

减压浓缩对沼液 CO₂ 吸收性能和植物生理毒性的影响

贺清尧 王文超 蔡凯 晏水平 张衍林

(华中农业大学工学院, 武汉 430070)

摘要: 利用减压浓缩试验装置在 50℃ 和 2 kPa 下对沼液进行浓缩, 分别测试了沼液、沼液浓缩相及冷凝回收稀相的 CO₂ 吸收性能和植物生理毒性。结果表明, 沼液减压浓缩到 4 倍时, 沼液浓缩相 pH 值升高至 8.73, 其饱和 CO₂ 吸收负荷增加 26.70%, 氨氮去除率为 86.41%。浓缩相中的大部分氨氮以自由氨的形式转移到沼液稀相中, 使稀相 pH 值达到 10.05, 饱和 CO₂ 吸收负荷达 0.075 mol/L。但浓缩相和稀相的净 CO₂ 吸收容量之和比原沼液降低 21.3%, 其主要原因在于减压浓缩过程中自由氨的挥发损失。用原沼液、浓缩沼液及稀相的富 CO₂ 溶液育种时, 大白菜种子的发芽指数 (GI) 均大于 0.8, 表现出较低的植物生理毒性, 说明减压浓缩可降低消纳沼液所需的农田面积。试验中也对不同类型 CO₂ 吸收强化添加剂的性能进行了比较。在相同的 CO₂ 吸收强化性能要求下, 钠盐添加剂组富 CO₂ 沼液的植物生理毒性低于氨水添加剂组, 其主要原因在于添加氨水导致了沼液氨氮含量的大幅增加。

关键词: 沼液; 减压浓缩; CO₂ 吸收; 植物生理毒性

中图分类号: S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)02-0200-08

Effect of Vacuum Concentration on CO₂ Absorption Performance and Phytotoxicity of Biogas Slurry

He Qingyao Wang Wenchao Cai Kai Yan Shuiping Zhang Yanlin

(College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Raw biogas slurry (RBS) was concentrated to obtain the concentrated biogas slurry (CBS) and the diluted phase (DP) condensed by the gas phase under the conditions of 50℃ and 2 kPa in vacuum concentration device. CO₂ absorption performances of RBS, CBS and DP were investigated, and the germination index (GI) values of Chinese cabbage seeds germinated by these solutions after CO₂ absorption were evaluated as well. Results showed that when the concentration degree of RBS was about 4, the pH value of CBS was increased from 7.87 to 8.73, and its saturated CO₂ loading was increased by about 26.70%. Additionally, the removal efficiency of ammonium nitrogen was up to 86.41% due to the conversion of ammonium nitrogen into free ammonia and then extracted from biogas slurry by vacuum operation. Most of the free ammonia was condensed and collected into the DP. Therefore, DP's pH value and CO₂ loading were up to 10.05 and 0.075 mol/L, respectively. However, the net CO₂ absorption capacity contributed by CBS and DP was 21.3% lower than that of RBS due to the volatile loss of ammonia during concentration. Results from the germination of Chinese cabbage seeds by the CO₂-rich solutions of RBS, CBS and DP showed that all the GI values were higher than 0.8, implying their low phytotoxicities. The result implied that concentrating RBS may result in the decrease of the cropland area required to dispose the biogas slurry. Moreover, CO₂ absorption enhancement by adding different additives was investigated and compared as well. Aiming at the same saturated CO₂ loading value, adding sodium salts into biogas slurry was superior to adding ammonia additives in terms of low phytotoxicity,

收稿日期: 2015-07-08 修回日期: 2015-08-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51376078)和中央高校基本科研业务费专项(2015PY077)

作者简介: 贺清尧(1990—),男,博士生,主要从事沼气高质化利用研究, E-mail: qingyao_he@webmail.hzau.edu.cn

通信作者: 晏水平(1980—),男,副教授,博士,主要从事沼气高质化利用及气体 CO₂ 分离研究, E-mail: yanshp@mail.hzau.edu.cn

which may be attributed to the great increase of ammonium nitrogen concentration in the latter solutions.

Key words: biogas slurry; vacuum concentration; CO₂ absorption; phytotoxicity

引言

有机废弃物采用湿式厌氧发酵,除产生沼气和沼渣外,还产生大量沼液^[1-2]。在沼液还田处理模式中,由于沼液消纳所需要的田地面积过大而难以得到保证,再加上雨季及非用肥季节等因素影响,导致沼液得不到完全处理,极易造成沼液的直接排放而导致二次污染^[2-3]。显然,对沼液应进行减量化处理。同时,沼液呈弱碱性(pH 值为 7.2~8.5),具有较好的化学缓冲性能,且富含生物活性物质,能促进植物生长^[4-5]。理论上,CO₂ 可以被沼液吸收,进而通过沼液浇灌植物被固定在植物和土壤中^[6-7],但沼液干物质浓度低^[8-9],吸收 CO₂ 的有效成分含量低,导致其对 CO₂ 的吸收性能有限^[7]。因此,对沼液进行浓缩,既可以通过将水从沼液中分离而实现沼液的减量化要求,理论上还可以实现对沼液中植物生长促进成分和 CO₂ 反应有益组分的富集,从而提高沼液肥效和 CO₂ 吸收性能。但是,现有研究表明沼液中含有的氨氮和植物生长激素等在一定浓度范围内能促进植物生长的作用,而浓度较大时则抑制植物生长甚至毒害植株^[10-11]。因此,有必要研究浓缩对沼液 CO₂ 吸收性能和其对植物生理毒性的影响。

在众多沼液浓缩技术中,减压浓缩具有操作简单、对环境条件要求低、可利用太阳能等低品位能源、能够忍耐较高的悬浮物及达到较高浓缩倍数等优点^[12-13]。同时沼液的减压浓缩有利于保存大量营养物质和降低沼液体积,方便农业利用^[13-14]。但

沼液减压浓缩过程中,由于自由氨挥发而导致沼液中氨氮含量下降,造成氮损失,从而可能会影响沼液的农业生态利用特性。但沼液通过吸收 CO₂ 形成碳酸氢盐,可能又会促进植物生长^[6-7]。因此,沼液减压浓缩后,其氨氮变化、CO₂ 吸收特性和植物生理毒性变化等值得研究。本文采用减压浓缩方式对沼液进行浓缩,研究沼液浓缩过程中氨氮变化规律,及浓缩对沼液 CO₂ 吸收性能和富 CO₂ 沼液植物生理毒性的影响。

1 材料与方 法

试验用沼液取自湖北省应城市东马坊曹大村大型沼气集中供气工程,该工程以猪粪为主要原料,配合添加少量的牛粪及生活污水,在 35℃ 下中温发酵。沼液取回后在常温(15±5)℃ 下密封保存至不再产气后,将沼液在离心机(TSZ5-WS 型低速多管架自动平衡离心机,湖南湘仪离心机仪器有限公司)中以 4 000 r/min 离心 20 min,然后取上清液进行试验和测试。离心后沼液 pH 值用 pH 计(METTLER FE20 型)测试,电导率用 DDS-307A 型电导率仪测试(上海仪电科学仪器股份有限公司),浊度由 WZT-1 型光电浊度仪(上海劲佳科学仪器有限公司)测试,化学需氧量(COD)采用 CM-03 型便携式 COD 水质测定仪(北京双晖京承电子产品有限公司)测试,沼液氨氮含量采用 FIAstar 5000 型流动注射分析仪(瑞士安捷伦科技有限公司)测试,总固体(TS)质量浓度采用重量分析法测试。每个指标至少测量 3 次,离心后沼液的相关参数如表 1 所示。

表 1 离心后沼液水质测定结果(15℃)

Tab. 1 Water quality of centrifuged biogas slurry

参数	pH 值	电导率/ (mS·cm ⁻¹)	浊度/ NTU	化学需氧量/ (mg·L ⁻¹)	氨氮质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	总固体(TS)质量 浓度/(mg·L ⁻¹)
平均值	7.87	10.61	467.50	2 091.00	954.94	4 387.00
标准差	0.21	0.32	4.77	22.49	11.28	54.37

沼液浓缩试验流程如图 1 所示。在旋转蒸发器(RE-52AA 型,上海亚荣生化仪器厂)的旋转蒸发器中加入沼液 300 mL,旋转蒸发器的水浴锅水温保持在 50℃,旋转蒸发器转速调成中速,循环水式真空泵(SHZ-DIII 型,巩义市予华仪器有限责任公司)与旋转蒸发器连接,使其正常运行后旋转蒸发器的旋转蒸发器及冷凝管中的压力为 2 kPa,减压条件下蒸发出的气相部分在冷凝管中冷凝,冷凝管内

通入由低温冷却液循环泵(DL5B-5/25 型,巩义市予华仪器有限责任公司)制备的-5℃ 冷却液。

浓缩过程中,蒸发出的气相部分冷却后得到的液体称为沼液稀相,其储存于球形烧瓶中,而旋转蒸发器中剩余溶液称为沼液浓缩相。通过计算沼液浓缩前与沼液浓缩相的体积比,即可确定沼液的浓缩倍数。

沼液中通常存在的挥发性物质有:水、氨、CO₂、

挥发性酸等^[15]。水和 CO₂在沼液中存在如式(1)~(3)所示的平衡关系。沼液中氮素主要以氨氮形式存在,且一般以自由氨(NH₃)和离子态铵(NH₄⁺)形式存在,其在水中的平衡关系如式(4)所示。当溶液中同时存在氨氮和 CO₂时,化学平衡变得更加复杂,同时存在反应式^[16]

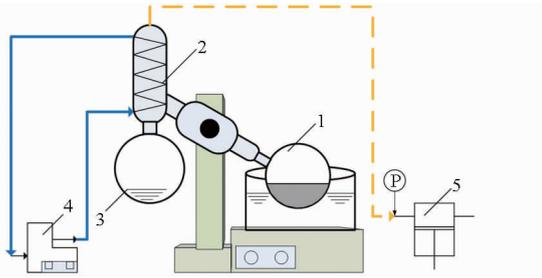
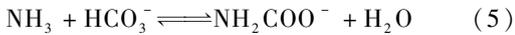
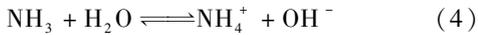
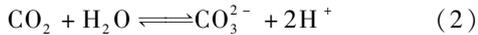


图1 减压浓缩试验流程

Fig. 1 Flow chart of vacuum concentration of biogas slurry

1. 旋转蒸发瓶
2. 冷凝管
3. 球形烧瓶
4. 低温冷却液循环泵
5. 循环水式真空泵

沼液中含有大量的氨氮^[4,14](因原料及发酵条件不同差异较大),是沼液在减压条件下除水之外最多的挥发性物质。减压下,氨氮常以氨气形式挥发损失,沼液中自由氨(NH₃)的浓度与总氨氮浓度、温度、pH值等相关,并遵循平衡式^[17-18]

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} = \frac{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]}{1 + 10^{pK_a - \text{pH}}} \quad (6)$$

$$\text{其中 } pK_a = 4 \times 10^{-9} T^3 + 9 \times 10^{-5} T^2 - 0.0356T + 10.072 \quad (7)$$

式中 [NH₃]——溶液中自由氨浓度, mol/L

[NH₃ + NH₄⁺]——溶液中总氨氮浓度, mol/L

[H⁺]——溶液中 H⁺ 的浓度, mol/L

K_a——氨的酸电离常数

pK_a——解离常数 T——溶液温度

因此,增加溶液温度和 pH 值均有利于增加自由氨浓度。

减压下,降低气相侧水蒸气和氨气分压,有利于水和氨分子从沼液中逃逸,从而使沼液得到浓缩。本文通过旋转蒸发浓缩沼液,仅为试验沼液减压浓缩前后相关性能变化,实际可通过减压膜浓缩等工艺实现^[19]。

沼液、浓缩沼液及稀相的 CO₂吸收试验流程如图 2 所示。

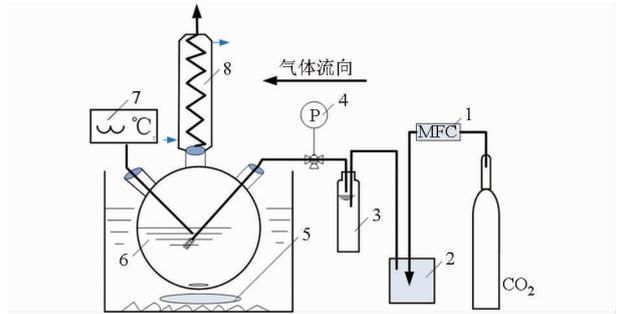


图2 沼液吸收 CO₂ 试验流程

Fig. 2 Experimental setup of CO₂ absorption by using biogas slurry

1. 质量流量控制器
2. 气体缓冲瓶
3. 水洗瓶
4. 膜盒压力表
5. 集热式恒温磁力搅拌器
6. 500 mL 三口烧瓶
7. 温度计
8. 蛇形冷凝管

三口烧瓶中加入 200 mL 吸收液,调节集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司)至设定温度,待温度稳定后,开启质量流量控制器 MFC(D07 系列,北京七星华创电子股份有限公司),调节读数为 0.6 L/min,CO₂ 气体经质量流量控制器进入缓冲瓶,再进入水洗瓶,水饱和后的 CO₂ 气体进入三口烧瓶中进行 CO₂ 吸收。未反应气体通过水冷凝管冷却后放空,冷凝水则回流至三口烧瓶内。开始吸收 CO₂ 后的 0、10、20、30 min 分别取样 5 mL 分析 CO₂ 负荷,并同时加入 5 mL 未吸收 CO₂ 的沼液,以保证吸收液总量一致。CO₂ 负荷测试及计算方法可参照文献[20]。

沼液及富 CO₂ 沼液的植物生理毒性可用白菜种子的发芽指数进行评价。种子发芽试验中,取 0.5 mL 沼液或富 CO₂ 沼液用蒸馏水稀释至 5.0 mL 制备成培养液,并按标准方法进行大白菜种子发芽试验,试验方法及种子发芽指数计算方法参照文献[7]。每组种子发芽试验选取 20 颗白菜种子且设置 3 组重复。

同时,还研究了在相同 CO₂ 吸收强化要求下,氢氧化钠和氨水 2 种 CO₂ 吸收强化添加剂对沼液植物生理毒性的影响,考虑了 CO₂ 吸收中不同产物的影响。试验中,当沼液吸收 CO₂ 达到饱和后,向沼液富液中分别添加 NH₄HCO₃、(NH₄)₂CO₃、NaHCO₃ 和 Na₂CO₃,使沼液富液中添加剂的浓度均为 0.1 mol/L,模拟氢氧化钠和氨水加入沼液后吸收 CO₂ 所形成产物的极端情况。

2 结果与分析

2.1 浓缩后沼液的理化特性

沼液减压浓缩前后的 pH 值变化如图 3 所示。沼液浓缩到 4 倍的过程中,pH 值由初始的 7.94 增加到 8.73,而沼液稀相的 pH 值一直稳定在 10.05

左右。浓缩沼液 pH 值升高的可能原因是: ① 沼液中原有的可挥发酸、CO₂ 等在减压旋转过程中挥发损失, 降低了溶液中氢离子浓度。② 沼液中原有的碱性物质(如碱性氨基酸或氨基酸盐等)得到富集, 提高了氢氧根离子浓度^[7]。由式(5)可知, 稀相 pH 值较高的原因可归因于冷凝回收的自由氨溶于水而形成氨水溶液^[19]。显然, 浓缩沼液 pH 值升高有利于 CO₂ 吸收。

从图 3 可知, 浓缩沼液的电导率高于原沼液。但值得注意的是, 当浓缩倍数为 3 时(简称 3 倍沼液), 浓缩沼液的电导率最高(12.56 mS/cm), 而当浓缩倍数增加到 4 时, 沼液电导率下降。其可能原因是由于沼液中可挥发性物质的浓度降低和 4 倍沼液中有有机物浓度较大, 阻碍了部分弱电质的电离^[18]。

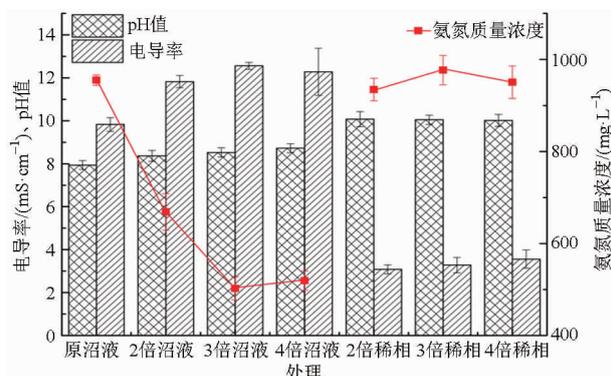


图 3 沼液浓缩相及稀相的 pH 值、电导率与氨氮含量

Fig. 3 pH, electrical conductivity (EC) values and ammonium nitrogen concentration of concentrated and diluted biogas slurries

图 3 还反映出, 随着沼液浓缩倍数的增加, 浓缩沼液的氨氮质量浓度大幅下降。当浓缩倍数为 4 时, 氨氮质量浓度由原沼液的 954.94 mg/L 下降到 519.40 mg/L, 其中原沼液在浓缩至 3 倍过程中氨氮浓度几乎呈直线下降, 但在浓缩到 4 倍时浓度略比 3 倍沼液高, 这可能由试验误差引起。氨氮质量浓度变化规律说明在减压浓缩过程中, 氨氮损失主要发生在浓缩程度为 3 倍之前。原沼液浓缩 2、3、4 倍所获得的稀相(简称 2、3、4 倍稀相)氨氮质量浓度基本维持在 950 mg/L 左右。

随着沼液浓缩程度增加, 沼液中主要挥发相氨氮和水分的损失均较为明显, 如图 4 所示。以 1 L 原沼液计算, 沼液在浓缩至 4 倍时, 氨氮和水分的去除率分别达到了 86.41% 和 75.50%。并且氨氮在整个浓缩过程中的去除率均高于水分的去除率。沼液中水分的去除有利于增加固碳因子浓度, 减少沼液体积, 增加沼液肥效, 但在减压浓缩过程中氨氮的大量损失不利于沼液 CO₂ 吸收性能提升。由于氨气

在减压状态下并不能完全通过冷却的方式保存下来, 因此必然有部分氨氮损失, 这会造成环境污染和氮素浪费, 后期需要改变氨回收的方式, 如通过酸洗、微正压水洗等相关工艺使氨气回收利用^[19], 或调节减压浓缩过程中的相关参数使浓缩稀相中氨氮质量浓度增加, 再用稀相吸收 CO₂ 后进行农业利用。

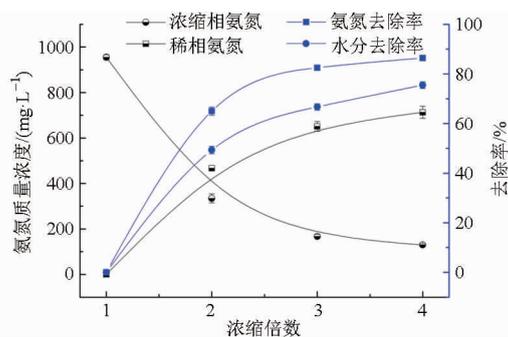


图 4 沼液浓缩后氨氮和水的去除率

Fig. 4 Ammonium nitrogen and water removal efficiencies in concentrated biogas slurry

2.2 沼液浓缩过程稀相的 CO₂ 吸收性能

35℃ 吸收条件下, 沼液浓缩中回收的稀相 CO₂ 吸收性能如图 5 所示。稀相的初始 CO₂ 负荷为 0.03 mol/L, 而蒸馏水在此状态下的饱和 CO₂ 负荷仅为 0.012 mol/L, 可知在减压浓缩过程中原沼液中部分 CO₂ 被再生而进入稀相中被重新吸收。

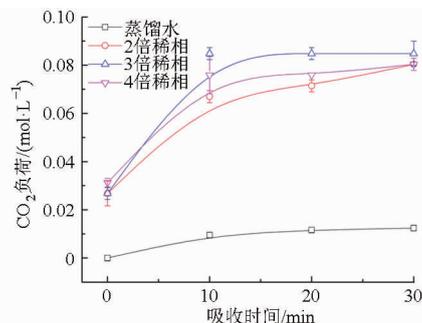


图 5 沼液稀相 CO₂ 吸收性能(35℃)

Fig. 5 CO₂ absorption performance of diluted biogas slurry (35°C)

所有稀相达到 CO₂ 吸收平衡的时间均为 15 min 左右。其中 2 倍稀相和 4 倍稀相的 CO₂ 平衡负荷低于 3 倍稀相的平衡负荷, 主要原因是 3 倍稀相的氨氮质量浓度最高(图 3), 为 976.98 mg/L。根据式(6)、(7)可知, 在相同的温度与 pH 值条件下, 氨氮质量浓度越高, 稀相中自由氨浓度越高, 越有利于 CO₂ 吸收。根据沼液稀相中氨氮质量浓度和其吸收 CO₂ 的饱和负荷可知, 沼液稀相吸收 CO₂ 的主要成分是氨水。显然, 稀相可以用于吸收 CO₂, 但需要浓缩过程中去除多余的水分, 使氨的质量浓度提高。这可以通过调节操作参数等方法来实

现^[16,18,21]。

2.3 沼液及浓缩沼液的 CO₂吸收性能

不同浓缩程度下沼液的 CO₂吸收性能如图 6 所示。CO₂吸收过程中,沼液 CO₂负荷基本均随吸收时间的增加而增加,且在 30 min 时基本达到吸收饱和。但反应温度对沼液 CO₂吸收性能的影响却不尽相同。如从最终 CO₂负荷和达到平衡所需时间来考虑,原沼液、浓缩 2 倍和 3 倍后的沼液的较优 CO₂吸

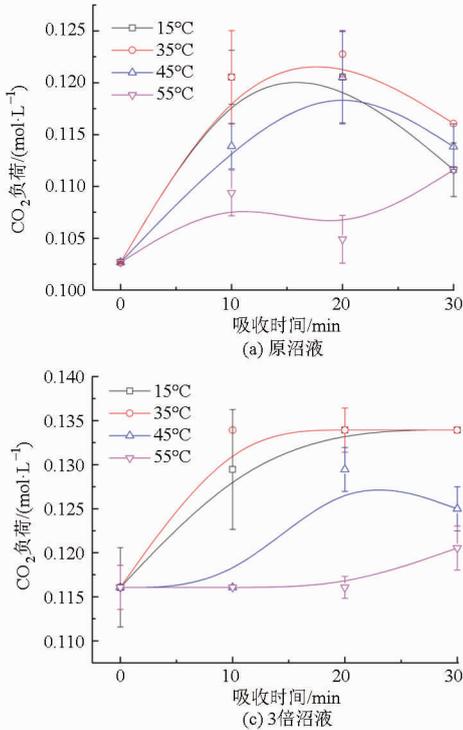


图 6 浓缩程度对沼液 CO₂吸收性能的影响

Fig. 6 Effect of concentration degree on CO₂ absorption performance of biogas slurry

2.4 浓缩沼液体系氨氮含量及 CO₂负荷

随着浓缩程度增加,总体氨氮损失量增加并在浓缩到 4 倍时损失趋于平缓,如图 7 所示。按 1 L 沼液计算,氨氮总量由浓缩前的 0.07 mol 下降到浓缩到 4 倍时的 0.06 mol。全部氨氮转化成可吸收 CO₂的自由氨(NH₃)后,理论上使沼液中 CO₂含量为 0.06 mol,明显低于 CO₂实际含量(0.09 mol)。因此,沼液中除氨氮外,还有其他成分吸收 CO₂,有可能是氨基酸盐或沼液自身的吸附作用^[7]。

沼液浓缩到 4 倍后,浓缩沼液最终 CO₂负荷增加了 26.70%,但浓缩相及稀相总体 CO₂饱和含量下降,每升沼液的饱和 CO₂含量由浓缩前的 0.12 mol 下降到 0.09 mol。整体上,CO₂总量下降量要明显高于氨氮损失量,由此可以推测,浓缩过程中除了氨氮损失外还有其他原因造成了 CO₂容量降低,有可能是沼液浓度增大导致沼液吸收 CO₂过程中传质降低,进而降低 CO₂吸收容量,也可能是氨氮可和沼液中某种成分对吸收 CO₂有协同作用,这有待进一步

收反应温度分别为 35、15、35℃,而浓缩 4 倍后沼液的较优反应温度则为 55℃。4 倍沼液的较优反应温度更高的主要原因可能是其粘度最大,高的反应温度有利于降低沼液粘度,增强 CO₂吸收传质。图 6 还显示,沼液浓缩倍数越高,其最终 CO₂负荷越大。因此,单从增加沼液吸收 CO₂容量和吸收速率考虑,沼液应该浓缩到较高的倍数,并且在稍高的温度(如 55℃)下吸收 CO₂^[22]。

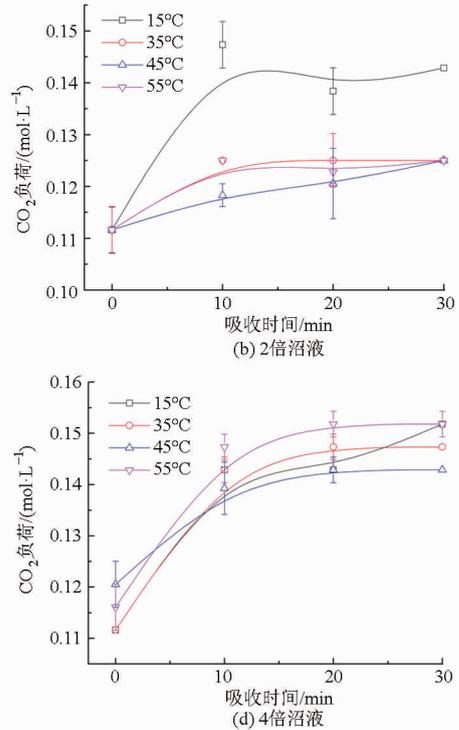


图 7 减压浓缩对沼液氨氮及 CO₂含量的影响

Fig. 7 Effects of vacuum concentration on ammonium nitrogen concentration and CO₂ loading capacity

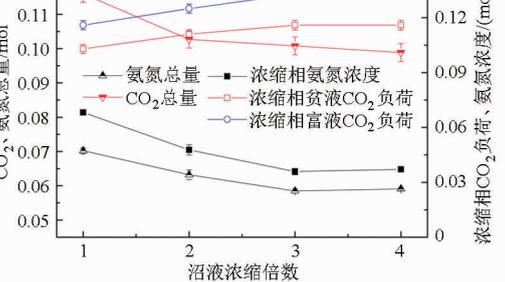


图 7 减压浓缩对沼液氨氮及 CO₂含量的影响

Fig. 7 Effects of vacuum concentration on ammonium nitrogen concentration and CO₂ loading capacity

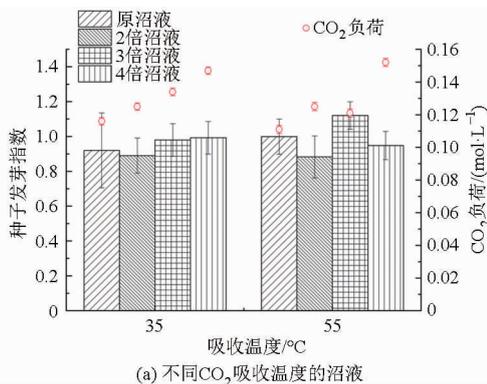
of biogas slurry

研究。

2.5 富 CO₂浓缩沼液及稀相对植物生理毒性的影响

以大白菜种子发芽指数来评价富 CO₂浓缩沼液及稀相对植物的生理毒性。种子发芽指数小于 0.6 时,表明溶液对植物的生理毒性较高,而发芽指数大

于 0.8 则表明溶液可促进植物生长^[7], 试验结果如图 8a 所示。分别选取不同浓缩倍数的沼液在 35℃ 和 55℃ 下吸收 CO₂ 至饱和而获得的富 CO₂ 沼液进行种子发芽试验。结果表明, 所有种子发芽指数均在 0.8 以上, 部分甚至超过 1, 说明浓缩后的沼液吸收 CO₂ 后依然具备促进植物生长的作用, 也意味着在合适的种子发芽指数要求下(如 0.8), 理论上可进一步提高沼液浓缩程度, 从而减少消纳沼液所需的



农田面积。值得注意的是, 35℃ 下, 随着 CO₂ 负荷增加, 浓缩沼液的种子发芽指数大致呈上升趋势, 这说明 CO₂ 吸收后形成的碳酸氢根离子对植物生长可能有利, 同时加上其他有益成分的富集, 可弥补浓缩过程中沼液氨氮大量损失对植物生长带来的负面影响。前期研究结果表明, CO₂ 吸收反应温度对植物生理毒性有影响, 其中 35℃ 条件下吸收饱和后沼液的种子发芽指数比 55℃ 条件下低, 和本次研究结果一致^[7]。

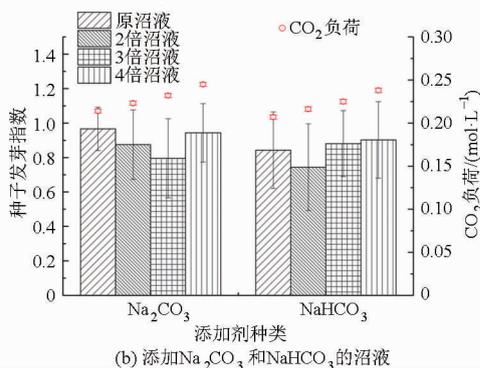


图 8 不同培养液对种子发芽指数的影响

Fig. 8 Effects of different culture solutions on germination index of Chinese cabbage seeds

为探索富 CO₂ 沼液影响植物生理毒性的主要因素, 分别向不同浓缩程度沼液的富 CO₂ 溶液中加入相同浓度的 NH₄HCO₃、(NH₄)₂CO₃、NaHCO₃ 和 Na₂CO₃, 结果如图 8b 和图 9 所示。图 8b 中, 不同浓缩倍数的沼液富液添加相同浓度的 Na₂CO₃ 或 NaHCO₃ 后, 白菜种子的发芽指数均大于 0.8, 说明增加沼液中 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 均未造成沼液植物生理毒性的增加。因此可认为, 在试验的 CO₂ 负荷范围内(0.21 ~ 0.26 mol/L), 沼液富液对植物的生理毒性较低。

定的生理毒性。添加 (NH₄)₂CO₃ 沼液组的白菜种子发芽指数均小于 0.4, 说明其对植物有较高的生理毒性。

由此可知, 在相同的 CO₂ 负荷条件下(0.21 ~ 0.26 mol/L), 添加钠盐组的沼液及浓缩沼液的种子发芽指数均高于添加铵盐组。这说明以植物生理毒性为衡量指标时, 外加钠盐添加剂强化沼液 CO₂ 吸收的效果要优于氨水类添加剂。其主要原因在于: ① 在达到相同的 CO₂ 负荷条件下, 钠盐添加剂向沼液内引入了有益于植物生长的 Na⁺。② 铵盐组添加剂的引入导致沼液的氨氮质量浓度大幅上升, 如图 9 所示。如添加 NH₄HCO₃ 后, 沼液氨氮质量浓度范围为 1 795.75 ~ 2 184.32 mg/L。此时, 种子发芽指数为 0.4 ~ 0.8。而添加 (NH₄)₂CO₃ 后, 沼液的氨氮质量浓度为 3 244.95 ~ 3 748.68 mg/L。此时, 种子发芽指数小于 0.4。图 9 还显示, 未来添加氨水来强化沼液 CO₂ 吸收性能时, 应控制反应条件来生成 NH₄HCO₃, 以便于获得更低的植物生理毒性。

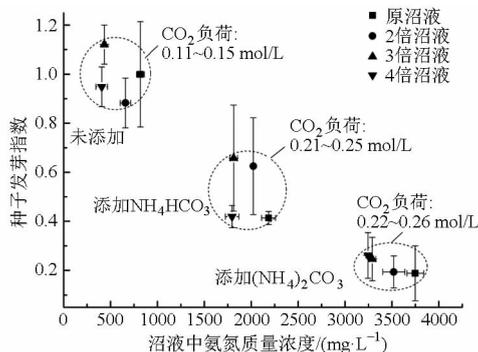


图 9 沼液中氨氮质量浓度对种子发芽指数的影响

Fig. 9 Effect of ammonium nitrogen concentration of biogas slurry on germination index

然而, 添加相同浓度的 NH₄HCO₃ 和 (NH₄)₂CO₃ 后, 白菜种子发芽指数发生了较大变化, 如图 9 所示。添加 NH₄HCO₃ 组中原沼液和浓缩 4 倍后的沼液组的白菜种子发芽指数均低于 0.6, 表现出较强的植物生理毒性。而浓缩 2 倍和 3 倍沼液组的白菜种子发芽指数均在 0.6 ~ 0.8 之间, 说明对植物有一

值得注意的, 减压浓缩过程中沼液的氨氮转移到浓缩稀相中, 稀相并不能达标排放, 需要通过相关技术回收并富集其氨氮, 如调节减压浓缩过程中的相关操作参数^[19]。回收的氮素适时施用于农田中, 可避免氮的损失和滥用。

3 结论

(1) 沼液减压浓缩到 4 倍后, 氨氮去除率为

86.41%,水分去除率为75.50%,pH值从7.94升高到8.73,单位体积沼液CO₂饱和负荷提高了26.70%。沼液的减压浓缩有利于沼液的减量化处理,有效地保留了营养成分。但是氨氮的损失不利于保留沼液肥效物质和增加沼液CO₂携带量,采用沼液减压浓缩时需要考虑氨氮回收再利用等问题。

(2)浓缩后的沼液具有一定的CO₂吸收性能,且富CO₂浓缩沼液对植物的生理毒性较低。因此,减压浓缩沼液可有效降低消纳沼液的农田面积。

(3)对于浓缩程度较高的沼液,应采用较高的CO₂吸收温度以降低沼液高粘度的影响。沼液中参与CO₂吸收的主要成分为自由氨,此外还有其他吸收CO₂的成分,需要进一步探索。

(4)以富CO₂沼液的植物生理毒性为衡量指标时,相同的CO₂负荷条件下,钠盐组添加剂对CO₂的吸收强化性能要优于氨水组,其主要原因在于氨水组添加剂导致了沼液氨氮含量的大幅增加。

参 考 文 献

- 梁康强, 阎中, 魏泉源, 等. 沼气工程沼液高值的利用研究[J]. 中国农学通报, 2012, 28(32): 198-203.
Liang Kangqiang, Yan Zhong, Wei Quanyuan, et al. Research of the high value use of biogas slurry from biogas projects[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28(32): 198-203. (in Chinese)
- 陈超, 阮志勇, 吴进, 等. 规模化沼气工程沼液综合处理与利用的研究进展[J]. 中国沼气, 2013, 31(1): 25-28.
Chen Chao, Ruan Zhiyong, Wu Jin, et al. Research progress on the comprehensive disposal and utilization of biogas slurry from large scale biogas engineering[J]. China Biogas, 2013, 31(1): 25-28. (in Chinese)
- 李伟, 吴树彪, Hamidou Bah, 等. 沼气工程高效稳定运行技术现状及展望[J]. 农业机械学报, 2015, 46(7): 187-196.
Li Wei, Wu Shubiao, Hamidou Bah, et al. Status analysis and development prospect of biogas engineering technology [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(7): 187-196. (in Chinese)
- 靳红梅, 常志州, 叶小梅, 等. 江苏省大型沼气工程沼液理化特性分析[J]. 农业工程学报, 2011, 27(1): 291-296.
Jin Hongmei, Chang Zhizhou, Ye Xiaomei, et al. Physical and chemical characteristics of anaerobically digested slurry from large-scale biogas project in Jiangsu Province[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(1): 291-296. (in Chinese)
- 沈其林, 单胜道, 周健驹, 等. 猪粪发酵沼液成分测定与分析[J]. 中国沼气, 2014, 32(3): 83-86.
Shen Qilin, Shan Shengdao, Zhou Jianju, et al. Determination and analysis of compositions in biogas slurry produced by swine manure digestion[J]. China Biogas, 2014, 32(3): 83-86. (in Chinese)
- 晏水平, 陈竞翱, 艾平, 等. 低成本CO₂化学吸收法分离技术的研究进展[J]. 现代化工, 2012, 32(10): 25-28.
Yan Shuiping, Chen Jing'ao, Ai Ping, et al. Progress in chemical absorption technology for low-cost CO₂ removal[J]. Modern Chemical Industry, 2012, 32(10): 25-28. (in Chinese)
- Yan S P, Zhang L Q, Ai P, et al. CO₂ absorption by using a low-cost solvent: biogas slurry produced by anaerobic digestion of biomass[J]. Energy Procedia, 2013, 37: 2172-2179.
- 邓蓉. 畜禽养殖场沼液的负压浓缩与纳滤膜浓缩研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
Deng Rong. Vacuum concentration and nanofiltration concentration of livestock biogas slurry [D]. Chongqing: Southwest University, 2014. (in Chinese)
- 宋成芳, 单胜道, 张妙仙, 等. 畜禽养殖废弃物沼液的浓缩及其成分[J]. 农业工程学报, 2011, 27(12): 256-259.
Song Chengfang, Shan Shengdao, Zhang Miaoxian, et al. Concentration and determination of composition of biogas slurry[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(12): 256-259. (in Chinese)
- 隋倩雯. 氨吹脱与膜生物反应器组合工艺处理猪场厌氧消化液研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
Sui Qianwen. Combined of ammonia stripping and membrane bioreactor processes for anaerobically digested swine wastewater treatment[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2014. (in Chinese)
- 郑杨清, 郁强强, 王海涛, 等. 沼渣制备生物炭吸附沼液中氨氮[J]. 化工学报, 2014, 65(5): 1856-1861.
Zheng Yangqing, Yu Qiangqiang, Wang Haitao, et al. Preparation of biochars from biogas residue and adsorption of ammonia-nitrogen in biogas slurry[J]. CIESC Journal, 2014, 65(5): 1856-1861. (in Chinese)
- 宋成芳, 单胜道, 张妙仙, 等. 畜禽养殖废弃物沼液的膜过滤浓缩试验研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(3): 84-86.
Song Chengfang, Shan Shengdao, Zhang Miaoxian, et al. Study on concentration of biogas slurry from livestock and poultry wastes using membrane technology [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(3): 84-86. (in Chinese)
- 白晓凤, 李子富, 尹福斌, 等. 蒸发法处理厌氧发酵沼液试验研究[J]. 农业机械学报, 2015, 46(5): 164-170.
Bai Xiaofeng, Li Zifu, Yin Fubin, et al. Evaporation treatment on biogas slurry from anaerobic fermentation[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(5): 164-170. (in Chinese)
- 张全国, 杨群发, 李随亮, 等. 猪粪沼液中氨态氮含量的影响因素实验研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(6): 114-117.
Zhang Quanguo, Yang Qunfa, Li Suiliang, et al. Influence of fermentation conditions on the content of ammonia nitrogen in anaerobic fermentation slurry[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(6): 114-117. (in Chinese)
- Bonmatí A, Flotats X. Pig slurry concentration by vacuum evaporation: influence of previous mesophilic anaerobic digestion

- process[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2003, 53(1): 21–32.
- 16 Fang M X, Ma Q H, Wang Z, et al. A novel method to recover ammonia loss in ammonia-based CO₂ capture system: ammonia regeneration by vacuum membrane distillation[J]. Greenhouse Gases Science and Technology, 2015, 5(4): 487–498.
- 17 Bonmatí A, Flotats X. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterization and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion[J]. Waste Management, 2003, 23(3): 261–272.
- 18 Gustin S, Mariñsek-Logar R. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2011, 89(1): 61–66.
- 19 EL-Bourawi M S, Khayet M, Ma R, et al. Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 301(1–2): 200–209.
- 20 晏水平, 陈竞翔, 贺清尧, 等. 氨基酸盐吸收剂的沼气 CO₂吸收特性[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2012, 40(增刊2): 127–133.
Yan Shuiping, Chen Jing'ao, He Qingyao, et al. Performance of CO₂ absorption by using novel amino acid salts[J]. Journal of Tongji University: Natural Science Edition, 2012, 40(Supp. 2): 127–133. (in Chinese)
- 21 Lei X H, Sugiura N, Feng C P, et al. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(3): 391–397.
- 22 晏水平, 贺清尧, 蔡凯, 等. 有机胺基氨基酸盐吸收剂的沼气 CO₂分离特性[J]. 农业机械学报, 2014, 45(6): 199–205.
Yan Shuiping, He Qingyao, Cai Kai, et al. Performance of CO₂ removal from biogas by using amine-based amino acid salts[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(6): 199–205. (in Chinese)
-

(上接第 192 页)

- 28 张世杰, 焦菊英, 李林育, 等. 黄河河龙区间河流泥沙对相关重大事件与政策的响应 [J]. 地理科学, 2009, 29(6): 905–910.
Zhang Shijie, Jiao Juying, Li Linyu, et al. Response of sediment to correlative significant events and policies of Hekou–Longmen Region in the Yellow River [J]. Scientia Geographica Sinica, 2009, 29(6): 905–910. (in Chinese)
- 29 秦伟, 朱清科, 刘广全, 等. 北洛河上游生态建设的水沙调控效应 [J]. 水利学报, 2010, 41(11): 1325–1332.
Qin Wei, Zhu Qingke, Liu Guangquan, et al. Regulation effects of ecological conservation on runoff and sediment in the upper reaches of the Beiluo River [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2010, 41(11): 1325–1332. (in Chinese)
- 30 Klein Tank M G, Wijngaard J B, Van Engelen A. Climate of Europe: assessment of observed daily temperature and precipitation extremes [R]. De Bilt: KNMI, 2002.
- 31 Wischmeier W H, Smith D D. Rainfall energy and its relationship to soil loss [J]. Transactions of American Geophysical Union, 1958, 39(3): 285–291.
- 32 Richardson C W. Estimation of erosion index from daily rainfall amount [J]. Transactions of the American Society of Agricultural Engineering, 1983, 26(1): 153–157.
- 33 卜兆宏, 董勤瑞, 周伏建, 等. 降雨侵蚀力因子算法的初步研究 [J]. 土壤学报, 1992, 29(4): 408–417.
Bu Zhaohong, Dong Qinrui, Zhou Fujian, et al. A preliminary study of rainfall erosivity algorithm [J]. Acta Pedologica Sinica, 1992, 29(4): 408–417. (in Chinese)
- 34 Lo A, EI-Swaify S A, Dangler E W, et al. Effectiveness of EI_{30} as an erosivity index in Hawaii soil erosion and conservation [M]. Ankeny: Soil Conservation Society of America, 1985: 384–392.
- 35 刘春利, 杨勤科, 谢红霞. 延河流域降雨侵蚀力时空分布特征[J]. 环境科学, 2010, 31(4): 850–857.
Liu Chunli, Yang Qinke, Xie Hongxia. Spatial and temporal distributions of rainfall erosivity in the Yanhe River Basin [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2010, 31(4): 850–857. (in Chinese)
- 36 Mann H B. Nonparametric tests against trend [J]. Econometrica, 1945, 13(3): 245–259.
- 37 Kendall M G, Gibbons J D. Rank correlation methods [M]. London: Oxford University Press, 1990.