

Experimental Study on Pretreating Dairy Farming Wastewater by Adsorption-Filtration Method

Wenri Dong, Xue Bai, Kun Qin*

College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Taishan Medical University, Tai'an Shandong
Email: qinkun7907@163.com

Received: Sep. 7th, 2017; accepted: Sep. 21st, 2017; published: Sep. 28th, 2017

Abstract

The adsorption-filtration pretreatment of dairy farming wastewater was carried out by using corn stalk filter and corn stalk-zeolite filter. The effects of corn stalk filter and corn stalk-zeolite filter on the removal of ammonia nitrogen, phosphorus and COD_{Cr} in dairy farming wastewater were studied under different filtration rates. The results showed that the removal efficiency of ammonia nitrogen, phosphorus and COD_{Cr} by corn stalk-zeolite filter was better than that of corn stalk. The removal rate of ammonia nitrogen, phosphorus and COD_{Cr} was the highest when the filtration rate was 4 m/h, which was 70.85%, 46.10% and 49.2%, respectively, with corn stalk-zeolite filter as filter medium.

Keywords

Dairy Farming Wastewater, Corn Stalk, Adsorption, Filtration, Zeolite

吸附 - 过滤法预处理奶牛养殖废水的试验研究

董文瑞, 白雪, 秦坤*

泰山医学院化学与制药工程学院, 山东 泰安
Email: qinkun7907@163.com

收稿日期: 2017年9月7日; 录用日期: 2017年9月21日; 发布日期: 2017年9月28日

摘要

分别用玉米秸秆滤料和玉米秸秆-沸石双层滤料对奶牛养殖废水进行吸附-过滤预处理, 研究了玉米秸秆*通讯作者。

滤料和玉米秸秆-沸石双层滤料在不同滤速下对奶牛养殖废水中氨氮、磷及COD_{Cr}的去除效果。结果表明玉米秸秆-沸石双层滤料对氨氮、磷及COD_{Cr}的去除效果明显优于玉米秸秆滤料。以玉米秸秆-沸石双层滤料为过滤介质,滤速为4 m/h时,氨氮、磷及COD_{Cr}的去除率最大,分别为70.85%、46.11%和51.60%。

关键词

奶牛养殖废水, 玉米秸秆, 吸附, 过滤, 沸石

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,我国奶制品产业快速发展,集约化、规模化的奶牛养殖业也得以较快发展。随着奶牛养殖业的迅速发展,奶牛养殖废水排放量不断增加,使得奶牛养殖废水的处理问题变得日益严峻,尤其是以集约化奶牛养殖业污染物而引发的面源污染所造成的环境问题日益突出。奶牛养殖废水主要由粪便水、冲洗水组成,是一种典型的高浓度有机废水,有机物、氨氮和磷等含量较高,并含有致病微生物[1] [2] [3],若将奶牛养殖废水直接排入地表水体,高负荷的有机物、氨氮和磷会导致水体富营养化及地下水污染。此外,奶牛养殖废水中的污染物浓度过高还会降低活性污泥活性,导致颗粒污泥解体,使废水处理效果不佳[4] [5]。因此,对奶牛养殖废水进行有效的预处理,降低其污染负荷具有重要意义。玉米秸秆作为我国北方的一种农业固体废弃物,其来源丰富,用其作为过滤介质可截留废水中的大量有机固体悬浮物[6]。而天然矿物材料沸石在吸附氨氮和磷的同时也能吸附一定量的有机物[7],从而降低奶牛养殖废水中氨氮、磷及COD_{Cr}的浓度。

本文研究了农业废弃物玉米秸秆在奶牛养殖废水处理中的应用,其研究结果可为农业生产废弃物玉米秸秆的利用提供一种新思路,为奶牛养殖废水中的氮、磷等营养物的减量化和资源化提供一种新的途径。同时,附着大量固体有机物的秸秆滤料和吸附有氨氮、磷等营养元素的沸石滤料经过处理后还可以作为土壤改良剂和肥料,从而实现农业固体废物的资源化利用。这不仅解决了养殖废水污染严重的问题,而且对于缓解农业用水紧缺,实现区域生态环境保护,改善人居环境具有重要意义。同时,还为奶牛养殖废水的预处理以及农业废弃物的资源化提供一种新途径。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

试验用奶牛养殖废水取自山东泰安某奶牛养殖场,水质情况见表1。玉米秸秆取自山东泰安郊区的农田,将玉米秸秆洗净,干燥,粉碎后过841 μm筛,再用50%的ZnCl₂溶液活化24 h,烘干后,过250 μm筛即得玉米秸秆滤料。沸石滤料购自青岛鑫和源滤料有限公司,粒径0.5~1 mm,主要化学成分见表2。试验前先用去离子水将沸石清洗干净,然后在60℃烘干备用。

2.2. 试验仪器

DHG-9246A型电热鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); WMX-1型COD测定仪(汕头市环海工程总公司); 752S紫外-可见分光光度计(上海棱光技术有限公司); PHS-25型数显pH计(上海雷磁仪器

Table 1. Major components of dairy farming wastewater**表 1.** 奶牛养殖废水主要成分

COD _{Cr}	氨氮	可溶性磷酸盐	SS	浊度	pH
(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(NTU)	
3490.2	176.3	27.2	850	585	7.60

Table 2. Major chemical components of the zeolite**表 2.** 沸石的主要化学成分

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
含量(wt %)	64.53	18.15	2.27	0.12	0.30	0.77	1.15	10.00	3.75	0.03	0.19

厂); FA1204B 型分析天平(上海精密科学仪器有限公司); BT100-2J 型兰格蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司)。

2.3. 试验方法

2.3.1. 玉米秸秆滤料的制备[8]

将玉米秸秆洗净,干燥,粉碎后过 841 μm 筛,以质量分数为 50%的 ZnCl_2 溶液活化 24 h (活化剂的用量为玉米秸秆质量的 2 倍),然后在 640 W 下微波活化 4 min,再用 1%的稀盐酸漂洗,调节 pH 为 7.0,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后,过 250 μm 筛即得玉米秸秆滤料。

2.3.2. 吸附 - 过滤预处理方法[9]

过滤用柱子为透明的有机玻璃柱,内径为 30 mm,有效过滤高度为 100 cm。

过滤试验分两组进行,运行条件完全相同。一组以玉米秸秆作为过滤介质,另一组以玉米秸秆 - 沸石作为过滤介质,即在有机玻璃过滤柱下部先装 20 cm 厚的沸石,再在其上层装 80 cm 厚的玉米秸秆。滤料装好以后,向水桶中加入 10 L 奶牛养殖场废水,记录废水 pH 值后,让废水以不同滤速(1 m/h、2 m/h、4 m/h、6 m/h、8 m/h)通过过滤柱,监测原水及出水的氨氮、磷及 COD_{Cr}。以蒸馏水作对比,分析玉米秸秆成分溶出对水质的影响,以便在数据分析时扣其对水质的影响。

水样的分析测定按照《水和废水监测分析方法》[10]进行,其中氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;磷酸盐采用钼锑抗分光光度法测定;COD_{Cr} 采用微波消解法测定。

3. 结果与分析

3.1. 不同滤料对氨氮去除效果的影响

分别经过玉米秸秆滤料和玉米秸秆 - 沸石双层滤料过滤后,奶牛养殖废水中剩余氨氮浓度的随过滤时间的变化如图 1 所示。从图 1 可知,当滤速为 4 m/h 时,经玉米秸秆滤料和玉米秸秆 - 沸石双层滤料过滤的废水的剩余氨氮浓度均在试验开始的前 10 min 内迅速下降,最大去除率分别为 26.89%和 70.85%;而后,随着过滤时间的增加,经玉米秸秆过滤的废水的剩余氨氮浓度会缓慢增加,最终在 160 mg/L 处趋于稳定;而经玉米秸秆 - 沸石过滤的废水的剩余氨氮浓度则快速增加,并稳定于 150 mg/L 处。当滤速为 8 m/h 时,经两种滤料过滤的废水的剩余氨氮浓度随着过滤时间的增长时而升高时而降低,变化幅度较大不能保持一定的稳定性。这是因为奶牛养殖废水的 pH 为 7.60 为弱碱性,在弱碱性条件下氨氮主要以离子形式存在于废水中[11],此时,沸石主要以离子交换作用来去除废水中的氨氮[12] [13],其交换过程可用下式表示[14]:

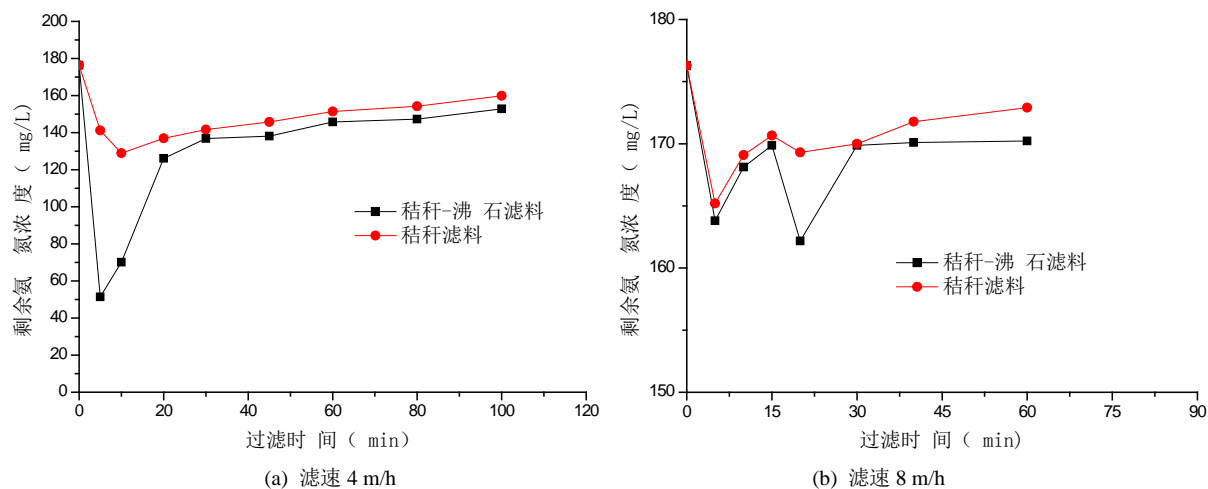
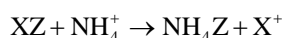


Figure 1. Effects of different filters on ammonia nitrogen removal efficiency

图 1. 不同滤料对氨氮去除效果的影响



式中 Z 表示铝硅酸盐的阴离子骨架, X 表示交换离子。

由于过滤柱下层的沸石能与 NH_4^+ 进行离子交换, 使得玉米秸秆-沸石滤料对氨氮的去除效果明显高于单一的玉米秸秆滤料。当滤速为 8 m/h 时, 此时废水流速较快, 会对玉米秸秆滤料产生一定的压力, 导致其孔隙率发生较大幅度的变化, 从而使得经过沸石的废水流速不稳定, 这导致 NH_4^+ 由废水向沸石表面的迁移过程不稳定, 最终使得废水中的剩余氨氮浓度不断变化, 不能保持一定的稳定性。

3.2. 不同滤料对磷去除效果的影响

经过玉米秸秆滤料和玉米秸秆-沸石双层滤料过滤后, 奶牛养殖废水中剩余磷的浓度随过滤时间的变化如图 2 所示。由图 2 可知, 当滤速为 1 m/h 时, 经玉米秸秆滤料和玉米秸秆-沸石双层滤料过滤的废水的剩余磷浓度分别快速降至 20.10 mg/L 和 18.60 mg/L, 然后随着过滤时间的增加, 废水中剩余的磷浓度呈现缓慢上升的趋势; 当滤速为 6 m/h 时, 经玉米秸秆滤料和玉米秸秆-沸石双层滤料过滤的废水的剩余磷浓度先降低, 并在过滤时间为 25 min 时达到最大去除率, 分别为 33.80% 和 46.10%; 然后随着过滤时间的增加, 经玉米秸秆滤料过滤的废水的剩余磷浓度呈现缓慢上升的趋势, 而经玉米秸秆-沸石双层滤料过滤的废水的剩余磷浓度则基本稳定在 15.30 mg/L。由此可知, 玉米秸秆-沸石双层滤料对磷的去除效果显著优于单一的玉米秸秆滤料, 其原因是玉米秸秆-沸石双层滤料中, 沸石表面所带的正电荷及孔隙中的阳离子能够形成较强的局部正电场, 从而对磷酸根进行静电吸附[15][16], 此外从沸石内部交换出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等也能与 PO_4^{3-} 作用产生沉淀, 从而将部分磷从废水中除去。

3.3. 不同滤料对 COD_{Cr} 去除效果的影响

经过玉米秸秆滤料和玉米秸秆-沸石双层滤料过滤后, 奶牛养殖废水中剩余 COD_{Cr} 的浓度随过滤时间的变化如图 3 所示。由图 3 可以看出, 滤速为 1 m/h 时, 经玉米秸秆滤料和玉米秸秆-沸石双层滤料过滤的废水中剩余的 COD_{Cr} 浓度均在试验开始的 10 min 内迅速减少, 并达到最大去除率, 分别为 27.73% 和 33.10%; 而后, 随着过滤时间的延长, 废水中剩余的 COD_{Cr} 浓度又缓慢升高并逐渐趋于稳定。当滤速为 4 m/h 时, 废水中剩余的 COD_{Cr} 浓度的变化趋势和滤速为 1 m/h 时基本一致, 废水中 COD_{Cr} 的剩余浓度在试验开始的 20 min 内迅速减少, 然后又缓慢升高并逐渐趋于稳定。此时, 玉米秸秆滤料和玉米

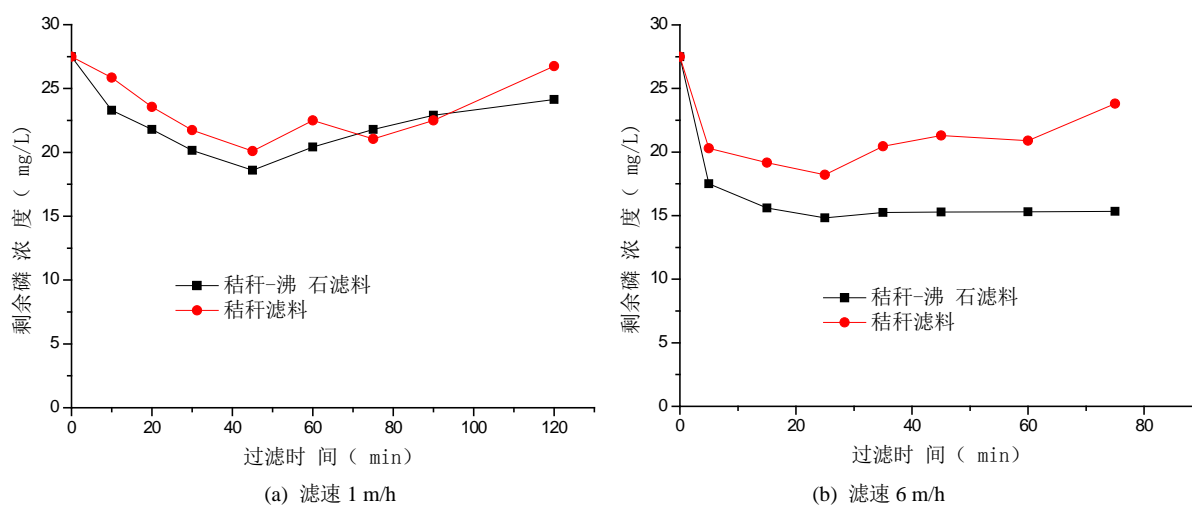


Figure 2. Effects of different filters on phosphorus removal efficiency

图 2. 不同滤料对磷去除效果的影响

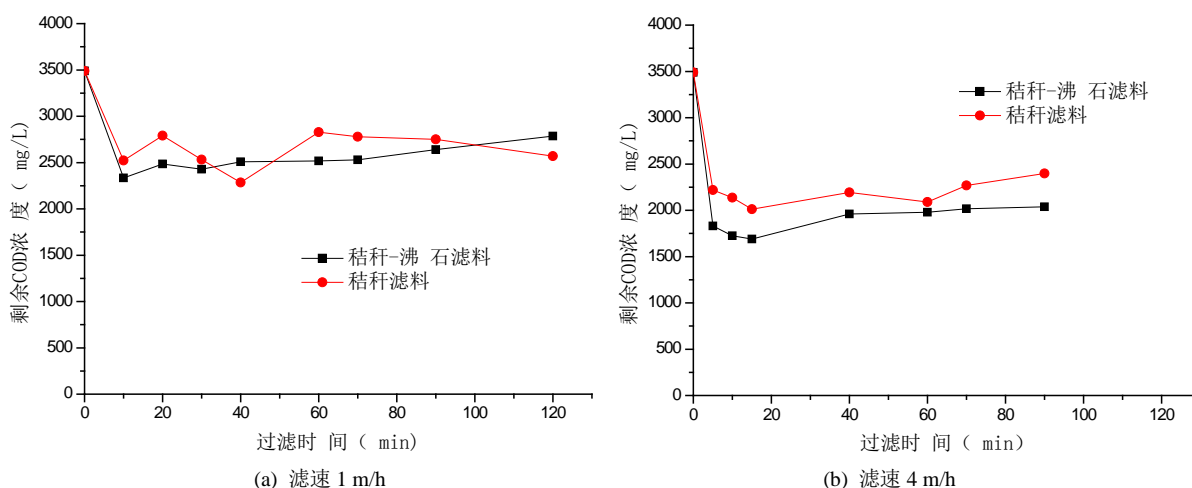


Figure 3. Effects of different filters on CODcr removal efficiency

图 3. 不同滤料对发展 CODcr 去除效果的影响

秸秆-沸石双层滤料对废水中 CODcr 的最大去除率分别为 42.34% 和 51.60%。可见在不同的滤速下, 玉米秸秆-沸石双层滤料对废水中 CODcr 的去除效果均优于玉米秸秆滤料。其原因是, 吸附-过滤法对 CODcr 的去除, 主要是通过截留废水中的固体悬浮有机物来实现的。与单一的玉米秸秆滤料相比较, 玉米秸秆-沸石双层滤料中上层的玉米秸秆具有较强的纳污能力, 能够有效截留废水中颗粒较大的固体悬浮有机物, 而下层的沸石则能够稳定有效地截留粒径更小的固体有机污染物, 从而提高了对 CODcr 的去除效果。

4. 讨论

本研究分别用玉米秸秆滤料和玉米秸秆-沸石双层滤料对奶牛养殖废水的进行预处理。结果表明, 玉米秸秆-沸石双层滤料对废水的预处理效果要优于单一的玉米秸秆滤料; 同时, 玉米秸秆滤料对废水中的氨氮、磷及 CODcr 也均有较好的去除效果。其原因是玉米秸秆经活化改性后会转变为离子交换吸附剂, 从而会大大提高其吸附能力。当玉米秸秆与沸石共同作为滤料时, 能够有效截留悬浮态污染物。奶

牛养殖废水中悬浮态污染物所占比例较大, 而玉米秸秆经适当的活化改性处理后会转变为离子交换吸附剂, 从而大大提高其吸附能力, 同时其结构也会变得更加致密, 再配合沸石等功能性矿物, 则能够更好的去处废水中的氨氮、磷及 COD_{Cr} 等。因此, 可用玉米秸秆 - 沸石双层滤料作为畜禽养殖废水预处理的材料。目前, 奶牛养殖废水处理率低、随意排放现象比较普遍, 若采用本文的过滤 - 吸附方法进行预处理, 能有效降低污染负荷, 减轻废水对环境的污染。

5. 结论

1) 单一的玉米秸秆滤料对奶牛养殖废水中氨氮、磷和 COD_{Cr} 的最大去除率分别为 26.89%、33.80% 和 42.34%。

2) 用玉米秸秆 - 沸石双层滤料预处理废水时, 沸石与滤速对奶牛养殖场废水中的氨氮、磷和 COD_{Cr} 的去除有显著影响。当滤速为 4 m/h 时, 废水中的氨氮、磷及 COD_{Cr} 的最大去除率分别为 70.85%、46.11% 和 51.60%。

3) 玉米秸秆滤料对奶牛养殖场废水中的固体悬浮物有一定截留分离作用, 但对可溶性的氨氮和磷没有明显截留作用; 而玉米秸秆 - 沸石双层滤料不但对废水中的固体悬浮物有较高的截留分离能力, 同时沸石还能吸附大量的氨氮及一定量的磷和小粒径的有机物, 因此玉米秸秆 - 沸石双层滤料对奶牛养殖场废水中的氨氮、磷和 COD_{Cr} 的去除效果明显。

基金项目

2016 年国家级大学生创新创业训练计划项目(编号: 201610439173);

2016 年泰安市科技发展计划项目(编号: 2016GX1025)。

参考文献 (References)

- [1] 王艳芹, 袁长波, 姚利. 生物巢厌氧反应器处理奶牛养殖废水效果研究[J]. 中国农业大学学报, 2013, 15(18): 109-114.
- [2] 徐耀鹏. UASB-SBR-稳定塘组合工艺处理高浓度养殖废水研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2011.
- [3] 张仕立. 奶牛场废水综合处理工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2006.
- [4] Wilderer, P.A. (1997) Sequencing Batch Reactor Technology. *Water Science and Technology*, **35**, 90-101.
- [5] Cintoli, R., Di Sabatino, B., Galeotti, L., et al. (1995) Ammonium Uptake by Zeolite and Treatment in UASB Reactor of Piggery Wastewater. *Water Science and Technology*, **32**, 73-81.
- [6] Kalyuzhnyi, S., Sklyar, V., Rodriguez-Martinez, J., et al. (2000) Integrated Mechanical, Biological and Physico-Chemical Treatment of Liquid Manure Streams. *Water Science and Technology*, **41**, 175-182.
- [7] Razez, S. and Masujima, T. (2001) Uptake Monitoring of Anilines and Phenols Using Modified Zeolite. *Analytica Chimica Acta*, **464**, 1-5. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00482-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00482-8)
- [8] 刘江国, 陈玉成, 李杰霞, 等. 改性玉米秸秆对 Cu²⁺ 废水的吸附[J]. 工业水处理, 2010, 30(6): 18-21.
- [9] 钱锋, 曾萍, 宋晨, 等. 养猪废水的吸附-过滤法初级处理试验研究[J]. 安全与环境学报, 2008, 8(6): 60-64.
- [10] 国家环境保护总局, 《水和废水分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [11] 严刚, 肖举强. 钠型活化沸石去除水中氨氮的实验研究[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2007, 25(1): 19-22.
- [12] 赵丹, 王曙光, 栾兆坤, 等. 改性斜发沸石吸附水中氨氮的研究[J]. 环境化学报, 2003, 22(1): 59-63.
- [13] 张冬娜, 宋永会, 弓爱军, 等. 利用丝光沸石吸附高浓度氨氮的研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(5): 17-20.
- [14] 向志锋, 汪志强, 严庆华. 天然沸石离子交换法处理氨氮废水中试[J]. 化肥工业, 1992, 4: 10-16.
- [15] 王士龙, 张虹, 孙作洁, 等. 用沸石处理含磷废水的试验研究[J]. 材料保护, 2003, 36(3): 55-56.
- [16] 赵增迎, 黄成华. 沸石吸附废水中磷污染物的研究[J]. 工业安全与环保, 2005, 31(12): 5-6.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ojs@hanspub.org