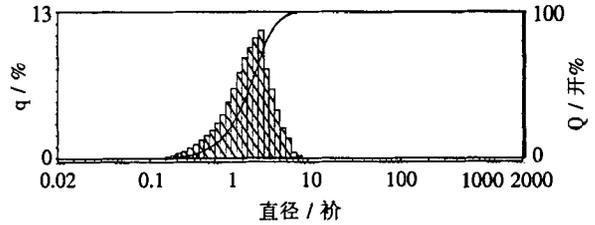


图6 沉淀1d后沼液粒径分布图

如图6所示,沉淀1d后粒径与沉淀5d相比,粒径分布范围要广,基本集中在 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 左右,但是粒径在 $10\ \mu\text{m}$ 范围以内,满足反渗透进水要求,所以自然沉淀的时间取1d为宜。

3 防止钙镁和硫酸根离子结垢采取的措施

反渗透阻垢剂的加药量应根据水源情况和阻垢剂生产厂家开发的阻垢剂加药量计算软件计算并通过反渗透设计要求进行投加。系统原液储罐回流管路设pH值传感器,PLC判断原水pH值并自动调节计量泵频率以调整加酸量,计量泵是振动排量计量泵,其冲程可以以1%的梯级进行调节,用冲程调整钮和传动轴限制返回冲程的方式来调整加酸量,最终使进入反渗透前的原液pH值达到 $6.0\sim 6.5$,以防止钙镁盐结垢,同时,减少后续阻垢剂的添加量。长期运行结果表明,防结垢效果较好,平均碱洗周期为120h,酸洗周期为360h。

4 结论

(1)悬浮物去除和优化通过自然沉淀、混凝、离心和袋滤四种手段比较,自然沉淀和离心效果最佳,且其粒径均在 $10\ \mu\text{m}$ 范围内,满足反渗透系统进水要求,沉淀最佳时间为1d,在此条件下,既能达到反渗透系统进水标准,又能节省沉淀所需池容和投资。

(2)对于钙镁离子和硫酸根离子结垢,采用反渗透膜厂家提供配方,并智能化添加阻垢剂,长期运行结果证明,防结垢效果较好,平均碱洗周期为120h,酸洗周期为360h。

参考文献:

- [1] 王凯军. 畜禽养殖污染防治技术与政策[M]. 北京:化学工业出版社,2004:1-3.

(下转第20页)

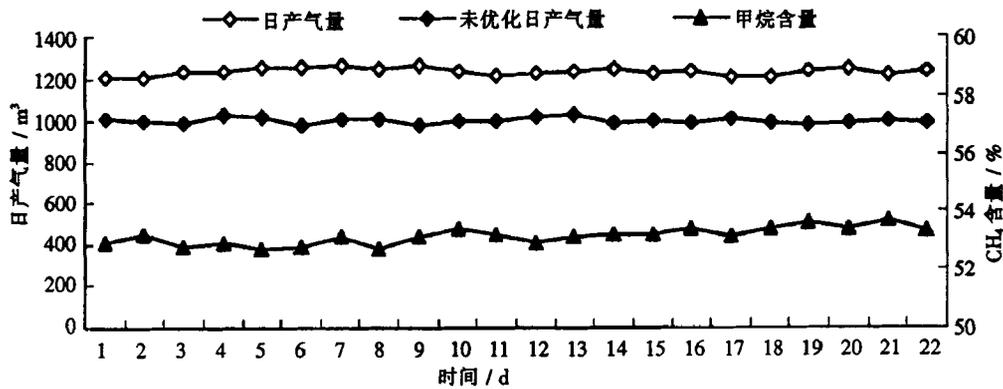


图 12 1000 m³ 工程放大日产气量比较图

TS 产气量最高;在 15% ~ 25% 之间总产气量和有效容积利用率较高;初始 pH 调节为 6.8 ~ 7.5 时为最佳;综合能耗和产气率在 35℃ ~ 45℃ 之间能耗和产气率对比最佳。

(2) 大型秸秆沼气工程放大试验结果表明玉米秸秆为发酵原料,料液浓度 15% ~ 25%,初始 pH 6.8 ~ 7.5,反应温度 35℃ ~ 45℃,该发酵工艺下秸秆沼气工程日平均产气 1207.14 m³,池容产气率达到 1.34 m³ · m⁻³ · d⁻¹,CH₄ 含量约为 51% ~ 54%。与发酵工艺未优化前,池容产气率提高 20.72%,日均产气量提高 22.95%。

(3) 秸秆高浓度发酵产沼气技术作为一项新的秸秆资源化利用技术,还有潜在的巨大研究空间,建立完善的秸秆高浓度发酵的研发体系,发展沼气产业,是未来能源农业的发展方向之一^[6-8]。本文对纯秸秆高浓度发酵制取沼气工艺技术体系的建立及放大实验的成功应用,对带动河北省乃至全国秸秆沼气集中供气工程发展,推进沼气能源产业可持续发展具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 李想,赵立欣,等. 农业废弃物资源化利用新方向—沼气干发酵技术[J]. 中国沼气, 2006, 24(4): 23-27.
- [2] 齐岳. 干发酵—秸秆资源化利用的最佳途径[J]. 新能源产业, 2008(2), 17-19.
- [3] 武少菁,刘圣勇,王晓东,等. 秸秆干发酵产沼气的概述和展望[J]. 中国沼气, 2008, 26(4), 20-23.
- [4] 任南琪,王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [5] 唐锴. 秸秆间歇发酵产酸条件优化[J]. 林业机械与木工设备, 2008, 36(6), 20-22.
- [6] 边义,刘庆玉,李金洋. 玉米秸秆干发酵制取沼气的试验[J]. 沈阳农业大学学报, 2007, 38(3): 440-442.
- [7] Ayalon O, Avnimelech Y, Shechter M. Solid waste treatment as a high-priority and low-cost alternative for greenhouse gas mitigation [J]. Environmental Management, 2001, 27(5): 697-704.
- [8] 宋立,邓良伟,尹勇. 羊、鸭、兔粪厌氧消化产沼气潜力与特性[J]. 农业工程学报, 2010, 26(10): 277-282.

(上接第 10 页)

- [2] 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(03): 470-475.
- [3] 梁康强,阎中,魏泉源,等. 沼气工程沼液高值利用研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28(32): 198-203.
- [4] 丁启圣等. 新型实用过滤技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 2004: 101-108.
- [5] 于海兰,付永胜,罗伟. 反渗透预处理技术探讨[J]. 四川环境, 2003, 25(04): 72-74.
- [6] 田茂东,许士勇. 影响反渗透运行的因素及运行参数的

标准化[J]. 山东电力技术, 2004, (6): 2-3.

- [7] 冯逸仙,杨世纯. 反渗透水处理工程[M]. 北京:中国电力出版社, 2000: 15-18.
- [8] 邹家庆. 工业废水处理技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003: 98-100.
- [9] Nicos P Isaias. Experience in reverse osmosis pretreatment[J]. Desalination, 2001, (139): 57-64.
- [10] Schafer A I. Microfiltration of colloids and natural organic matter jour[J]. Membrane Science, 2000, 21(7): 151-172.

反渗透浓缩沼液预处理试验研究

作者: [梁康强](#), [朱民](#), [林秀军](#), [孙宇](#), [LIANG Kang-qiang](#), [ZHU Min](#), [LIN Xiu-jun](#), [SUN-Yu](#)
作者单位: [梁康强, 朱民, 林秀军, LIANG Kang-qiang, ZHU Min, LIN Xiu-jun \(北京市环境保护科学研究院, 北京, 100037\)](#), [孙宇, SUN-Yu \(中国环境科学研究院, 北京, 100012\)](#)
刊名: [中国沼气](#) 
英文刊名: [China Biogas](#)
年, 卷(期): 2013, 31(2)

参考文献(10条)

1. [王凯军](#) 畜禽养殖污染防治技术与政策 2004
2. [梁康强](#); [阎中](#); [朱民](#) 沼气工程沼液反渗透膜浓缩应用研究[期刊论文]-[中国矿业大学学报](#) 2011(03)
3. [梁康强](#); [阎中](#); [魏泉源](#) 沼气工程沼液高值利用研究[期刊论文]-[中国农学通报](#) 2012(32)
4. [丁启圣](#) 新型实用过滤技术 2004
5. [于海兰](#); [付永胜](#); [罗伟](#) 反渗透预处理技术探讨 2003(04)
6. [田茂东](#); [许士勇](#) 影响反渗透运行的因素及运行参数的标准化[期刊论文]-[山东电力技术](#) 2004(06)
7. [冯逸仙](#); [杨世纯](#) 反渗透水处理工程 2000
8. [邹家庆](#) 工业废水处理技术 2003
9. [Nicos P lsaias](#) Experience in reverse osmosis pretreatment 2001(139)
10. [Schafer A I](#) Microfiltration of colloids and natural organic matterjour 2000(07)

引用本文格式: [梁康强](#). [朱民](#). [林秀军](#). [孙宇](#). [LIANG Kang-qiang](#). [ZHU Min](#). [LIN Xiu-jun](#). [SUN-Yu](#) 反渗透浓缩沼液预处理试验研究[期刊论文]-[中国沼气](#) 2013(2)