

电渗析工艺处理鸡粪沼液的小试和中试研究

杨笑乐, 宋繁永*, 李天元, 傅晓文, 黄玉杰, 王加宁, 陈贯虹, 杨中锋
(齐鲁工业大学(山东省科学院), 山东省科学院生态研究所,
山东省应用微生物重点实验室, 山东 济南 250103)

摘要:以经过超滤处理后的鸡粪沼液为研究对象,采用电渗析工艺对其进行浓缩,研究了循环流量、电压、pH、膜的种类等因素对沼液中磷酸盐浓度和氨氮浓度的影响。通过 Box-Behnken 响应曲面对反应条件进行优化,建立了基于磷酸盐和氨氮浓缩率的二次函数预测模型,具有较好的回归性。得到了实验室采用电渗析处理沼液的最佳工艺条件:循环流量为 40 L/h、电压为 14 V、pH 为 8、A1SL 膜。中试总实验用水为 5 m³,得到的中试最佳工艺条件为:电压 120 V、pH 7.5、循环流量 4 m³/h。

关键词:鸡粪;沼液;电渗析浓缩;响应曲面法

中图分类号:X7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0166-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.034

Small test and pilot-scale test on treatment of chicken manure biogas slurry by electro dialysis process

YANG Xiao-le, SONG Fan-yong*, LI Tian-yuan, FU Xiao-wen, HUANG Yu-jie, WANG Jia-ning, CHEN Guan-hong, YANG Zhong-feng

(Shandong Province Key Laboratory of Applied Microbiology, Ecology Institute of Shandong Academy of Sciences, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250103, China)

Abstract:Chicken manure biogas slurry after ultrafiltration treatment is concentrated by electro dialysis process, and the influences of circulating flow, voltage, pH, membrane type on the concentrations of phosphates and ammoniacal nitrogen are studied. The reaction conditions are optimized by means of Box-Behnken response surface method, and a quadratic function prediction model based on the concentrating rates of phosphates and ammoniacal nitrogen is established, which shows a good regression. The results indicate that the optimal conditions for treating with biogas slurry by electro dialysis are determined as follows: the circulating flow is 40 L · h⁻¹, voltage is 14 V, pH is 8, and A1SL membrane is employed. The pilot test uses 5 m³ of water in total, and the optimal process conditions are as follows: voltage is 120 V, pH is 7.5, and the circulating flow is 4 m³ · h⁻¹.

Key words:chicken manure; biogas slurry; electro dialysis concentrating; response surface method

随着我国养殖业集约化、规模化的迅速发展,畜禽养殖场排泄物集中处理,沼气工程每天都产生数量巨大的沼渣、沼液^[1]。产生的粪水无害化后的农田利用受季节等因素制约,若不经合适的处理,易使粪水沼液资源变成污染源,引起环境污染问题^[2]。因此,提升养殖废水资源化技术是推进畜禽废水资源化利用的关键。

现阶段鸡粪沼液处理利用的方法主要有作为肥料直接还田、利用自然条件(如氧化塘、湿地等)生态净化处理和工业化生化模式的集中深度处理等^[3]。因沼液具有体积大、浓度低、运输成本高的缺点,为了确保鸡粪沼液的资源化利用,需要将沼液

进行浓缩处理,使其体积减小的同时提高了浓度,使运输更简单,降低处理成本^[4]。浓缩的常用方法主要有膜浓缩法、蒸发浓缩法、萃取法和冻融法^[5]。随着膜科学技术的发展,沼液可以浓缩制成有机肥料,这成为研究的新热点。膜分离浓缩是把水溶液分为浓水和淡水两部分,原水中的各种有机物和各种离子的绝大部分被截留到浓水侧,而淡水中的有机物和离子浓度很低^[6]。电驱动膜技术是在电场作用下,通过离子交换膜的选择性传输分离离子,目前已经开发了多种电驱动膜工艺^[7]。近年来,相较于反渗透技术易结垢等缺点,电渗析工艺具有更高的水回收率、更低的运行成本、更简单的操作和更长

收稿日期:2022-03-08;修回日期:2022-06-07

基金项目:国家科技重大专项课题(2019YFC1804103);山东省科技重大专项(2021CXGC011201)

作者简介:杨笑乐(1995-),女,硕士生,研究方向为畜禽养殖废水处理技术,13287735037@163.com;宋繁永(1985-),男,博士,助理研究员,研究方向为含油污泥、城市污泥治理及高盐难降解工业废水治理等,通讯联系人,457360402@qq.com。

的膜寿命^[6,8]。电渗析工艺可以产生两种不同浓度的液体在交替的隔间中流动,由阳离子交换膜(CEMs)和阴离子交换膜(AEMs)交替分离^[9]。由于有利于实现高选择性和产品回收的特性,以及可避免或减少化学品的使用,电渗析处理技术具有一定的成本效益^[8,10]。在工业规模上,电渗析主要用于淡盐水的淡化,以生产饮用水。此外,一些工厂还通过电渗析进行海水淡化生产食盐。还有许多研究集中于电渗析技术在(生物)化学、食品加工和制药行业的应用,包括废水处理、化学品或其他有价值产品的回收以及有毒成分的去除^[8,11-16]。电渗析工艺在养殖废水中的应用少见报道,因此,本研究采用电渗析工艺对鸡粪养殖废水沼液展开浓缩实验,重点探索循环流量、电压、膜的种类、pH等因素对氮磷营养物质的浓缩效果。

1 材料与方 法

1.1 实验沼液

实验室小试阶段所用沼液来源为山东烟台某生物集团的鸡粪发酵沼液,经预处理后,出水作为电渗析实验用水,预处理后水质情况如表1所示。中试阶段所用沼液来自于山东威海某养鸡场。

表1 沼液废水的指标参数

参数	COD/ (mg·L ⁻¹)	总氮/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	总磷/ (mg·L ⁻¹)
数值	4670~7524	25700~31089	10752~13092	247~258
参数	磷酸盐/ (mg·L ⁻¹)	pH	电导率/ (mS·cm ⁻¹)	浊度/ NTU
数值	220~250	7.8~8.2	10~13	532~704

1.2 实验装置

电渗析实验装置主体由膜堆、极区和压紧装置3个部分组成。电渗析膜堆由2个电极极板、10对阴阳离子膜和隔板、夹紧装置等组成,实验用电渗析膜为聚乙烯异相离子交换膜,型号为A1SL阴离子交换膜和A1SL阳离子交换膜,有效面积为120 cm²。电渗析装置的辅助设备有离心泵、流量计、压力表、直流电源、水槽、管道、浓室、淡室、极室。

1.3 实验方法与设计

小试实验用水为预处理后的鸡粪沼液,采用循环式操作模式,向极室中加入500 mL的Na₂SO₄(2%)作为极水进行独立循环,极室调节流量为20 L/h,浓室淡室加入预处理后的沼液,流量根据实验要求调节,设定好初始pH和电压。实验中每10 min取样测定浓、淡水的相应水质指标,并每

5 min记录电流、电导率、浓淡水室液位等,当淡水室电导率不再下降时,停止实验,将淡室沼液取出保存,重新加入1 L预处理后的沼液,重复实验。得到不同条件下的电渗析浓淡水室电导率及电流、pH的变化。

磷酸盐(氨氮)浓缩率用式(1)计算。

$$Y = [(C_t - C_0)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y为磷酸盐(氨氮)浓缩率,%;C_t为反应时沼液中磷酸盐(氨氮)浓度,mg/L;C₀为反应前沼液的磷酸盐(氨氮)浓度,mg/L。

电渗析实验分别选取循环流量、电压、pH 3个因素进行优化,以磷酸盐和氨氮浓缩率为响应值,分析循环流量、电压、pH对氮磷浓缩率效果的影响。采用Design-Expert 8.0.6软件,利用Box-Behnken结合单因素实验结果进行设计。采用3因素3水平响应面分析方法,共12个实验组,用来估计实验误差的中心实验组有5个^[17]。实验因素与水平设计见表2。

表2 响应面分析因素与水平表

因素	水平		
	-1	0	1
循环流量/(L·h ⁻¹)	20	40	60
电压/V	10	14	18
pH	6	7	8

中试实验用水为厌氧发酵超滤处理后的鸡粪沼液,采用循环式操作模式,在恒电流密度条件下,向极室中加入800 L的NaCl(2%)作为极水进行独立循环,向浓室加入0.5 m³沼液,淡室加入1 m³沼液,实验中不补沼液,浓、淡、极室分别调节流量为4、4、1.5 m³/h以维持各水箱液位稳定。实验中每10 min取样测定浓、淡水的相应水质指标,并记录电流、电压、电导率、浓淡水室液位等。

1.4 分析项目及检测方法

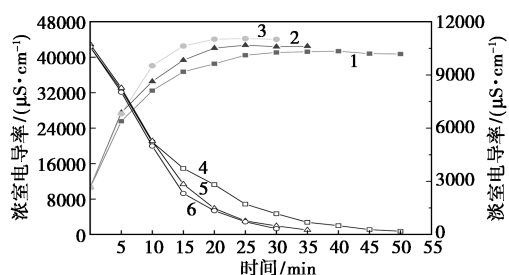
pH用pH计进行测定;电导率、COD、磷酸盐浓度、氨氮浓度、浊度用多参数水质测试仪测定。

2 结果与讨论

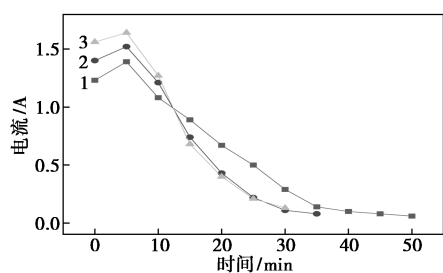
2.1 操作条件优化实验

2.1.1 循环流量对电渗析浓缩性能的影响

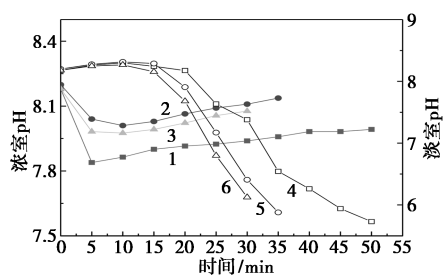
循环流量是电渗析工艺中重要的因素。控制电压为14 V、初始pH为8、极室流量为20 L/h,浓室循环流量分别为20、40、60 L/h时,电渗析浓淡水室电导率及电流、pH、浓缩效果的变化如图1所示。



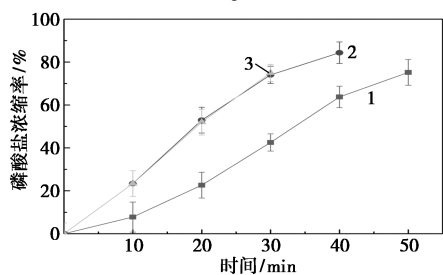
1—浓室 20 L/h; 2—浓室 40 L/h; 3—浓室 60 L/h;
4—淡室 20 L/h; 5—淡室 40 L/h; 6—淡室 60 L/h
(a) 电导率



1—20 L/h; 2—40 L/h; 3—60 L/h
(b) 电流



1—浓室 20 L/h; 2—浓室 40 L/h; 3—浓室 60 L/h;
4—淡室 20 L/h; 5—淡室 40 L/h; 6—淡室 60 L/h
(c) pH



1—20 L/h; 2—40 L/h; 3—60 L/h
(d) 磷酸盐浓缩率

图 1 不同循环流量下浓淡室电导率及
电流、pH、磷酸盐浓缩率的变化

由图 1(a) 可知, 在不同的循环流量条件下, 浓室电导率逐渐升高, 淡室电导率逐渐下降, 在 20 min 左右达到基本稳定。电导率表征溶液中离子强度, 电导率越高结垢会越严重^[18], 在电渗析过程中, 随着浓室淡室离子浓度比的增大, 渗透压差也逐渐增大, 导致离子迁移所受阻力加大, 同时渗透压差导致水迁移加速, 使得浓室电导率上升速率逐渐变

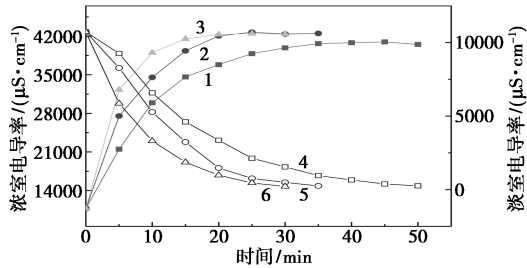
慢^[14,19]。由图 1(b) 可知, 反应初期电流迅速增大, 在 5 min 左右时达到最大, 后续逐渐降低, 在 35 min 时达到基本稳定, 此时反应基本停止, 当循环流量为 60 L/h 时电流下降速度最快, 表明在该循环流量条件下单膜传质通量越大, 系统达到平衡所用时间越短。当循环流量为 40 L/h 时, 电流下降速率略小于 60 L/h, 反应停止时间非常接近, 考虑到能耗问题, 循环流量为 40 L/h 更优。由图 1(c) 可知, 在不同循环流量条件下, 浓室 pH 先降低后升高, 淡室 pH 先略微升高后降低, 且淡室 pH 下降速率大于浓室 pH 升高速率。由图 1(d) 可知, 当循环流量为 40 和 60 L/h 时, 磷酸盐浓缩率在 30 min 均达到 75% 以上, 后增长减缓, 表明在该循环流量条件下离子透过率高, 浓缩效果好。

随着循环流量的增加, 浓室出水磷酸盐浓度先增后减, 进一步说明在循环流量为 40 L/h 的条件下, 电渗析系统性能最佳。有研究发现, 通过提高循环流量可以改变膜表面的流体力学条件, 从而减小浓差极化边界层厚度, 提高传质系数^[20]。但若循环流量过高则加快膜表面原液切向速率, 缩短水力停留时间, 使离子还未来得及穿过膜就进入循环系统, 导致单膜传质通量下降^[19]。因此, 电渗析系统的最佳循环流量为 40 L/h。

2.1.2 电压对电渗析浓缩性能的影响

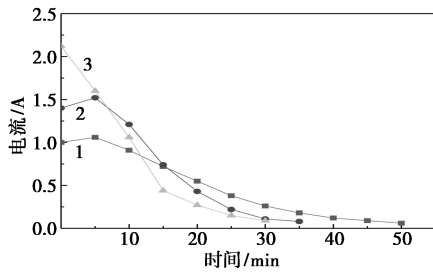
电渗析工艺运行电压与膜堆电阻成反比, 而膜堆电子与溶液离子浓度等有关, 所以电压是影响电渗析过程的重要因素之一。控制循环流量为 40 L/h, 不同电压条件下浓、淡室电导率及电流、pH、磷酸盐浓缩率的变化如图 2 所示。由图 2(a) 可知, 电压越高, 淡水侧电导率下降速率越快, 浓水侧电导率上升速率也越快, 表明此时单膜传质通量越大, 系统达到平衡所用时间越短。由图 2(b) 可知, 电流随着初始电压的升高, 下降速率增大, 使离子驱动力、离子迁移量及迁移速率均增大, 因此系统能够较快地达到平衡。由图 2(c) 可知, 淡室 pH 下降速率远大于浓室 pH 升高速率。由图 2(d) 可知, 当电压为 14 和 18 V 时, 磷酸盐浓缩率在 30 min 达到 70% 以上, 后续增长减缓, 表明在该电压条件下达到了磷酸根离子的浓缩极限。浓室出水磷酸盐浓度随着电压的增加先增后减, 浓缩能耗及水迁移量 (即浓室出水量) 也随之升高。水迁移现象是水合离子电迁移和浓差渗透迁移共同作用的结果, 而电渗析的迁移水量主要与离子单膜传质通量有关, 传质通量越大, 水合离子携带的水分子数量越多^[20]。当电压为 18 V 时,

单膜传质通量最大,这导致浓差扩散现象最突出,电迁移水合离子量也最大,两者共同作用导致水迁移速率显著升高,不利于电渗析的浓缩。



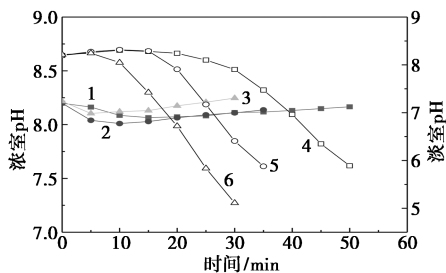
1—浓室 10 V; 2—浓室 14 V; 3—浓室 18 V;
4—淡室 10 V; 5—淡室 14 V; 6—淡室 18 V

(a) 电导率



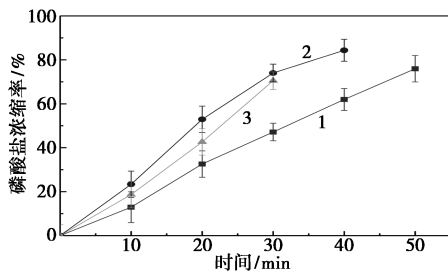
1—10 V; 2—14 V; 3—18 V

(b) 电流



1—浓室 10 V; 2—浓室 14 V; 3—浓室 18 V;
4—淡室 10 V; 5—淡室 14 V; 6—淡室 18 V

(c) pH



1—10 V; 2—14 V; 3—18 V

(d) 磷酸盐浓缩率

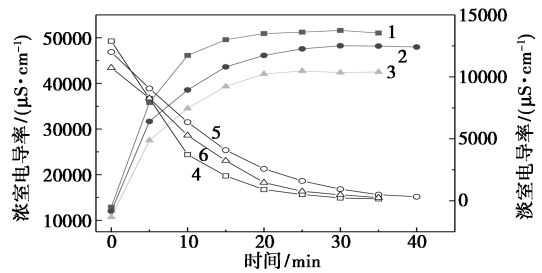
图 2 不同电压下浓淡室电导率及电流、pH、磷酸盐浓缩率的变化

由于鸡粪沼液水质波动较大,为保证电渗析系统具备良好的浓缩性能、较低的透水率及能耗,同时考虑到高电压时产生的较高电流密度易发生浓差极化导致膜结垢,因而优选电压为 14 V,此时浓室出

水磷酸盐浓度为 378.31 mg/L。

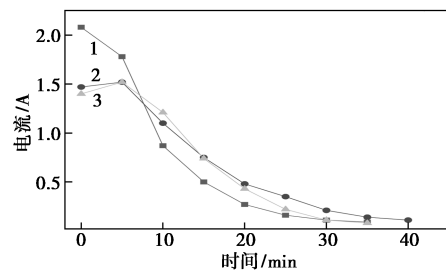
2.1.3 初始 pH 对电渗析浓缩性能的影响

pH 对离子迁移量的影响主要在于对有机物离子化程度的影响^[21]。在浓淡室循环流量为 40 L/h、极室循环流量为 20 L/h、电压设为 14 V 的条件下,考察不同初始 pH 对浓淡室电导率、电流、pH 及浓室磷酸盐浓缩率的影响,结果如图 3 所示。



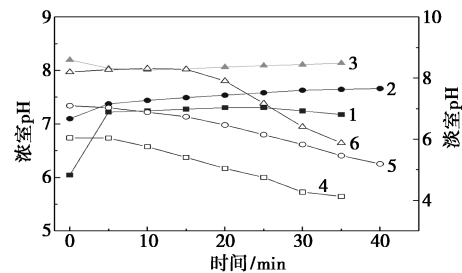
1—浓室 pH 6; 2—浓室 pH 7; 3—浓室 pH 8;
4—淡室 pH 6; 5—淡室 pH 7; 6—淡室 pH 8

(a) 电导率



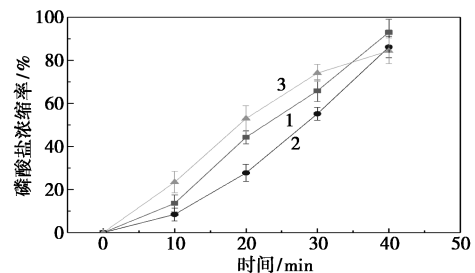
1—pH 6; 2—pH 7; 3—pH 8

(b) 电流



1—浓室 pH 6; 2—浓室 pH 7; 3—浓室 pH 8;
4—淡室 pH 6; 5—淡室 pH 7; 6—淡室 pH 8

(c) pH



1—pH 6; 2—pH 7; 3—pH 8

(d) 磷酸盐浓缩率

图 3 不同初始 pH 下浓淡室电导率及电流、pH、磷酸盐浓缩率的变化

由图 3(a)可知,初始 pH 越低,电导率变化得越快,在 20 min 左右达到稳定。由图 3(b)可知,初始 pH 越低,电流下降趋势越快,说明达到反应平衡的时间越短。由图 3(c)可知,随着时间的增加,淡室 pH 逐渐下降,浓室 pH 略微上升,因为 pH 的升高会抑制水的电离^[22]。由图 3(d)可知,当初始 pH=8 时,磷酸盐浓缩率在前 30 min 上升趋势明显,之后趋势减缓,而初始 pH=6 和 pH=7 时的增长速率均高于初始 pH=8 时,且当初始 pH=6 时,40 min 时磷酸盐浓缩率达到 90%左右。

2.1.4 膜污染

经过几次连续浓缩实验后,发现浓缩所需时间越来越长,电渗析系统的浓缩效率有明显下降的趋势,可能是因为膜表面附近的离子浓度较高,且高 pH 促进了 CaCO₃ 等难溶化合物的形成,也可能是因为过高浓度的有机物附着在膜表面,使溶液的渗透压下降,降低了溶液通量^[22]。因此,更换了膜堆中的全部膜片,选取了其中 3 组,通过 XPS 测试其表面污染物的元素分析,判断膜片污染的主要成分。3 个样品的元素分析见图 4。

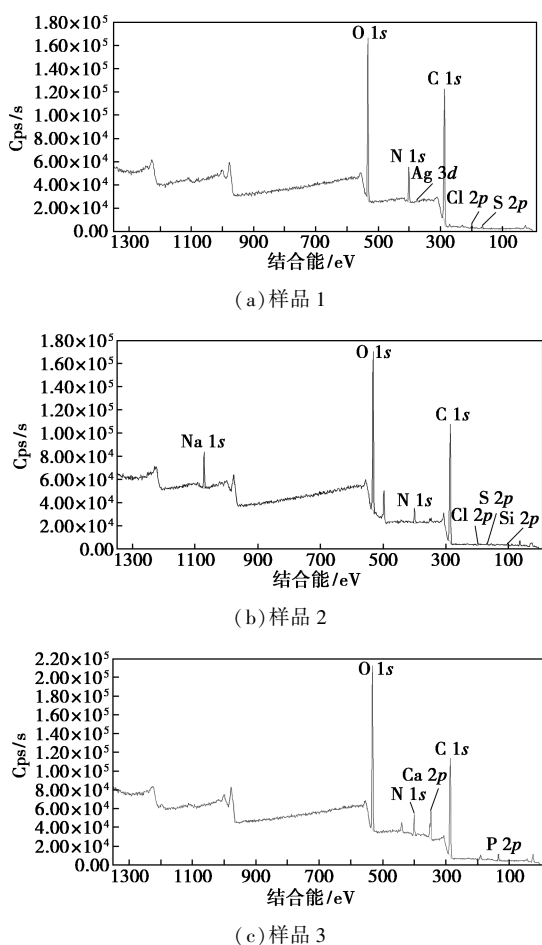


图 4 不同样品的 XPS 图

从图 4 可见,3 个样品含量最高的元素都是 C、O,可见膜片污染物中的主要物质同为有机物,且污染物与膜片间结合牢固,影响膜长期使用效果。

2.1.5 膜的种类对电渗析浓缩性能的影响

由于沼液本身较高的有机物含量对电渗析膜片会造成污染,因此选取了不同种类的膜,分别测试其浓缩性能。控制循环流量为 40 L/h、电压为 14 V,不同种类膜浓淡水电导率及电流的变化如图 5 所示。由图 5(a)可知,AISL 膜淡水侧电导率下降速率较快,表明此时单膜传质通量大,系统达到平衡所用时间短。另一方面,膜电导率与膜电阻成反比,离子交换膜电导率取决于膜本身可电离的活性基团浓度^[23],膜电阻越小,膜电导率越高,膜的活性交换基团浓度就越高。一般来说,离子交换膜含水量越高,亲水性越强,交联度越小^[24],AIRL 膜交联剂占比较少,膜比较疏松,所以电导率下降趋势比 AISL 膜慢。由图 5(b)可知,AISL 膜的磷酸盐浓缩率在 40 min 达到 85%,氨氮的浓缩率在 20 min 时达到 80%,AIRL 膜的磷酸盐浓缩率在 40 min 达到 80%,氨氮浓缩率在 30 min 时达到 80%,说明 AIRL 膜容易结垢,使离子的传质阻力增加,传质效率降低,导致膜堆电阻增大,进而使运行电压升高,增大了能耗。

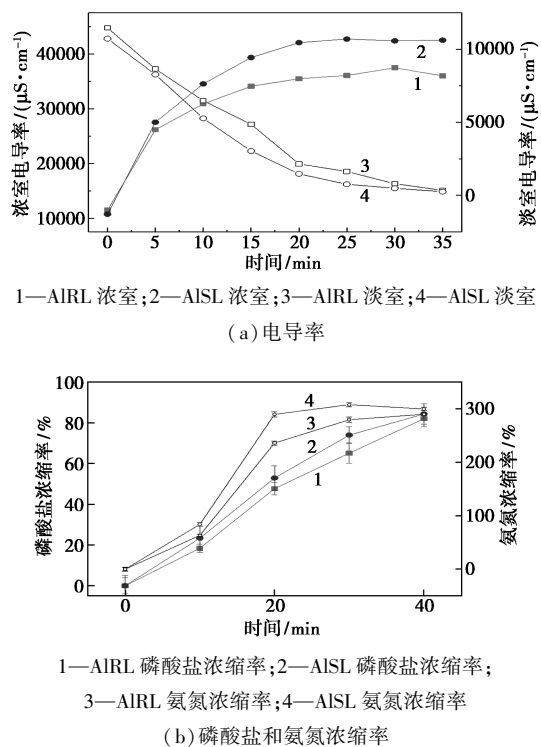


图 5 不同类型的膜浓淡水电导率及磷酸盐、氨氮浓缩率的变化

2.2 响应面实验结果及分析

响应面实验磷酸盐和氨氮浓缩率及其预测值结果见表 3。对表 3 中磷酸盐浓缩率评价数据进行二次多元回归拟合,综合评价值以 Y 表示,循环流量、电压和 pH 分别以 A 、 B 、 C 表示,得回归方程: $Y = 75.86 + 3.52A + 1.41B - 0.20C - 2.65AB + 0.90AC + 0.84BC - 4.70A^2 - 0.64B^2 + 10.07C^2$ 。由表 4 可知,一次项 A 、 B 对磷酸盐浓缩效果有极显著影响,3 个因素对磷酸盐回收率的变化影响顺序为:循环流量 > 电压 > pH。本实验模型的 $P < 0.01$,显示模型显著性较高;而失拟误差项的 $P > 0.05$,显示模型对实验拟合情况较好,实验误差小,可采用此模型对磷酸盐浓缩率进行分析和预测。

表 3 响应面实验设计及结果

序号	循环流量/ (L·h ⁻¹)	电压/ V	pH	磷酸盐 浓缩率/ %	磷酸盐 预测值/ %	氨氮 浓缩率/ %	氨氮 预测值/ %
1	20	10	8	71.09	71.06	251.98	251.73
2	60	10	8	85.31	85.20	322.90	323.24
3	20	18	8	80.75	80.86	290.18	289.92
4	60	18	8	84.38	84.40	361.20	361.43
5	20	14	6	78.31	78.79	227.55	230.52
6	60	14	6	83.72	84.04	315.36	319.35
7	20	14	7	68.19	67.63	272.27	269.82
8	60	14	7	74.92	74.68	354.49	349.99
9	40	10	6	85.43	84.90	273.98	270.50
10	40	18	6	86.31	86.05	312.18	308.70
11	40	10	7	73.13	73.80	301.98	305.46
12	40	18	7	76.50	76.63	340.20	343.66
13	40	14	8	84.36	85.73	305.25	300.83
14	40	14	8	84.40	85.73	296.80	300.83
15	40	14	8	86.09	85.73	298.37	300.83
16	40	14	8	86.57	85.73	300.00	300.83
17	40	14	8	87.21	85.73	303.72	300.83

表 4 磷酸盐浓缩率实验结果方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	584.3825565	9	64.93139516	55.18844934	<0.0001
A(循环流量)	91.07625306	1	91.07625306	77.41027535	<0.0001
B(电压)	14.67873864	1	14.67873864	12.47619617	0.0096
C(pH)	0.421899262	1	0.422	0.358593343	0.5682
AB	28.07569182	1	28.07569182	23.8629386	0.0018
AC	4.432326423	1	4.432326423	3.767256527	0.0934
BC	3.856520096	1	3.856520096	3.277849851	0.1131
A ²	93.12663769	1	93.12663769	79.15300008	<0.0001
B ²	1.746366663	1	1.746366663	1.484324615	0.2626

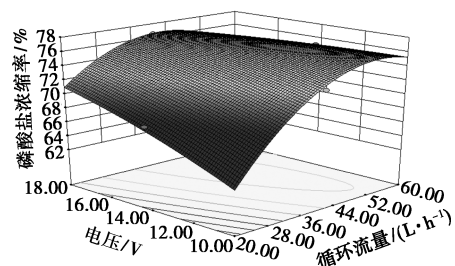
C ²	297.4438803	1	297.4438803	252.812472	<0.0001
残差	8.235777079	7	1.176539583		
失真检验	1.534716239	3	0.51157208	0.305367817	0.8214
纯误差	6.70106084	4	1.67526521		
总误差	592.6183335	16			

对表 3 中氨氮浓缩率评价数据进行二次多元回归拟合,得回归方程: $Y = 314.86 + 40.09A + 19.1B + 10.72C - 4.33AC + 0.85BC - 4.45A^2 + 10.20B^2 - 24.25C^2$ 。由表 5 可知,一次项 A 、 B 、 C 对氨氮浓缩效果有极显著影响,3 个因素对氨氮浓缩率的变化影响顺序为:循环流量 > 电压 > pH。影响本实验模型的 $P < 0.01$,显示模型显著性较高;而失拟误差项的 $P > 0.05$,显示模型对实验拟合情况较好,实验误差小,可采用此模型对氨氮浓缩率进行分析和预测。

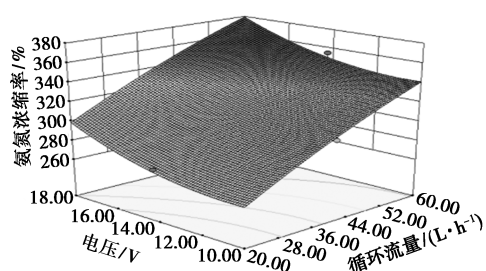
表 5 氨氮浓缩率实验结果方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	18195.22	9	2021.691	93.90751	<0.0001
A(循环流量)	11783.75	1	11783.75	547.3549	<0.0001
B(电压)	2674.763	1	2674.763	124.2427	<0.0001
C(pH)	1267.559	1	1267.559	58.87811	0.0001
AB	0	1	0	0	1.0000
AC	103.1035	1	103.1035	4.789156	0.0648
BC	3.97×10 ⁻¹⁰	1	3.97×10 ⁻¹⁰	1.84×10 ⁻¹¹	1.0000
A ²	83.53679	1	83.53679	3.880282	0.0895
B ²	438.4743	1	438.4743	20.36712	0.0028
C ²	1725.753	1	1725.753	80.16117	<0.0001
残差	150.6998	7	21.52854		
失真检验	99.85443	3	33.28481	2.618515	0.1877
纯误差	50.84532	4	12.71133		
总误差	18345.92	16			

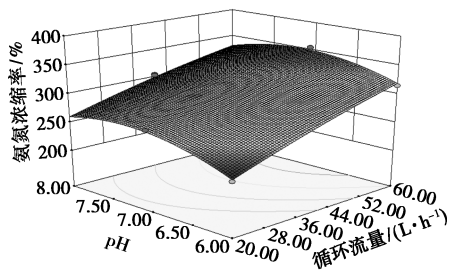
图 6(a)为循环流量和电压对磷酸盐浓缩率响应面图。可以看出,随着循环流量的升高,磷酸盐浓缩率开始升高较快,在达到一定范围后呈下降趋势,随着电压的升高,磷酸盐浓缩率呈现缓慢升高的趋势。图 6(b)是循环流量和电压对氨氮浓缩率响应面图。可以看出,随着循环流量和电压的上升,氨



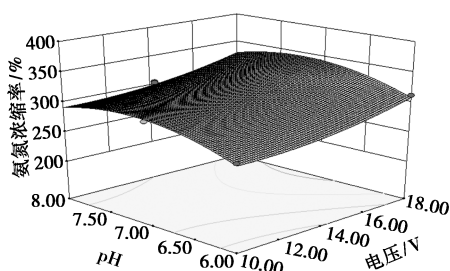
(a) 循环流量和电压对磷酸盐浓缩率的影响



(b) 循环流量和电压对氨氮浓缩率的影响



(c) 循环流量和 pH 对氨氮浓缩率的影响



(d) 电压和 pH 对氨氮浓缩率的影响

图 6 响应曲面图

氨氮浓缩率均呈缓慢升高趋势。图 6(c) 是循环流量和 pH 对氨氮浓缩率响应面图。可以看出,随着 pH 的增加,氨氮浓缩率呈现先增后减的趋势。图 6(d) 是电压和 pH 对氨氮浓缩率响应面图。可以看出,随着电压的升高,氨氮浓缩率呈现非常缓慢的增长趋势。利用 Design-Expert 软件分析二次回归方程得到最佳氮磷浓缩率的实验条件是:循环流量为 40 L/h、电压为 14 V、pH 为 8,此时磷酸盐浓缩率为 85.73%,氨氮浓缩率为 330.1%,在二次回归模型确定的实验条件下,进行了 3 次实验,磷酸盐浓缩率为 84.4%,氨氮浓缩率为 329.18%,与预测值相差分别为 1.33%、0.92%,回归模型拟合较好,可靠性高。

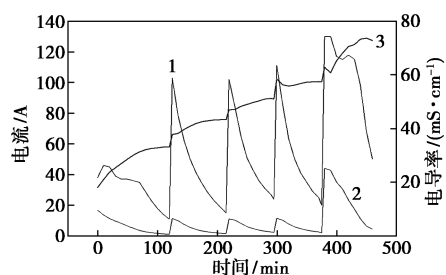
可采用此模型对磷酸盐浓缩率进行分析和预测,在此条件下可以获得较好的氮磷浓缩效果,为沼液后续电化学 MAP 处理提供条件,但沼液成分复杂,实验是在实验室条件下进行的,将实验结果用于实际工程处理可能会存在差异。针对这个问题进行了中试实验。

2.3 中试实验

在获得最佳运行参数的情况下,开展了扩大规模的现场中试实验,采用分次浓缩的方式,共浓缩 5 次,连续运行后得到中试电渗析系统稳定运行参数及性能指标(见表 6),中试电渗析系统浓淡室电导率及电流的变化趋势见图 7。

表 6 中试电渗析系统稳定运行参数及性能指标

浓缩倍数	淡室出水流量/ (L·h ⁻¹)	浓室出水流量/ (L·h ⁻¹)	浓室磷酸盐浓度/ (mg·L ⁻¹)	淡室磷酸盐浓度/ (mg·L ⁻¹)	浓室氨氮浓度/ (mg·L ⁻¹)	淡室氨氮浓度/ (mg·L ⁻¹)	磷酸盐浓缩率/ %	氨氮浓缩率/ %	浓缩能耗/ (kW·h·m ⁻³)
1	909	663	372.0	40.0	16440	780	44.47	91.94	11466
2	927	790	503.0	36.1	21348	600	95.34	149.25	15831
3	936	835	567.0	126.4	25802	1098	120.19	201.25	11892
4	942	905	598.5	125.0	32688	1185	132.43	281.65	11561
5	444	538	777.0	250.5	48762	5030	201.75	469.32	14285



1—电流;2—淡室电导率;3—浓室电导率

图 7 中试电渗析系统浓淡室电导率及电流的变化

由图 7 可知,每一次电渗析浓缩实验中系统启动 40~70 min,淡室的电导率会迅速下降,之后下降速度变缓并趋于平稳,整个实验中,淡室的平均电导率为 9.09 mS/cm。电渗析系统的输出电流也在系统启动后由于电压的增加而上升,电压稳定后,电流迅速下降,运行 75~120 min 后保持稳定。电渗析系统运行前期,浓室电导率因电压不稳而下降,随着电压稳定后电导率快速上升,10~60 min 后上升速率变缓。整个实验过程中,浓室电导率最高达到 73.7 mS/cm,说明在此运行条件下,电渗析对盐分

的浓缩极限为 74 mS/cm 左右,与小试现象相符。由表 6 可以看出,实验共运行 460 min,累计获得淡水 4 158 L,浓缩液 3 731 L,磷酸盐浓缩率从 44.47% 到 201.75%,氨氮浓缩率从 91.94% 到 469.32%,淡室体积从 0.909 m³ 到 0.444 m³,浓室体积从 0.663 m³ 到 0.538 m³,与小试现象较相符。

3 结论

(1) 本文在电渗析工艺处理鸡粪沼液小试过程中,以循环流量、电压和 pH 3 个因素为响应变量,以氮磷浓缩率为响应值,通过回归分析分别建立氮磷浓缩率对循环流量、电压和 pH 的回归方程。两个方程决定系数 R^2 分别为 0.981 2、0.968 2,在 0.05 水平上显著,表明回归方程与实验结果拟合较好。

(2) 根据方差分析结果和响应曲面图分析以及能耗考虑,在循环流量为 20~60 L/h、电压为 10~18 V、pH 为 6~8 的实验条件下,3 个因素对氨氮回收率的变化影响顺序为循环流量>电压>pH。

(3) 利用 Design-Expert 软件优化回归方程确定电渗析工艺处理鸡粪沼液的最佳条件。经响应面分析,当使用 AISL 膜,循环流量为 40 L/h、电压为 14 V、pH 为 8 时,磷酸盐浓缩率为 84.4%,氨氮浓缩率为 329.18%,与预测值相差分别为 1.33%、0.92%,回归模型拟合较好,可以达到较好的氮磷浓缩效果,且在此条件下膜表面流速适当,离子传质速率及单膜传质通量较高,能耗最低。但沼液成分复杂,实验室条件与实际情况存在差异,针对这个问题会在后续研究中进一步完善。

参考文献

- [1] Szczygieda M, Prochaska K. Effective separation of bio-based alpha-ketoglutaric acid from post-fermentation broth using bipolar membrane electrodialysis (EDBM) and fouling analysis [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2021, 166: 107883.1-107883.10.
- [2] Zeng W S, Wang D H, Wu Z Y, et al. Recovery of nitrogen and phosphorus fertilizer from pig farm biogas slurry and incinerated chicken manure fly ash [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 782. DOI: 10.1016/J.SCIOTENV.2021.146856.
- [3] 缪畅, 贺美, 肖围. 畜禽养殖场废水处理研究现状 [J]. *应用化工*, 2020, 49(6): 1481-1484.
- [4] 李恒, 张洛宁, 余依凡, 等. 畜禽粪沼液氮磷处理技术研究进展 [J]. *水处理技术*, 2018, 44(8): 17-20.
- [5] 崔文静, 李施雨, 李国学, 等. 基于沼液浓缩的液态有机肥利用现状与展望 [J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(11): 2482-2493.
- [6] 白晓凤. 基于营养物质高效回收的沼液资源化处理技术研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
- [7] Zhao W Y, Zhou M, Yan B, et al. Waste conversion and resource recovery from wastewater by ion exchange membranes: State-of-the-art and perspective [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 6025-6039.
- [8] Sajjad A, Mohd Y B M Y, Abdul A M A, et al. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122231.1-122231.19.
- [9] Gurreri L, Tamburini A, Cipollina A, et al. Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives [J]. *Membranes*, 2020, 10(7): 146.
- [10] Campione A, Gurreri L, Ciofalo M, et al. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications [J]. *Desalination*, 2018, 434: 121-160.
- [11] Gurreri L, Cipollina A, Tamburini A, et al. Electrodialysis for wastewater treatment—Part I: Fundamentals and municipal effluents [M]. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment—Advances and Emerging Processes*, Amsterdam: Elsevier, 2020: 141-192.
- [12] Gurreri L, Cipollina A, Tamburini A, et al. Electrodialysis for wastewater treatment—Part II: Industrial effluents [M]. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment—Advances and Emerging Processes*, Amsterdam: Elsevier, 2020: 195-241.
- [13] Singh A K, Bhushan M, Shahi V K. Alkaline stable thermal responsive cross-linked anion exchange membrane for the recovery of NaOH by electrodialysis [J]. *Desalination*, 2020, 494: 114651.
- [14] 冯雅萌, 田秉晖, 夏佰钦, 等. 水溶液中苯酚电离形态表征及电渗析过程迁移特征 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(9): 2466-2474.
- [15] Landsman M R, Lawler D F, Katz L E. Application of electrodialysis pretreatment to enhance boron removal and reduce fouling during desalination by nanofiltration/reverse osmosis [J]. *Desalination*, 2020, 491: 114563.1-114563.14.
- [16] Hernández J, Ruiz D. Removal of chloride ions from a copper leaching solution, using electrodialysis, to improve the uranium extraction through ion-exchange [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420(7): 126582.1-126582.11.
- [17] 王凌霄, 李再兴, 李涛, 等. 响应曲面法优化污泥碱解上清液中氮磷回收 [J]. *水处理技术*, 2020, 46(11): 62-67.
- [18] 吴盼盼, 王涵, 凌二锁, 等. 电絮凝-电渗析组合工艺处理炼油污水的中试研究 [J]. *工业用水与废水*, 2021, 52(4): 30-34.
- [19] 周明飞, 连坤宙, 王璟, 等. 电渗析技术处理脱硫废水的效果分析 [J]. *中国给水排水*, 2020, 36(21): 80-86.
- [20] 李兴, 勾芒芒. 改进电渗析深度处理制药高盐废水研究 [J]. *水处理技术*, 2018, 44(10): 106-109.
- [21] Eduardo H R, Bitencourt C S, Marder L, et al. Phosphorus recovery from low phosphate-containing solution by electrodialysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 573: 293-300.
- [22] 王美玲, 王策, 李咏梅. 初始 pH 值对正渗透浓缩城市污水和回收磷的影响 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(2): 660-668.
- [23] 张维润. 电渗析工程学 [M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [24] 李丽, 金艳, 孙淑英, 等. 不同离子交换膜电渗析浓缩的性能对比 [J]. *天然气与石油*, 2018, 36(6): 99-105. ■