

沼液深度处理技术研究与应用现状

隋倩雯, 董红敏, 朱志平, 黄宏坤

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 农业部畜牧环境设施设备监督检验测试中心, 北京 100081)

摘要:针对我国大中型沼气工程沼液产生量巨大,沼液还田无法广泛实施,而直接排放又会造成环境污染的问题,通过对大量的文献资料和研究结果进行分析,得出沼液处理的2种主要途径:①降解其中的污染物使其能够达标排放或安全回用,②浓缩并回收沼液中营养物,使沼液体积减量化。建议今后的研究应选择适合的工艺,克服技术难题,以沼液高效利用为目标,以防止环境污染为前提,探索低运行费用的沼液处理方法。

关键词:沼液;厌氧消化液;处理;沼气工程

doi:10.3969/j.issn.1008-0864.2011.01.13

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1008-0864(2011)01-0083-05

Present Status of Biogas Effluent Treatment Technology Research and Application

SUI Qian-wen, DONG Hong-min, ZHU Zhi-ping, HUANG Hong-kun

(Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agriculture Sciences; Animal Environmental Facility Surveillance, Inspection and Testing Center, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: There are huge amount of effluent produced from large and middle scale biogas plants in China. Thus it is very difficult to apply them to farmland. The direct discharge will bring severe pollution to environment. Based on the analysis on massive documents and research results, 2 approaches of biogas effluent treatments are obtained: ①degrading the pollutant to make it be discharged after reaching the standard or ②concentrating and recovering the nutrients from the anaerobic digestate, and reducing the effluent volume. It is suggested that the further research program should choose appropriate technology to overcome difficult problem, take high efficient utilization of biogas effluent as objective to prevent environmental pollution, and to explore low-cost methods for biogas effluent treatment.

Key words: biogas effluent; anaerobic digestate; treatment; biogas engineering

沼气厌氧发酵技术在我国应用历史长久,近年来随着畜禽养殖业的发展,农村废弃物污染问题加剧,可再生能源需求增加,大中小型沼气工程建设发展迅速。根据《中国农村能源年鉴(2000-2008)》,截至2007年底,我国农业沼气工程数量已达8576处,总池容达到214.25万 m^3 ^[1]。大中型沼气工程大力发展的同时,大量厌氧消化物随之产生,如得不到妥善处理,会给环境造成巨大压力,成为急需解决的问题。

沼液中含有丰富的营养物、矿物质和有机质,在我国农村普遍作为肥料还田^[2]。沼液还田不

仅可以减少化肥的施用,增加土地肥力,并且操作简单,费用低。此外,沼液还可以将其作为叶面肥、浸种剂和饲料添加剂等使用,通常具有提高产量、预防病虫害和促进生长等作用^[3]。

由于我国各地土壤、气候、降水和种植作物类型具有较大差异,尚未出台有关沼液还田的标准,加之不同沼气工程沼液浓度不尽相同,沼液成分也尚不明确,沼液还田还存在着很大的问题和风险。段然等^[4]对连续6年施用沼肥(沼渣和沼液)的土壤进行测定,发现土壤中铜、锌含量明显升高,虽未造成土壤重金属超标,但认为农田生态

收稿日期:2010-10-26;接受日期:2010-11-26

基金项目:国家生猪现代产业技术体系建设项目(nycytx-09);公益性行业(农业)科研专项(200803036);“十一五”国家科技支撑计划项目(2008BAD4B17-03)资助。

作者简介:隋倩雯,硕士研究生,主要研究方向为农业生物环境。E-mail:suiqianwen@163.com。通讯作者:董红敏,研究员,博士生导师,主要从事畜禽养殖环境工程研究。E-mail:donghm@idea.org.cn

系统长期施用沼肥仍存在污染风险。

另外,由于我国大中型沼气工程沼液产生量大,沼液储存与运输设施不完善;我国农田土地管理分散、农户拥有土地面积小,使得沼液还田仍无法广泛实施,而直接排放又会造成环境污染。因此,加强沼液处理技术研究显得尤为重要。本文通过介绍国内外沼液处理技术研究与应用现状,为沼液高效利用,并防止环境二次污染等问题提供解决思路。

1 我国沼液特性分析

沼气技术是一种厌氧生物处理技术,它通过降解有机物产生沼气,是一种兼具废弃物处理与能源回收利用的技术。由于沼气工程设计目标侧重点(如回收能源或降解有机物)不同,且处理原料与技术工艺各异,沼液的成分也具有很大差别。例如鸡粪含氮量高,其发酵后沼液具有很高的 NH_4^+-N 浓度。当畜禽养殖场采用干清粪方式分离冲洗水与粪便,只有冲栏污水进入厌氧发酵罐时,其消化液污染物浓度较低。此外,不同厌氧消化工艺,其适合的进料浓度和沼气产率也有所不同。如升流式厌氧污泥床反应器(up-flow anaerobic sludge bed, UASB)是一种以环保治理为主,

生产沼气为辅的沼气工程技术,其出水污染物浓度较低。然而,升流式厌氧固体反应器(up-flow solid reactor, USR)和完全混合式厌氧反应器(continuous stirred tank reactor, CSTR)则沼气产率较高,并允许较高的进料浓度,沼液中有机物浓度也相应较高。不同沼气生产工艺和污水类型,厌氧消化液特性参见表1。

此外,粪便等废弃物经厌氧消化后,其中的有机物降解转化为沼气,但氮、磷等营养物的浓度变化不大,甚至稍有升高^[3]。因此,沼液中含有丰富的氮、磷、钾等营养物质。猪粪经厌氧发酵后,产生的沼液中含有全氮0.517 5 g/kg,全磷0.367 g/kg,全钾0.840 8 g/kg^[11]。除此之外,沼液中还含有多种矿物质、有机质以及生物活性物质,它们对促进植物生长和抑制病虫害具有明显效果^[3]。然而,沼液中重金属含量是人们普遍关注的问题,武丽娟等^[11]对沼液中多种重金属含量进行了测定,其中含量较高的是铜和锌,浓度分别为2.18 mg/L和0.48 mg/L。

2 沼液处理研究与应用现状

我国大中型沼气工程产生大量沼液,而储存与运输设备又不完善,加之土地不足与运输成本

表1 不同污水类型和厌氧消化工艺所产生沼液特性

Table 1 The characteristics of biogas effluent from different wastewater types and anaerobic digestion process.

序号 No.	污水类型 Wastewater type	工艺类型 Process type	化学需氧量(mg/L) COD(mg/L)	铵态氮(mg/L) NH_4^+-N (mg/L)	全磷量(mg/L) TP(mg/L)
1	畜禽养殖废水 ^[5] Animal farm wastewater ^[5]	UASB	500 ~ 1 000	200 ~ 260*	20 ~ 50
2	猪场污水 ^[6] Pig farm wastewater ^[6]	UASB	2 400	800	
3	猪场污水 ^[7] Pig farm wastewater ^[7]	UASB	2 361	915	135
4	猪场污水 ^[7] Pig farm wastewater ^[7]	USR	3 654	857	129
5	奶牛场废水 ^[8] Cattle farm wastewater ^[8]	USR	2 928	948	375
6	猪场污水 ^[9] Pig farm wastewater ^[9]	USR	4 000 ~ 5 000	—	—
7	鸡粪 ^[10] Chicken feces ^[10]	CSTR	—	5 269	—

注:“*”表示总氮

Note: “*” means the total nitrogen.

的限制,沼液还田无法广泛实施,若将沼液直接排放又会对土壤、地表以及地下水造成污染。因此,应探究适宜的沼液处理技术,使沼液高效利用,并防止环境污染。其主要途径为:①降解其中的污染物使其能够达标排放或安全回用;②浓缩并回收沼液中营养物,使沼液体积减量化。这两种途径可以相互结合,但通常来说,每种处理方法都有一定的侧重。

2.1 降解有机物污染物

武汉市东西湖养殖场的沼气工程项目利用生物质吸附沼液中残留的有机质和重金属等物质,并将吸附后的生物质作为原料继续用于沼气生产,处理后的沼液可直接进入人工湿地进行深度处理^[12],整个沼液处理工程运行简单,费用低廉。福建某生猪养殖场采用干清粪方式收集粪便,生产过程所产生的冲栏污水中 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP 分别为 5 856 mg/L、306.5 mg/L 和 92.67 mg/L。该场采用 USR 与一体式氧化沟相结合工艺处理污水后,处理水可达标排放^[13]。

在沼液处理新工艺方面,国内也进行了很多研究。邓良伟等^[14]采用序批式反应器(sequencing batch reactor, SBR)处理猪场厌氧消化液。猪场污水经厌氧消化后,COD、 BOD_5 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 分别为 700~800 mg/L、200~300 mg/L 和 700~800 mg/L。由于经厌氧消化后,污水的可生化性变差,C/N 比不足,且 COD 去除只有 10% 左右,因此,采用 SBR 工艺直接处理厌氧消化液效果不理想。为解决上述问题,可以将猪场原水添入沼液中,调节碳氮比,补充碱度,维持 pH。试验证明当原水比例为 30% 时,去除效果最好,且运行稳定,处理水可达标排放^[15]。此外,对于调节猪场厌氧消化液碱度来说,添加原水比加碱更加经济可行。

曹玉成等^[16]利用移动床生物膜反应器(moving bed biofilm reactor, MBBR)处理猪场废水厌氧消化液,沼液 COD、 BOD_5 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度分别为 892~1 312 mg/L、200~500 mg/L 和 422~613 mg/L。MBBR 中填入 50% 的悬浮填料,通过曝气使填料处于流化状态。试验表明,通过在一定范围内延长水力停留时间(hydraulic residence time, HRT),可以提高 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率,在 HRT 为 23.8 h 时,出水中 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度分别为 368 mg/L 和 70 mg/L,可达标排放。此外,

该试验较好地实现了同步去除 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的效果。这可能是由于填料上附着生长大量的生物膜,生物膜表面处于好氧,内部处于缺氧甚至厌氧状态,发生了同步硝化反硝化脱氮反应,且 MBBR 中微生物丰富,有利于有机物分解。

孟海玲等^[17]采用膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)处理猪场污水厌氧消化液,生物反应器分为间歇曝气区和膜分离区。厌氧消化液中 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和悬浮物(suspended substrate, SS)浓度分别为 1 715 mg/L、685 mg/L 和 486 mg/L,膜分离池中污泥浓度为 8.48~13.1 g/L,远高于普通活性污泥法。尽管 COD 负荷在 0.41~2.74 $\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 之间波动,COD 去除率可以稳定在 76% 左右。此外,由于碳氮比不足,反硝化缺少碳源,且反应池溶解氧 DO(dissolved oxygen) < 1 mg/L,致使 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 平均去除率为 73.1%,脱氮效果不佳。此外,在膜的截留作用下,出水一直未检测出 SS。可以证明 MBR 具有污泥浓度高,抗冲击负荷能力强,运行出水稳定等优点。

Waeger 等^[18]利用管式膜生物反应器处理沼液,分别采用微滤(microfiltration, MF)和超滤(ultrafiltration, UF)膜组件。试验表明,其他条件相同时,MF 的透过率比 UF 低 30%,这主要是由于膜孔堵塞造成的,而 UF 膜孔较小,不易造成堵塞。此外,该试验还尝试采用 FeCl_3 作为絮凝剂,使透过率提高了 47%。通过过滤,85% 的 COD 得以去除,但 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除却并不理想,去除率小于 20%。这可能是由于经过厌氧消化后,氮主要以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的形式存在,其分子质量小,难以通过过滤去除。

2.2 回收营养物质

沼液除作为污染物外,还可作为资源,回收其中的营养物质,并使其减量化,方便储存与运输。

为了防止地下水污染,欧盟规定,粪便的最大施用量为 170 kgN/hm^2 ^[19],畜禽饲养场必须寻求经济的粪便处理方法。在荷兰,利用沼气工程技术处理大型畜禽养殖场产生的粪便、污水,并连带其他农业废弃物(如秸秆、花茎秆等)进行共同发酵,回收的沼气可以用于发电,弥补沼气工程的运行费用。沼渣脱水后,可以作为肥料出售。沼液经超滤和反渗透工艺可以获得浓缩液,其中含有氮、磷和钾分别为 6.8 kg/t、0.6 kg/t 和 11.5

kg/t^[20],根据 2006 年荷兰出台的粪便施用标准^[21]用于施肥,处理后透过液可以达标排放。超滤与反渗透属于不同孔径的膜组件,利用膜技术可以使水与污染物分离,通过压力作用,透过液流出,而污染物截留在膜一侧形成浓缩液。可见,通过膜技术可以浓缩并回收沼液中的营养成分,并达到沼液减量化的目的。

Kaparaju 等^[22]采用筛分的方式分离奶牛粪便的厌氧消化物,并从中回收甲烷和氮。试验原料为消化罐中厌氧消化物(35℃)和储存 9~12 个月后的厌氧消化物(5~10℃)。将厌氧消化物分别过 2 mm,1 mm,0.5 mm 和 0.25 mm 的筛,根据质量守恒,沼液中 < 0.25 mm 的占 60%~69%,> 2 mm 的占 18%~27%,剩余部分介于 0.25 mm 到 2 mm 之间。试验表明,在前 30~50 d,消化罐与储存罐中 > 0.25 mm 的组分的甲烷产量分别为 0.060~0.085 m³/kgVS 和 0.055~0.092 m³/kgVS,后 200 余天的甲烷产量分别为 0.16~0.18 m³/kgVS 和 0.13~0.16 m³/kgVS,储存时间对固态厌氧消化物的甲烷产量影响不大。而在前 30~50 d,消化罐与储存罐中 < 0.25 mm 的组分的甲烷产量分别为 0.20 m³/kgVS 和 0.03 m³/kgVS,后 200 余天的甲烷产量分别为 0.41 m³/kgVS 和 0.05 m³/kgVS,储存时间对液态厌氧消化物的甲烷产量影响较大。这同时也说明,消化罐中厌氧消化物产甲烷潜力更大,而储存罐中的产甲烷潜力主要集中于固态颗粒。此外,该试验还证明无论 TN 还是 NH₄⁺-N,均无法通过筛分离,这是由于用不同孔径筛分离后,各组分中 NH₄⁺-N 和 TN 的浓度相似的缘故。

Yetilmezsoy 等^[23]向 UASB 出水中加入 Mg²⁺和 PO₄³⁻,形成鸟粪石(MgNH₄PO₄·6H₂O,MAP)回收沼液中的 NH₄⁺-N(浓度为 1 318 mg/L)。试验证明,在 pH 9 时,加入 MgCl₂·6H₂O + KH₂PO₄效果最好,并且 NH₄⁺-N、COD 和色度可以同时达到最大去除率,分别为 85.4%、53.5% 和 49.8%。之后,获得的 MAP 施肥用于三种不同作物,通过对比试验发现,施用 MAP 后作物鲜重、干重和株高分别提高了 28%~257%、60%~402% 和 18%~156%。

Sooknah^[24]采用大型水生植物处理奶牛场冲

栏厌氧消化液,水生植物无法在未经稀释的厌氧消化液中生长,沼液中的高盐分是主要的限制因素。但当以 1:1 比例稀释的时候,水葫芦生长效果最好,并且氮和磷去除率最高,TKN 和 TP 去除率可分别达到 91.7% 和 98.5%。而且在沼液中生长的水生植物还可作为沼气发酵原料,与废纸进行共同发酵继续用于沼气生产^[25]。此外,试验证明这种水生植物的干物质是一种很好的缓释肥料,可以替代化肥使用^[26]。

3 展望

针对沼气的处理途径,我国近几年的研究重点主要以去除污染物,并防止沼液对土壤、水体造成污染,以达标排放为目标。而将沼液作为一种资源,回收营养物质,使其循环利用,也是一种可行的沼液处理方法。

在沼液处理的过程中,面临着诸多难题,如沼液中有有机物、NH₄⁺-N 浓度高、可生化性能较差及碳氮比低等问题。因此,应选择适合的工艺,克服技术难题,以防止环境污染为前提,以沼液高效利用为目标,探索低运行费用的沼液处理方法。

参 考 文 献

- [1] 农业部科技教育司编. 中国农村能源年鉴(2000-2008 年)[M]. 北京:中国农业出版社,2008.
- [2] 骆林平,张妙仙,单胜道. 沼液肥料及其利用研究现状[J]. 浙江农业科学,2009,5:977.
- [3] 董保成,路旭,马庆华. 猪场沼气工程沼渣、沼液的利用[J]. 中国沼气,2005,23(增刊):263-265.
- [4] 段然,王刚,杨世琦,等. 沼肥对农田土壤的潜在污染分析[J]. 吉林农业大学学报,2008,30(3):310-315.
- [5] 谢勇丽,邓仕槐,段莎丽,等. UASB 的启动及其对畜禽废水处理的试验研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26(增刊):423-426.
- [6] 孟海玲,陶秀萍,董红敏,等. 猪场厌氧出水后续处理效果的测定[J]. 农业工程学报,2006,22(增刊):231-234.
- [7] 张晓军,史殿林,闻世常,等. 北郎中村沼气工程运行浅析[J]. 中国沼气,2007,25(6):38-42.
- [8] 陈亮,杨仁斌,李欢,等. 奶牛养殖场废水处理工程的设计与调试运行[J]. 给水排水,2007,33(10):71-73.
- [9] 刘明轩,杜启云,王旭. USR 在养殖废水处理中的实验研究[J]. 天津工业大学学报,2007,26(6):36-38.
- [10] 陈智远,蔡昌达. 大型沼气工程运行分析[J]. 可再生能源,2009,27(6):102-104.
- [11] 武丽娟,刘荣厚,王远远. 沼气发酵原料及产物特性的分析

- [J]. 农机化研究, 2007, 7: 183 - 186.
- [12] 李冰冰, 肖波, 宋灿辉, 等. 武汉东西湖区养殖场固废循环经济设计[J]. 可再生能源, 2007, 25(5): 102 - 109.
- [13] 郑育毅. USR/一体式氧化沟处理养猪场污水[J]. 中国给水排水, 2006, 22(2): 68 - 70.
- [14] 邓良伟, 郑平, 李淑兰. 添加原水改善 SBR 工艺处理猪场废水厌氧消化液性能[J]. 环境科学, 2005, 26(6): 105 - 109.
- [15] 邓良伟, 操卫平, 孙欣. 原水添加比例对猪场废水厌氧消化液后处理的影响[J]. 环境科学, 2007, 28(3): 588 - 593.
- [16] 曹玉成, 张妙仙, 单胜道. MBBR 处理猪场废水厌氧消化液的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(5): 591 - 594.
- [17] 孟海玲, 董红敏, 黄宏坤. 膜生物反应器用于猪场污水深度处理试验[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4): 1277 - 1281.
- [18] Waeger F, Delhaye T, Fuchs W. The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents[J]. *Separ. Purif. Tech.*, 2010, 73(2): 271 - 278.
- [19] Henkens P L C M, Keulen H V. Mineral policy in the Netherlands and nitrate policy within the European Community[J]. *NJAS-Wagen. J. Life Sci.*, 2001, 49(2-3): 117 - 134.
- [20] Gebrezgabher S A, Meuwissen M P M, Prins B A M, *et al.*. Economic analysis of anaerobic digestion—A case of green power biogas plant in the Netherlands[J]. *NJAS-Wagen. J. Life Sci.*, 2010, 57(2): 109 - 115.
- [21] Schröder J J, Neeteson J J. Nutrient management regulations in the Netherlands[J]. *Geoderma*, 2008, 144(3-4): 418 - 425.
- [22] Kaparaju P L N, Rintala J A. Effects of solid liquid separation on recovering residual methane and nitrogen from digested dairy cow manure[J]. *Bioresour. Technol.*, 2008, 99(1): 120 - 127.
- [23] Yetilmezsoy K, Sapci-Zengin Z. Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 166(1): 260 - 269.
- [24] Sooknah R D, Wilkie A C. Nutrient removal by floating aquatic macrophytes cultured in anaerobically digested flushed dairy manure wastewater[J]. *Ecol. Eng.*, 2004, 22: 27 - 42.
- [25] Yen H W, Brune D E. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane[J]. *Bioresour. Technol.*, 2007, 98(1): 130 - 134.
- [26] Mulbry W, Westhead E K, Pizarro C, *et al.*. Recycling of manure nutrients: use of algal biomass from dairy manure treatment as a slow release fertilizer[J]. *Bioresour. Technol.*, 2005, 96(4): 451 - 458.

2011 第二届工业酶与生物催化大会

酶工程是现代生物技术的重要组成部分。以微生物或酶为催化剂进行物质转化的工业生物技术, 大规模生产人类所需的化学品、医药、能源和材料等, 是解决人类目前面临的资源、能源及环境危机的有效手段。由中国医药生物技术协会主办, 大连百奥泰科技有限公司承办的第二届工业酶与生物催化大会, 将于 2011 年 4 月 25 ~ 29 日在中国大连世界博览广场举行。

大会除主论坛外, 将设 10 个分会活动, 为专家学者、企业精英搭建专题演讲和交流合作的平台, 从中获取最前沿的科技资讯, 找到最合适的合作伙伴, 结识最专业的客户群体, 共同推动全球工业酶与生物催化领域的研制与开发, 为人类创造更美好的未来做出贡献。真诚地邀请相关领域内的专家学者、企业负责人和商务代表参加本次会议, 展示您的最新科研成果、产品和技术, 扩大中国乃至全球的市场。

一、会议组织:

主办单位: 中国医药生物技术协会
承办单位: 大连百奥泰科技有限公司

二、会议时间、地点:

2011 年 4 月 25 ~ 29 日, 大连世博广场。

三、会议主题:

酶的最新研发进展; 酶的浓度测量和活性改善; 制药工业领域的酶和生物催化; 应用工业酶; 环境, 生物修复, 生物补足与酶; 酶工程和改善的酶制造新技术; 生物催化基础研究; 生物催化剂和生物催化技术; 有机化学和分子合成方面的生物催化剂; 生物催化剂的可选择性应用。

四、联系方式:

电话: 0411-39830829
0411-39638446
E-mail: 2010seb@gmail.com