



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107601705 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201710881970.0

(22)申请日 2017.09.26

(71)申请人 湖北大学

地址 430062 湖北省武汉市武昌区友谊大道368号

(72)发明人 康群 李兆华 李舒琴 冯如
张祖尧

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 杨立 陈振玉

(51)Int.Cl.

C02F 9/04(2006.01)

C02F 101/22(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

C02F 103/20(2006.01)

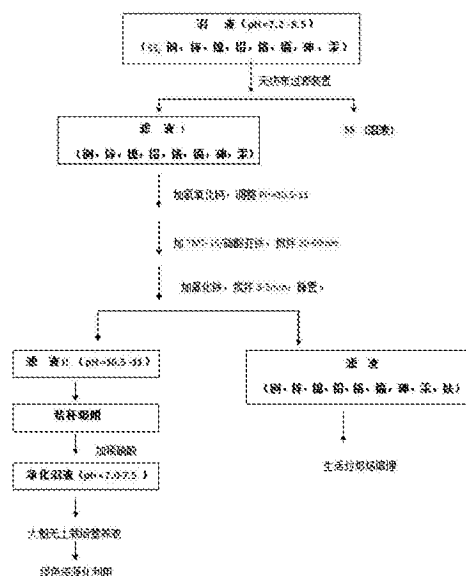
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

一种联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法及回收液和回收液的应用

(57)摘要

本发明属于水处理技术领域,具体涉及一种联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法及回收液和回收液的应用。该方法包括步骤:1)将沼液经无纺布过滤装置过滤;2)加入氧化钙或氢氧化钙,调整pH至10.5~11,再加入沉淀完全所需用量的TMT-15和硫酸亚铁,搅拌反应30~60min,除去重金属;3)加入沉淀和絮凝完全所需用量的氯化铁溶液,搅拌后静置,沉淀完全残留TMT-15和絮凝除杂完全;4)将上清液经无纺布过滤装置过滤;5)将沼液进行秸秆吸附;6)将沼液经无纺布过滤装置过滤,固液分离,得到清液;7)向清液加入稀硝酸,调节pH值为7~8,得到回收液。该方法可以有效的除去成分较复杂的沼液中的悬浮物和重金属,而处理后得到的回收液可以再利用。



1. 一种联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法,其特征在于,包括以下步骤:

- 1) 将沼液经无纺布过滤装置过滤,去除悬浮物;
- 2) 向经过步骤1) 处理得到的沼液中加入氧化钙或氢氧化钙,调整pH至10.5~11,再加入沉淀完全所需用量的TMT-15和硫酸亚铁,搅拌反应30~60min,沉淀完全,除去重金属;
- 3) 向经过步骤2) 处理得到的沼液中加入沉淀和絮凝完全所需用量的氯化铁溶液,搅拌后静置,沉淀完全残留的TMT-15和絮凝除杂完全;
- 4) 将经过步骤3) 处理得到的沼液的上清液经无纺布过滤装置过滤,固液分离;
- 5) 向经过步骤4) 处理得到的沼液中加入秸秆颗粒,进行秸秆吸附;
- 6) 将经过步骤5) 处理得到的沼液经无纺布过滤装置过滤,固液分离,得到清液。

2. 根据权利要求1所述的联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法,其特征在于,还包括步骤7):向经过步骤6) 处理得到的清液加入稀硝酸,调节pH值为7~8,得到回收液。

3. 根据权利要求2所述的联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法,其特征在于:步骤3) 中,先搅拌3~5min,再减速搅拌1.5~2.5min。

4. 根据权利要求2所述的联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法,其特征在于:步骤5) 中,秸秆颗粒的粒径小于等于20目;秸秆颗粒的用量与沼液的重量体积比为0.5~10g/L;秸秆吸附处理时的温度为5~60℃。

5. 根据权利要求1至4任一所述的联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法,其特征在于:所述的无纺布过滤装置包括至少两个并列设置的过滤单元,所述过滤单元包括由四根直管(1) 和四个三通(2) 构成的长方形架体,所述长方形架体竖立设置,在各直管(1) 的内侧壁上设置有若干进水孔(3),在所述长方形架体外包裹有无纺布层(4),在所述长方形架体上方的直管(1) 上设置有一个开口向上的出水口,在所述长方形架体下部的直管(1) 上设置有一个开口向下的出水口,所述出水口穿过无纺布,所述长方形架体上方的直管(1) 和所述长方形架体下部的直管(1) 均包括左半段和右半段,所述左半段和所述右半段通过三通(5) 连通,所述三通(5) 的第三个口形成出水口。

6. 根据权利要求5所述的联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法,其特征在于:各过滤单元的下部的出水口分别连接出水总管,所述出水总管连接有泵。

7. 一种根据权利要求1至6任一所述的联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法得到的回收液。

8. 一种根据权利要求7所述的回收液的应用,其特征在于:作为无土栽培营养液。

一种联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法及回收液和回收液的应用

技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,具体涉及一种联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法及回收液和回收液的应用。

背景技术

[0002] 随着大型养殖场的快速发展,仅仅在中国每年就有大约200万吨沼液产生。大规模养殖场周围通常不具有足够的土地空间来消化沼液。传统的废水处理方法由于成本很高且浪费了沼液中的营养组分并不适合用来处理沼液。解决大量沼液的利用问题对大规模农业和沼气发电具有重要意义。

[0003] 沼液农用虽然是处理猪场沼液经济有效的措施,但人工饲料及添加剂的使用使得规模化养猪场沼液含有多种重金属。

[0004] 赵国华等人对猪粪尿源沼液中重金属分布特性进行研究,结果表明,沼液中含有大量Fe、Cu、Zn等中、微量营养元素,同时也含有一定量的As、Ni、Pb、Cd等有害重金属元素;所测必需金属元素的含量顺序为 Fe>Zn>Cu>Mn,非必需重金属元素含量顺序为As>Ni>Pb>Cd,其中三种元素均低于《有机肥行业标准》(NY 525-2012),As远超《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2005)。

[0005] 聂莹等人对以猪粪为原料的沼液成分分析后得出,猪场沼液中含有Hg、Cd、As、Pb、Cr等重金属元素,其含量普遍低于我国的《城镇垃圾农用控制标准》的标准限值。

[0006] 魏世清等人对猪场粪污厌氧发酵前后理化特性及重金属含量变化分析魏的研究表明,发酵沼液中的重金属含量明显低于粪污中的含量,不同月份沼液中重金属含量差异较大;对比《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2005) 重金属限量标准,8月沼液中Hg、Zn、Cu超标,6月和8月沼液As含量超标,沼液中Cd、Cr、Pb含量在允许范围内。

[0007] 可以看出,沼液中的成分较为复杂,并且会随时间有明显的变化。因此,现有技术中,暂未见对沼液简单有效的处理方法。

发明内容

[0008] 为解决现有技术的不足,本发明提供了一种联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法及回收液和回收液的应用。本发明所提供的方法以有效的除去成分较复杂的沼液中的悬浮物和重金属,而处理后得到的回收液可以再利用。

[0009] 本发明所提供的技术方案如下:

[0010] 一种联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法,包括以下步骤:

[0011] 1) 将沼液经无纺布过滤装置过滤,去除悬浮物;

[0012] 2) 向经过步骤1)处理得到的沼液中加入氧化钙或氢氧化钙,调整pH 至10.5~11,再加入沉淀完全所需用量的TMT-15和硫酸亚铁,搅拌反应30~ 60min,沉淀完全,除去重金属;

[0013] 3) 向经过步骤2) 处理得到的沼液中加入沉淀和絮凝完全所需用量的氯化铁溶液, 搅拌后静置, 沉淀完全残留TMT-15和絮凝除杂完全;

[0014] 4) 将经过步骤3) 处理得到的沼液的上清液经无纺布过滤装置过滤, 固液分离;

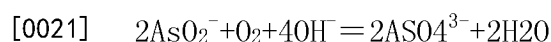
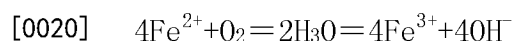
[0015] 5) 将经过步骤4) 处理得到的沼液进行秸秆吸附;

[0016] 6) 将经过步骤5) 处理得到的沼液经无纺布过滤装置过滤, 固液分离, 得到清液。

[0017] 上述技术方案所提供的联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法将秸秆法、化学方法与物理方法联合使用, 其中:

[0018] 化学沉淀机理:

[0019] 1) 对沼液中砷的去除机理: 废水中加入铁盐 (FeSO_4) 和熟石灰, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , As^{3+} 被氧化为 As^{5+} , 生成 FeAsO_4 沉淀, 其溶解度较小。此外, Fe^{3+} 的水解产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是有效的吸附剂, 对 FeAsO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 颗粒起到吸附、凝聚的作用。具体的化学反应式如下:



[0024] 2) 对沼液中络合态和离子态的铜, 锌, 镍, 铅, 铬, 镉, 汞的去除机理: 在与TMT-15反应生成沉淀经过滤而去除。硫酸亚铁的作用一是还原六价铬为三价铬, 二是起搭桥作用。加氯化铁絮凝剂, 一是起絮凝作用, 二是将残余的TMT-15反应生成沉淀物而去除, 做到在沼液中不残留TMT-15。

[0025] 关于重金属捕集剂TMT-15: 有机硫TMT-15, 别名1, 3, 5-三嗪-2, 4, 6-三硫醇三钠盐、2, 4, 6-三硫醇基钠硫代-1, 3, 5-三嗪、三巯基-S-三嗪三钠盐, 无色至略带淡黄色液体, 分子式 $\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{Na}_3$ 。用于各类废水中单价, 二价重金属沉淀, 特别适用于处理 Hg 、 Cu 、 Cd 、 Ag 、 Pb 、 Ni 、 Sn 、 Zn 、 Mn 、 Cr 。TMT-15 产品是一种有效去除各种废水中重金属, 环境友好型, 无毒性重金属去除剂。

[0026] TMT-15 (15% 水溶液) 是一种重要的重金属离子处理剂, 能与水溶液中的大多数一价和二价的重金属离子, 如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ti^{2+} , 以及 Cr^{3+} 等离子形成稳定的化合物而沉淀出来, 从而达到去除重金属离子的目的。

[0027] TMT-15与硫化钠相比, 硫化钠与重金属离子反应不能形成螯合物, 只能形成小分子的无机沉淀物——硫化物, 其沉淀物的稳定性远远小于生成螯合物沉淀的稳定性。而且容易形成悬浮胶体, 不易沉降。而TMT-15生成的难容的大分子立体螯合物, 沉淀产物性质稳定, 易沉降, 在高温或强水流冲刷的情况下, 硫化反应依旧完全, 沉淀产物性质稳定, 易分离。

[0028] DTC的配位能力较强, 它能够通过一个氮原子, 一个硫原子, 共两个配位原子与重金属离子结合, 形成稳定的具有一个四原子环的螯合物。相较于 DTC, TMT-15的配位能力强大, 它能够通过三个氮原子, 三个硫原子, 共六个配位原子与重金属离子结合形成稳定的具有六个四原子环的螯合物。DCT 形成的是四个原子环的螯合物比TMT-15少两个, 四原子环。配离子之间的转化是向生成更稳定的配离子方向进行的, 所以说: TMT-15有更强的清除废水中络合、螯合重金属物质的能力。

[0029] 步骤2) 和步骤3) 中, 沉淀用量可通过常规实验方法确定, 例如, 对实验用量的沼液

取少量用沉淀用剂分多次操作逐次逼近,至不再产生沉淀或絮凝物,记录实验用的沉淀用量总和,再等比放大,即可。

[0030] 步骤2)中:

[0031] 除去的重金属包括铜、锌、镍、铅、铬、镉、砷或汞中的任意一种或多种;

[0032] 滤渣可以在生活垃圾场填满处理。

[0033] 上述技术方案所提供的联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法将秸秆法、化学方法与物理方法联合使用,可以达到有效去除沼液中的铜,锌,镍,铅,铬,镉,砷,汞,达到无害化沼液预处理的的目的。该技术方案在化学方法与物理方法的基础上,进一步使用秸秆法,能进一步增加悬浮物和有毒重金属的去除效果,减少化学药剂的使用量,又不会引入需要去除的杂质。

[0034] 进一步的,联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法还包括步骤7):向经过步骤6)处理得到的清液加入稀硝酸,调节pH值为7~8,得到回收液。

[0035] 通过上述技术方案,可将除清液调节成无土栽培营养液。

[0036] 具体的,步骤3)中,先搅拌3~5min,再减速搅拌1.5~2.5min。即先以较快速度搅拌3~5min,再以较慢速度搅拌3~5min。

[0037] 具体的,步骤5)中,秸秆的颗粒粒径小于等于20目;秸秆的用量与沼液的重量体积比为0.5~10g/L;秸秆处理的温度为5~60℃。

[0038] 具体的,所述的无纺布过滤装置包括至少两个并列设置的过滤单元,所述过滤单元包括由四根直管和四个二通构成的长方形架体,所述长方形架体竖立设置,在各直管的内侧壁上设置有若干进水孔,在所述长方形架体外包裹有无纺布层,在所述长方形架体上方的直管上设置有一个开口向上的出水口,在所述长方形架体下部的直管上设置有一个开口向下的出水口,所述出水口穿过无纺布,所述长方形架体上方的直管和所述长方形架体下部的直管均包括左半段和右半段,所述左半段和所述右半段通过三通连通,所述三通的第三个口形成出水口。

[0039] 进一步的,各过滤单元的下部的出水口分别连接出水总管,所述出水总管连接有泵。

[0040] 上述技术方案中,直管和接头可选自各种防水材料,例如PVC等;无纺布具有多种孔径,可据废水水质进行选择;上述技术方案所提供的无纺布过滤装置可以上下颠倒使用,从而在下部出口堵塞后上下颠倒,从而快速的更换;上述技术方案所提供的无纺布过滤装置可以形成由过滤单元组成的系统,既可以各单元单独出水,也可以通过出水总管汇集集中出水。

[0041] 无纺布过滤装置以无纺布为过滤材料,材料环保,易降解,过滤装置过滤效果好,无纺布具有多种孔径可据废水水质进行选择,通用性强,可应用于多种污水的水处理。

[0042] 本发明还提供了根据联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法得到的回收液。

[0043] 回收液经过调节,可作为无土栽培营养液。

[0044] 本发明还提供了回收液的应用,作为无土栽培营养液。

[0045] 优选的,作为大棚无土栽培营养液。

[0046] 本发明的优点:

[0047] 1) 无纺布过滤装置操作更为方便, 当使用一段时间, 需要更换无纺布时, 亦可进行更换无纺布。而填料过滤法过滤时间一长, 存在堵塞问题, 更换填料的工作量很大, 且SS与填料混合在一起, 加大了后续处理和运输的难度;

[0048] 2) 加氧化钙或氢氧化钙调整pH, 成本降低。而且提供了与砷反应沉淀的钙离子。同时可以杀死沼液中的虫卵, 起到消毒的作用。

[0049] 3) 经TMT-15处理后所形成的沉淀物不会被雨水等物质溶解, 不存在二次污染问题。具有以下特点:

[0050] 4) 选用TMT-15作为沉淀剂, 具有以下优势:

[0051] a、安全性高。TMT-15 (15%水溶液) 无毒, 对环境无害, 无难闻气味, 沉淀金属时不会产生有毒物质;

[0052] b、去除效果好。TMT-15 (15%水溶液) 在广泛的pH值范围内有效, 可用于处理酸性废水和碱性废水, 不论废水中重金属离子浓度高低, 都能达到去除效果。当多种金属离子共存时, 也能同时去除; 当重金属离子以络合盐形式 (EDTA, 四胺等) 存在时, 不能用氢氧化物沉淀法去除完全时, TMT-15 (15%水溶液) 能发挥良好的去除作用。TMT-15 (15%水溶液) 在沉淀重金属时不受废液中共存盐类的影响;

[0053] c、絮凝效果佳。金属沉淀物为粗絮体, 沉降快速, 易于固液分离;

[0054] d、沉淀物稳定。金属沉淀物很稳定, 即使在200-250℃高温也不会释放出重金属, 金属沉淀物在稀酸溶液中不渗出, 没有二次污染, 作土地处置时安全;

[0055] e、处理方法简单, 污泥脱水容易;

[0056] f、具有选择性: $\text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$;

[0057] 5) 化学沉淀后再加入氯化铁, 一是可以将剩余的TMT-15反应生成沉淀而从液体中去除, 做到不引入新的化学物质; 二是起到混凝作用, 加快固液的分离速度提高效果;

[0058] 6) 将秸秆法引入到化学沉淀后, 即减少了对化学法的需求, 又能进一步去除悬浮物和有毒重金属。同时, 该法不会再引入需要去除的杂质, 能对对化学法进行补充。

附图说明

[0059] 图1是本发明所提供的方法中利用的无纺布过滤装置的过滤单元的结构示意图。

[0060] 图2是本发明所提供的方法中利用的无纺布过滤装置的结构示意图。

[0061] 图3是本发明所提供的方法的流程图。

[0062] 附图中, 各标号所代表的结构列表如下:

[0063] 1、直管, 2、二通, 3、进水孔, 4、无纺布层, 5、三通。

具体实施方式

[0064] 以下对本发明的原理和特征进行描述, 所举实施例只用于解释本发明, 并非用于限定本发明的范围。

[0065]

[0066] 如图1所示, 过滤单元包括由四根直管1和四个二通2构成的长方形架体, 长方形架体竖立设置, 在各直管1的内侧壁上设置有若干进水孔3, 在长方形架体外包裹有无纺布层

4,在长方形架体上方的直管1上设置有一个开口向上的出水口,在长方形架体下部的直管1上设置有一个开口向下的出水口,出水口穿过无纺布。其中,长方形架体上方的直管1和长方形架体下部的直管1均包括左半段和右半段,左半段和右半段通过三通5连通,三通 5的第三个口形成出水口。

[0067] 如图2所示,无纺布过滤装置包括三个并列设置的实施例1所提供的过滤单元,各过滤单元的下部的出水口分别连接出水总管;出水总管连接有泵。将无纺布过滤装置设置于泥斗中,以箭头示意水流方向,水流从无纺布过滤装置外侧各个方向透过无纺布从进水孔3流入到无纺布过滤装置中,然后经由出水口进入出水总管流程。在水流透过无纺布过程中,无纺布对悬浮物进行拦截,污泥附着在无纺布上或沉入泥斗。对无纺布过滤装置进行振动,将污泥从无纺布表面脱除。该无纺布过滤装置可以形成由过滤单元组成的系统,既可以各单元单独出水,也可以通过出水总管汇集集中出水。并且,由于各过滤单元上下部均甚至有出水口,使用时在下部出水口堵塞时将过滤单元上下颠倒从而进行快速的更换。

[0068] 实施例1

[0069] 秸秆对重金属的吸附

[0070] 本实验中所用沼液,来自武汉周边某养猪场。

[0071] 测试仪器:雷磁牌多参数水质分析仪;恒温磁力加热搅拌器;雷磁台式 pH计。

[0072] 实验方法

[0073] 1) 用水洗净稻草秸秆表面灰尘后放入烘箱,60℃烘24小时。将烘干的秸秆剪成1~2cm小段,再用粉碎机粉碎,过筛。分别得到20、40、60、80 目的秸秆,置于密封玻璃瓶保存。

[0074] 2) 标准试剂的配制。准确称取硝酸铅21.5985g,溶于1L超纯水中,配置成含铅离子1000mg/L的母液1L,用塑料瓶密封保存备用,使用时取出稀释成不同浓度梯度的铅标准溶液或供试样品。准确称取硝酸铜(分子式 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 3.8020g,溶于1L超纯水,配置1000mg/L的铜离子母液 1L,用塑料瓶密封保存,使用时取出稀释成不同浓度梯度的铜标准溶液或供试样品。

[0075] 3) 自配含铜或含铅水样,通过单因子实验,测定秸秆粉末对自配样品中的铜、铅和砷的去除效果,优化吸附条件。

[0076] 4) 测定秸秆粉末对沼液中的铜、铅和砷的去除效果。

[0077] 本实验铜和铅的测定方法是电极法,铜离子电极(PCu1-01) 测量范围是 $10^{-1} \sim 5 \times 10^{-7}$,铅离子电极PPb1-01测量范围是。砷的测定方法是原子荧光法。

[0078] 实验结果

[0079] 秸秆吸附重金属铜的单因子实验

[0080] 1) 秸秆加量对铜离子去除效果的影响

[0081] 将铜离子母液用超纯水稀释,配制成5mg/L左右的铜离子待试水样。取 100mL的塑料烧杯10个,在烧杯中各加入不同质量的稻草秸秆(60目),用磁力搅拌器搅拌30min后过滤。测定滤液中铜离子的含量。每种加量做平行样两个,残留量取均值,计算去除率值见表1。

[0082] 表1. 秸秆加量与铜的去除率

	秸秆加量 (g/L)	初始浓度 (mg/L)	吸附后铜 离子残留量(均 值) (mg/L)	去除率(%)
[0083]	0.5	5.355	0.3745	92.98
	0.625	5.0	0.3385	93.23
	1	4.264	0.0499	98.83
	1.25	5.0	0.0675	98.65
	2	4.264	0.0051	99.88
[0084]	2.5	5.0	0.0050	99.90
	3	4.264	0.0030	99.93
	4	4.264	0.0009	99.98
	5	4.264	0.0009	99.98
	5	5.0	0.0001	99.99
	10	5.0	0.0000	100

[0085] 3) 秸秆粒径对铜离子去除效果的影响

[0086] 将铜离子母液用超纯水稀释,配制成5.929mg/L的铜离子待试水样。取 100mL的塑料烧杯10个,编号为1-10[#],在烧杯中各加入0.5g的20目,40目,60目,80目的秸秆,用磁力搅拌器搅拌30min后过滤。测定滤液中铜离子的含量。计算去除率见表2。

[0087] 表2. 秸秆粒径与铜的去除率关系(初始浓度5.929mg/L)

	秸秆大小 (目)	去除 率(%)
[0088]	20	87.5
	40	92.1
	60	93.0
	80	94.8

[0089] 由表可见,秸秆目数越大,粒径越小,比表面积越大,对铜的吸附能力越强,去除率越高。

[0090] 4) 温度对秸秆吸附铜效果的影响

[0091] 加0.5g秸秆于100mL初始浓度为5.634mg/L的铜溶液中,分别在25℃, 38℃,50℃加热搅拌30min,用滤纸过滤,测定滤液中残留铜,每个温度做两个平行,结果取平均值,见表3。

[0092] 表3.温度对秸秆中铜的去除率影响初始浓度 (21.634mg/L)

温度 (°C)	过滤后滤液	去除率 (%)
	中铜的剩余浓度	
	均值 (mg/L)	
[0093] 25°C		92.8
38°C		94.5
50°C		97.96

[0094] 由表2知,温度升高,秸秆对铜的去除率有增加趋势。

[0095] 秸秆吸附重金属铅的单因子实验

[0096] 1) 用超纯水配制铅离子样品,初始浓度为4.802mg/L,分别加1、2、3、4、5、6、7、8g 秸秆到100mL样品中。加量与去除率关系如表4所示:

[0097] 表4. 秸秆加量与铅离子的去除效果

[0098] (初始浓度4.802mg/L)

	滤液中	
	加秸秆(g/L)	铅浓度
		(mg/L)
	1	0.071
	2	0.049
[0099] 3	0.014	99.71
	4	0.009
	5	0.006
	6	0.005
	7	0.001
	8	0.001

[0100] 2) pH对秸秆吸附铅效果的硬性

[0101] 配制硝酸铅溶液,测定铅离子溶液的pH=5.35。加入盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节pH分别为3.50,4.14,4.90,5.44,分别加秸秆5g/L,搅拌30min,过滤,测滤液中pH值和滤液中铅的浓度,结果如表5所示。

[0102] 表5. 含铅溶液在不同pH下的铅去除效率

	样品 pH 值	样品加秸秆过滤之后滤液		去除率 (%)
		PH	浓度 (mg/L)	
			1 2	
[0103]	3.50	6.55	0.008	99.86
	4.14	7.30	0.006	99.89
	4.90	7.54	0.005	99.91
	5.44	7.35	0.003	99.95

[0104] 由表5知,pH在3.5-5.44的范围内,pH值对铅去除率没有显著影响。在水溶液中加入稻草秸秆,可以使得溶液体系的pH从酸性变为弱碱性。

[0105] 实施例二

[0106] 无纺布过滤装置对去除原沼液中SS的效果

[0107] 表6不同类型无纺布对沼液中SS的去除效果(初始值5.02)

[0108]

	无纺布型号	SS 悬浮物 (g/L)	去除率 (%)
山东无纺布	PADS-120	3.31	34.06%
	PADS-60	3.7	26.29%
	PADS-N	2.64	47.41%
	PPDS-100	5.01	0.20%
广东无纺布 (聚丙烯)	50g	2.89	42.43%
	100g	2.66	47.01%
	150g	2.42	51.79%
	220g	2.37	52.79%

[0109] 注:PP是丙纶,PA是锦纶

[0110] 由表6知,去除SS效果好去除率高的几种无纺布排序为:

[0111] 聚丙烯220g (52.8%) > 聚丙烯150g (51.8%) > PADS-N (47.4%) > 聚丙烯100g (47%)

[0112] 实施例三:TMT-15去除沼液中的铜和铅

[0113] 沼液样品来源于武汉市江夏区某种猪养殖场(出栏头数为万头)的中温沼气工程产出的沼液,pH值8.73,经无纺布过滤装置过滤,悬浮物SS2.56g/L。

[0114] 取经无纺布过滤装置过滤的沼液样品100mL若干份,分别放入100mL 的烧杯中,加氧化钙或氢氧化钙调pH值为10.5-11,加入不同体积的TMT-15 (稀释100倍,0.15%)后搅拌30min,加氯化铁(1g/L)数滴后电极法测定反应后的铜和铅含量,结果如表7,表8所示。

[0115] 表7.TMT-15加量与沼液中铜离子浓度的去除率(样品量100mL)

	TMT-15 (0.15%)	铜离子浓度 (mg/L)			铜离子去除率 (%)
	加量 (mL)	平行 1	平行 2	均值	
[0116]	0	0.482	0.467	0.4745	——
	0.1	0.005	0.001	0.003	99.37%
	1	0.001	0	0.0005	88.89%

[0117] 表8.TMT-15加量与沼液中铅离子浓度的去除率(样品量1L)

	TMT-15 (0.15%)	铅离子浓度 (mg/L)			去除率 (%)
	加量 (mL)	平行 1	平行 2	均值	
[0118]	0	3.938	4.096	4.017	/
	0.1	0.692	0.603	0.6475	83.88%
	1	0.423	0.409	0.416	89.64%
	1.5	0.302	0.32	0.302	92.48%
	2	0.242	0.286	0.264	93.43%

[0119] 实施例四:TMT-15对沼液中各种重金属离子的去除

[0120] 取1L大烧杯两个,各放入经无纺布过滤装置过滤的沼液1L,滤液中用氧化钙或氢氧化钙调pH值10.5-11后,加入2mL的15%的TMT-1530-50min,以及50mg/L的氯化铁溶液2mL,详细步骤如图3所示。净化后的沼液滤液用原子吸收法、原子荧光法等国标法测定各金属的含量,见表5。滤渣测定含水率,经干燥后测定其浸出液中的重金属含量见表9。

[0121] 表9.TMT-15对沼液中各离子浓度的去除率(样品量1L)

[0122]

名称	原沼液 (mg/L)	净化后沼液中重金属 (mg/L)			重金属去除率	肥料标准限值 (GB/T23349-2009)	农田灌溉用水标准 (mg/L)
	1	1	2	平均值	(%)		
铜	0.254	0.04	0.04	0.04	84%	/	1
锌	1.2	0.14	0.141	0.1405	88%	/	2
镍	0.042	0.029	0.028	0.0285	32%	/	?
镉	0.05	0	0	0	100%	0.001	?
铬	0.033	0.003	0.003	0.003	91%	0.05	?
铅	0.1	0	0	0	100%	0.02	?
砷	0.0231	0.00266	0.00457	0.003615	84%	0.005	?
汞	0.0005	0.000054	0.000004	0.000029	94%	0.0005	?

[0123] 符合肥料标准限值 (GB/T23349-2009) 和农田灌溉用水标准 (mg/L), 可以进行绿色资源化利用。

[0124] 表10滤渣浸出液中的重金属含量

名称	金属离子浓度 (mg/L)			危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别 (GB5085.3-1996)
	平行 1	平行 2	均值	(mg/L)
[0125] 铜	0.04	0.04	0.04	50
锌	0.175	0.089	0.132	50
镉	0.05	0	0.025	0.3
铬	0.03	0	0.015	10
铅	0.1	0	0.05	3
[0126] 砷	0.00292	0.0004	0.00166	1.5
汞	0.0000	0	0	不得检出

[0127] 由表10知, 滤渣浸出液符合《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》(GB5085.3-1996) 限值, 不属于危险废物, 可以运送至生活垃圾填埋场填埋。测定最后处理并滤纸过滤后的SS值为0.07g/L。

[0128] 实施例五

[0129] 氯化铁对混凝沉淀的效果

[0130] 表11氯化铁对沉淀反应后的沼液体系中SS的去除率。

[0131]

		沉降时间 (min)	沉淀层的高度 (cm)	滤液 I 中的 SS 含量 (g/L)	滤液 I 经沉淀反应后的体系在沉降后的上清液 SS (g/L)	SS 的去除率 (%)
1	自然沉降	30	3.1	1.35	0.35	74.1%
2	加氯化铁后混凝沉降	20	2.5	1.35	0.28	79.3%

[0132] 由表11知: 加入氯化铁后, 沉降时间减少三份之一, 更加高效; 压缩双电层沉淀效果更好, 压缩层高度更低; 静置分层后上清液中SS的含量也更少, 对SS的去除率增加了5.2%。

[0133] 实施例六

[0134] 秸秆对沼液中重金属铜, 铅和砷的效果

[0135] 1) 秸秆对沼液中铜的去除效果

[0136] 测定沼液pH值为8.94, 加酸调节沼液pH值到3.02 (电极法测定时要求溶液的pH在3-6之间), 再用电极法测定江夏沼液中铜的浓度。取两份沼液, 分别在沼液中加5g/L秸秆后搅拌30min后过滤, 测定滤液中铜的残留浓度。

[0137] 表12秸秆对沼液中铜的去除效果

		铜的浓度 (mg/L)		
		平行 1	平行 2	均值
[0138]	原 沼液	0.482	0.467	0.475
	滤 液	0.008	0.020	0.014
	铜去除率	98.34%	95.72%	97.03%

[0139] 由表12知, 秸秆加量为5g/L时, 可将沼液中含量为0.475mg/L的铜离子去除97.03%。

[0140] 2) 秸秆对沼液中铅的去除效果

[0141] 表13. 秸秆对沼液中铅的去除效果

		铅的浓度 (mg/L)		
		平行 1	平行 2	均值
[0142]	原 沼液	3.938	4.096	4.017
	滤 液	0.008	0.020	0.014
	铅去除率	99.80%	99.51%	99.65%

[0143] 由表13知, 秸秆加量为5g/L时, 可将沼液中含量为4.017mg/L的铅离子去除97.03%。

[0144] 沼液的秸秆浸出液对各重金属的去除效果如表14所示:

[0145] 表14秸秆滤渣浸出液中的重金属含量

[0146]

	编号	铜(mg/L)	锌(mg/L)	铅(mg/L)	总铬(mg/L)	镉(mg/L)	汞(μg/L)	砷(μg/L)	镍(mg/L)
原沼液	1	0.2522	1.1963	0.0553	0.0333	0	0.046	24.5	0.0416
	2	0.2564	1.2035	0.0556	0.0332	0	0.05	21.7	0.0427
	均值	0.2543	1.1999	0.05545	0.03325	0	0.048	23.1	0.04215
净化后滤液	1	0.122	0.384	0	0	0	0	19.4	0.033
	2	0.124	0.547	0	0	0	0	10.3	0.034
	均值	0.123	0.4655	0	0	0	0	14.85	0.0335
金属去除率		52%	61%	100%	100%	/	100%	36%	21%

[0147] 以上所述仅为本发明的较佳实施例, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

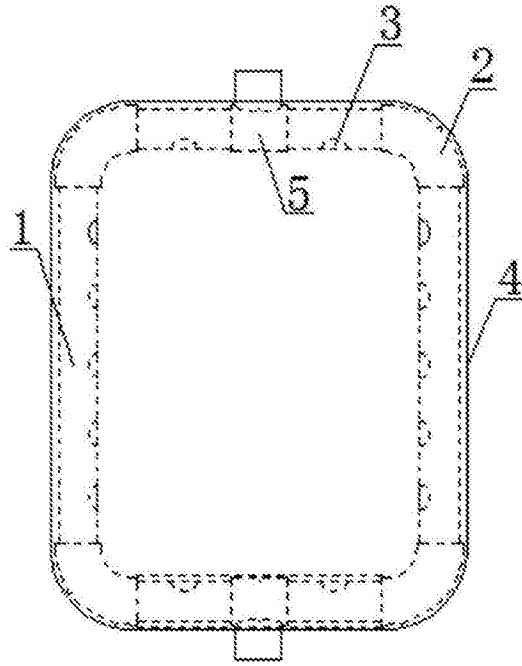


图1

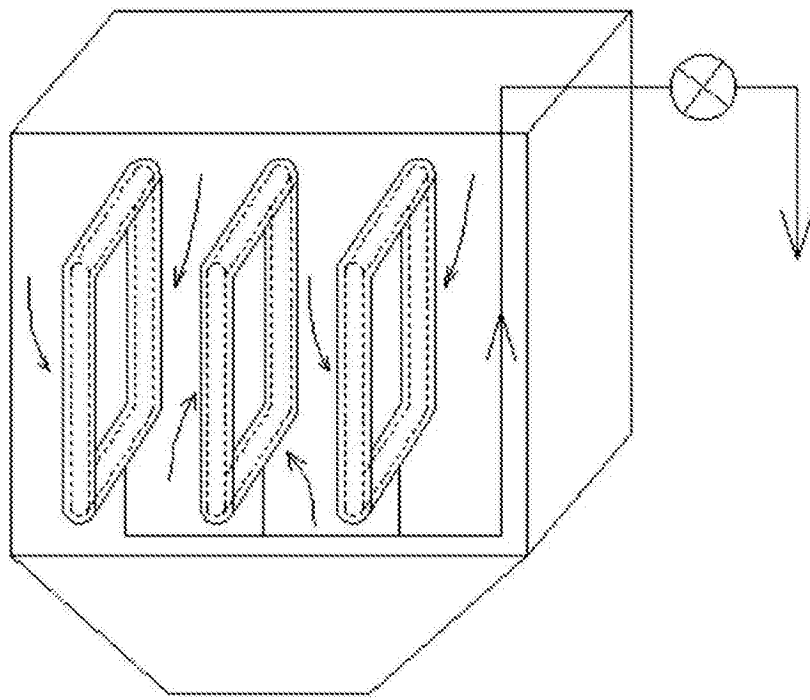


图2

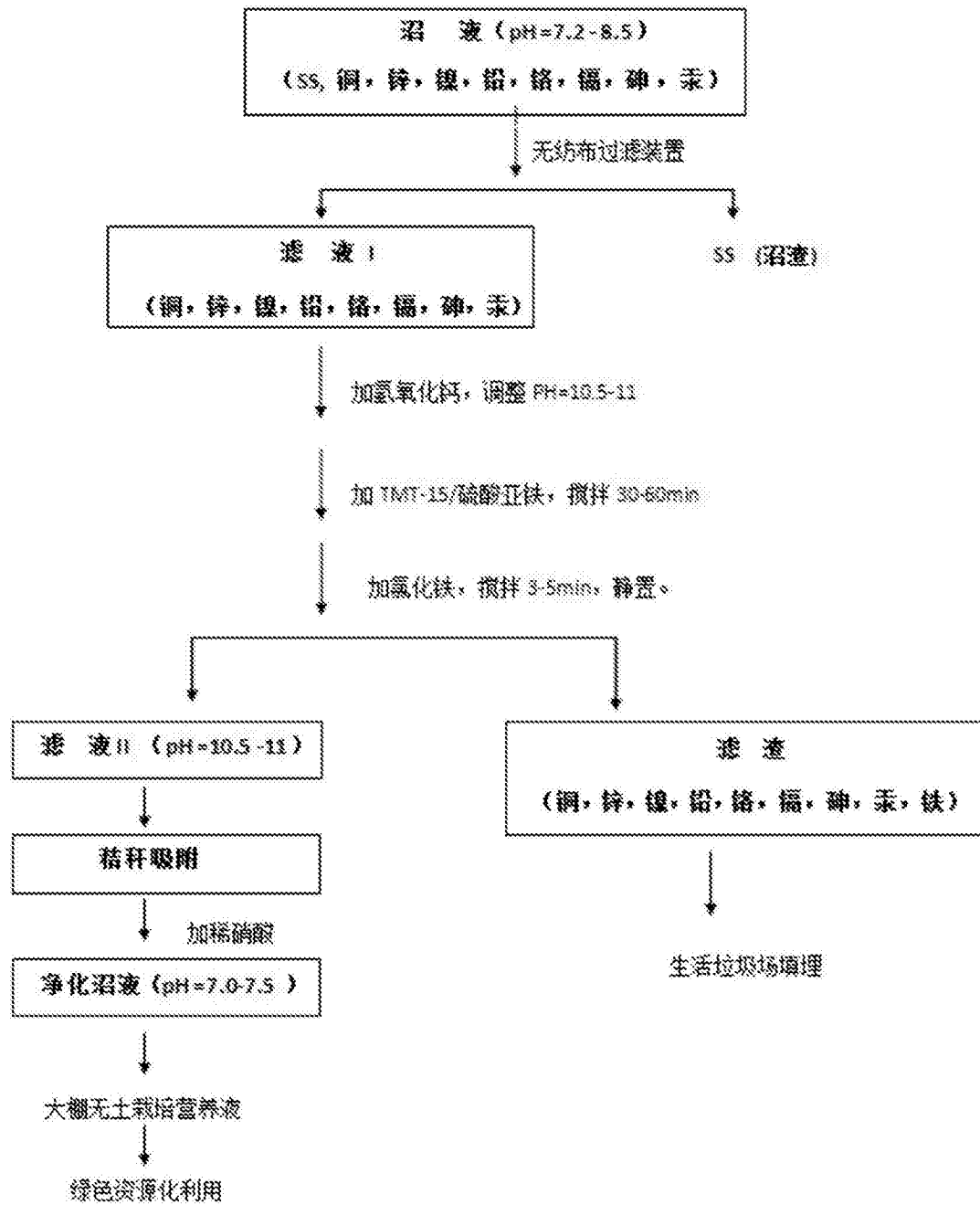


图3