

牛沼液净化及利用

刘克锋 高程达 韩敏 冯成洪 著

PURIFICATION AND UTILIZATION OF BIOGAS SLURRY

牛沼液净化及利用

刘克锋 高程达 韩 敏 冯成洪 著

内容简介

本书针对沼液存在二次污染风险、处理沼液投资运行成本高的现状,探索出混凝—磷酸铵镁沉淀(MAP)—水溶肥料应用的牛沼液复合处理技术,将农业污染物净化处理与资源利用相结合,保护生态环境,实现农业废弃物循环利用。

本书为沼液资源化利用最新研究成果,适合于从事环境保护、种植业、养殖业、清洁能源、农业资源、循环农业等专业的科研人员及学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

牛沼液净化及利用 / 刘克锋, 高程达, 韩敏,
冯成洪著. —北京: 气象出版社, 2016. 11

ISBN 978-7-5029-6445-0

I. ①牛… II. ①刘… ②高… ③韩… III. ①有机肥料—液体肥料—净化 ②有机肥料—液体肥料—研制 IV. ①S141

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 252469 号

牛沼液净化及利用

Niuzhaoye Jinghua Ji Liyong

出版发行: 气象出版社

地 址: 北京市海淀区中关村南大街 46 号

总 编 室: 010-68407112

网 址: <http://www.qxcbs.cn>

责任编辑: 王元庆

封面设计: 易普锐

印 刷: 三河市百盛印装有限公司

开 本: 787 mm×1092 mm 1/32

字 数: 87 千字

版 次: 2016 年 11 月第 1 版

定 价: 22.00 元

邮政编码: 100081

发 行 部: 010-68406961

E-mail: qxcbs@cma.gov.cn

终 审: 邵俊年

责任技编: 赵相宁

印 张: 4

印 次: 2016 年 11 月第 1 次印刷

本书如存在文字不清、漏印以及缺页、倒页、脱页等, 请与本社发行部联系调换。

前 言

沼液源于沼气工程。在农业废弃物厌氧发酵过程中，产生沼气的同时也产生了沼液。沼液的安全处置和再利用，对于养殖业、种植业、沼气清洁能源、生态环境保护和农业可持续发展，都具有重要意义。

人类对沼气的认识和利用已有一段历史。17 世纪，比利时化学家、生物学家海尔蒙特（Jan Baptita Van Helmont, 1579—1644）发现腐烂的有机物质能够产生一种可燃性气体；1776 年，意大利物理学家伏特（Count Alessandro Volta, 1745—1827）推断，腐烂的有机物质和产生的可燃气体在数量上直接相关；1808 年，英国化学家戴维（Sir Humphry Davy, 1778—1829）断定，在牛粪厌氧发酵过程中产生的气体里含有沼气；1859 年，印度人在孟买一个麻风病病人隔离的岛上，建起了第一个沼气发酵池；1860 年，法国人穆拉将简易沉淀池改进成活气发生器（又称自动净化器），拉开了人类研究和利用沼气的序幕。我国利用沼气的历史可以追溯到 19 世纪末，当时曾出现过非常原始、简单的人工制取沼气技术。进入 20 世纪后，沼气技术才开始形成，并在经验的范围内逐渐完善，后来，沼气在农村广泛应用。

自 20 世纪 70 年代到 20 世纪末，人们几乎都知道沼气的副产品——沼液可以作为很好的肥料，直接施用到田地里。过去养殖场规模化程度低，多为个体养殖，自家厌氧

发酵利用沼气，沼液排放到自家的土地中，既有效利用了沼液的养分，又不会污染环境。21 世纪初，尤其近年来，大量土地出现流转，小农经济渐渐向农场主方向转变，规模化的种植业、规模化的养殖业相继出现，原来的“一户一沼气”变为“一村一沼气”“一场一沼气”，沼气工程变得规模化、集中化，随之而来的是规模化的沼液。

沼液是液体，具有流动性和易堵塞性，沼液量大、集中、运输困难，沼液的处置成为问题。沼液虽为厌氧发酵的产物，但是，它的生化需氧量（BOD）、化学需氧量（COD）、氨氮、总磷、悬浮物等仍然很高，不经处理直接排放，容易造成二次环境污染；沼液的成分复杂，对植物有害和有益成分并存，而沼液净化或浓缩处理工艺和技术难度比较大。因此，沼液的净化、无害化、资源化处理和综合利用上升为今后我国养殖业、农业环境污染综合治理和农业可持续发展的突出问题。

由于受其上游（畜禽粪便和秸秆）的影响，沼液中含有比较丰富的有机物、无机物、厌氧微生物等，从植物营养的角度考虑，沼液含有植物需要的氮、磷、钾等多种矿物质营养元素，以及更复杂的生物活性物质，当然也存在一些对环境有害的物质，如有害重金属、抗生素、激素等，需要经过无害化处理，方可安全利用。

强虹等著书将沼液直接运用到了种植业和养殖业；骆林平等的综述中采用沼液膜浓缩方法处理沼液，浓缩液的主要指标可达到比较理想的地步。但是，很少见将沼液混凝净化处理安全排放，也很少见将沼液制作成水溶肥料的报道。

本书将介绍牛沼液的混凝—磷酸铵镁沉淀 (MAP) 净化处理技术和将沼液制作成水溶肥料及其在一些花卉植物栽培的应用效果,也是作者近年来科研工作成果的结晶。通过这些技术,能够实现沼液的快速净化、达标排放,并且基于水溶肥料研制,能够实现沼液的无害化、资源化利用。

本书的出版,得到了“十二五”国家科技支撑计划重点项目“循环农业科技工程”(2012BAD14B00)、北京市教育委员会科研基地建设(PXM2013 _ 014207 _ 000049)、北京市教育委员会科技成果转化和产业化(PXM2013 _ 014207 _ 000078、PXM2014 _ 014207 _ 000080、PXM2016 _ 014207 _ 000011)项目的资助,气象出版社的方益民、王元庆等老师和领导也为之付出了辛勤的劳动,在此表示诚挚的谢意!

由于作者水平所限,疏漏、错误之处在所难免,敬请读者批评指正。作者 E-mail: gaochd@bua. edu. cn。

作者

2016 年 10 月 5 日

目 录

前 言

1 综 述	1
1.1 沼液及其成分和性质	1
1.2 沼液的污染风险和再利用问题	4
1.3 沼液净化处理的进展	7
1.4 沼液再利用的进展	15
2 研究内容和技术路线	18
2.1 研究内容	18
2.2 技术路线	19
3 牛沼液的混凝净化处理	20
3.1 材料和方法	20
3.2 结果与分析	25
3.3 讨论	38
3.4 小结	41
4 牛沼液中氨氮的 MAP 法深度处理	42
4.1 材料与方法	42
4.2 结果与分析	48

4.3	讨论	58
4.4	小结	60
5	水溶肥料的制备	62
5.1	材料和方法	62
5.2	结果与分析	65
5.3	讨论	69
5.4	小结	70
6	水溶肥料的园艺栽培施用性能及施用参数优化	72
6.1	材料和方法	73
6.2	结果与分析	75
6.3	讨论	99
6.4	小结	102
7	结论与展望	104
7.1	结论	104
7.2	展望	106
	参考文献	107

1 综 述

1.1 沼液及其成分和性质

1.1.1 概念

沼液的概念与生物能源——沼气的产生相关,尽管沼气在我国生产和应用已有三十多年,但是,在一些权威百科全书,如《中国大百科全书——总索引》《中国大百科全书——农业》及《中国大百科全书——环境科学》中均未见沼液的概念解释。

前人对沼液已有不同的定义,根据中文文献报道:杨怀^[1]将沼液定义为:沼液是作物秸秆和人畜粪便等有机物经过厌氧发酵形成的残余物,其生产可分三个阶段:液化、产酸和产甲烷,最终将有机物转化为甲烷和二氧化碳等气体,剩余的液态部分即为沼液。袁怡^[2]定义沼液为沼气发酵后的水系物质。王月霞^[3]定义的沼液是指有机物质在一定的环境条件下,通过微生物的分解代谢,形成甲烷和二氧化碳等混合性气体(沼气)以及有机残渣和液体,而这部分液体称为沼液。但大多数外文文献称其为 Anaerobically Digested Slurry,即厌氧消化液。

本研究将沼液定义为:人畜粪便或种植养殖废弃物在一定条件下经密封厌氧发酵产生甲烷和二氧化碳等气体后的残留液。其中“人畜粪便或种植废弃物”为原料,“在一定条件下”即为温度、酸碱度、微生物等,“密封”与“厌氧发酵”共

存,甲烷是沼气的主要目标成分, CO_2 为次要成分,由此产生残渣和残液,其中残渣为沼渣,残液为沼液。

1.1.2 来源、特点

伴随我国经济整体水平的提高,畜禽养殖业发展迅速,已成为我国农业发展不可或缺的产业之一,其中猪、羊饲养量均居世界第一位^[4],其他畜禽类规模化养殖不断发展^[5]。规模化养殖业的快速发展,使得每年生产的畜禽粪浆已达 30 亿 t ^[6],所造成的环境污染风险日益突出^[7]。

目前,我国规模化处理畜禽养殖场粪污一般采用厌氧发酵工艺较为普遍^[8]。厌氧发酵技术在畜禽养殖场粪污的生物能源开发沼气方面应用广泛,在实现养殖场粪污资源化的同时,有效地减少了养殖场粪污的一次污染^[9]。但是,在粪污厌氧发酵利用沼气的同时,产生了大量、集中的次生污染物——沼渣和沼液^[10],使得这一方法推广受到二次污染的限制。

沼渣经过好氧发酵,制成有机肥料回归土壤,可以得到利用;与沼渣不同,沼液的处理成为难题。其原因如下:首先,沼液是液体,流动性和易堵塞兼备,运输困难。其二,沼液量大、集中。以前养殖场规模化程度低,多为个体养殖,自家厌氧发酵利用沼气,沼液排放到自家的土地中,或者将养殖废弃物直接施用到田地里,既有效利用了沼液的养分,又不会污染环境。而近年来养殖业规模化程度不断提高和扩大,带来大量的沼液,远不能像过去一样直接作为肥料就地消纳。第三,沼液虽为厌氧发酵的产物,但其生化需氧量(BOD)、化学需氧量(COD)、氨氮、总磷、悬浮物等仍然较高,不经处理直接排放会造成二次污染。第四,沼液的成分复

杂,对植物有害和有益成分并存,使得沼液处理工艺和技术难度更大。因此,沼液的净化、资源化处理和综合利用将成为今后我国养殖业、农业环境污染综合治理和农业可持续发展的突出问题。

1.1.3 成分、性质

沼液属高浓度有机废水,一般的水质监测指标 COD 高达 1000~5000 mg/L、氨氮 600~1200 mg/L、全氮 1000~1800 mg/L、浊度 150~300 NTU、电导率 >6000 us/cm^[11]。例如张晓军等^[12]研究的经 UASB 工艺处理得到的养猪场沼液 COD 达 2316 mg/L,氨氮达 915 mg/L,全磷量为 135 mg/L;Ken Smith *et al*^[13]的研究也表明,厌氧发酵剩余液体中含有大量的氨氮以及磷等元素;陈亮等^[14]和陈志远等^[15]分别用 USB 和 CSTB 的工艺处理奶牛场沼液和鸡粪产生的沼液,奶牛场沼液处理后 COD 达 2928 mg/L,氨氮达 948 mg/L,全磷量达 375 mg/L(其中“UASB”指升流式厌氧污泥床;“USB”指厌氧反应器;“CSTB”指传统的完全混合反应器)。显然,经过上述发酵,各沼液都不能达到国家养殖业污染物排放标准(表 1-1)。

表 1-1 《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB18596—2001)^[16]

控制 项目	BOD ₅ (mg/L)	COD (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	TP (mg/L)	SS (mg/L)	粪大肠 菌群数 (个/mL)	蛔虫卵 (个/L)
标准值	150	400	80	8.0	200	10000	2.0

沼液含有一定量的对植物生长发育有益的营养元素,如钾(0.05%~1.40%)、磷(0.02%~0.07%)等大量元素和锌、钙、铜、锰、铁等中量和微量元素,这些元素是农作物生长

发育所必需的营养元素。此外,沼液含有比较丰富的有机酸、各种水解酶、B族维生素、氨基酸、动植物激素以及对病虫害有抑制作用的物质^[16,17]。

另外,沼液还含有一些对人体有害的重金属,如 Hg、Cd、Cr、As、Pb 等^[18]。钟攀等^[19]研究发现,除 Pb 外,养猪场沼液中的毒性重金属都存在不同程度的超标现象,并以 As 最严重,Cr、Hg、Cd 次之。武丽娟等^[20]测定了沼液中多种重金属含量,其中含量较高的为铜和锌,分别达到 2.18 mg/L 和 0.48 mg/L。这些重金属会导致人体急性或慢性中毒,部分可能引起人体肝脏、心脏、脾、肾、肺的损伤以及神经系统、代谢系统紊乱和疾病,如果未经有效处理而简单排放、外运、施用,极易造成环境持久性污染,直接危及环境安全和公众健康。

显然,根据上述沼液的成分、性质可知,直接排放沼液,达不到国家畜禽养殖业污染物排放标准,会严重污染环境及危害公众健康,沼液中的有益元素也会浪费掉。很多文献表明,若在土壤中施用沼液,土壤酶活性增强,有益于土壤肥力的提高,进而提升农作物的产量和品质^[21,22]。本着去除或降低沼液中有害物质,同时有效利用沼液中有益元素的原则,使沼液达到净化和资源化利用的标准,是本研究的核心内容。

1.2 沼液的污染风险和再利用问题

1.2.1 对环境安全和人体健康的风险

2005 年以后,我国畜禽养殖业发展迅速,规模化率快速提高,需要处理的养殖场粪污明显增加,因此,沼液的产生量

也相应增加,量大而集中的沼液使得就地消纳利用困难;如果远距离输送,则产生运费,增加成本,养殖场较难接受;如果就地随意排放,不能达到排放标准,则造成环境和水体二次污染^[23]。显然,沼液的出路仍是许多养殖场和沼气站点的后顾之忧^[23,24]。

沼液是由厌氧发酵而成的,厌氧发酵虽能使部分有机物分解转化,但是对于大多数的养殖场厌氧发酵液来说,沼液的 COD、BOD、氨氮、磷指标仍很高^[25],一些对人体有害的成分仍然保留其中,难以彻底降解,绝大多数既难以达到直接排放的要求,又无法全部作为肥料使用。经厌氧发酵后,C/N比例失调,可生化性差。研究表明,养殖废水的 COD 中,易降解的有机物约为 90%,难降解的有机物约为 10%^[26]。在厌氧发酵的过程中,易降解和慢降解的有机物逐步被降解,导致 COD 浓度降低,而其中的氮和磷不能与有机物同时降解,因此,造成沼液中碳、氮、磷的比例发生变化,具体的变化情况随着发酵方法、时间以及投加原料的不同而不同,但是经过发酵的残留液中 BOD_5/COD 明显降低,可低至 0.08^[27],很难满足生化处理的要求。

沼液中重金属、抗生素、动物激素、兽药残留等仍然存在。田伟^[28]研究表明,沼液中可检出较高浓度的激素和抗生素,并且能导致养殖场周围环境存在较大的激素和抗生素的污染负荷,若不经处理,直接排放或作为肥料直接利用,不仅对环境造成严重污染,而且会对人类健康构成威胁。而 Sarah Combalbert *et al*^[29]研究表明,雌激素在 ng/L 级别就会对人类的内分泌系统造成影响。因此,残留的抗生素和激素对环境及人类造成的影响不可小觑。对于其中的重金属,

例如饲料中有机砷化合物作为控制生猪疾病、增加体重、促进生长的添加剂得到广泛应用,因而其残留问题引起公众关注^[30]。重金属沉积造成的重金属污染会抑制土壤中磷酸酶和过氧化氢酶的活性^[31],降低土壤质量,直接威胁农产品生产。因此,这样高浓度且含有重金属、抗生素以及激素的沼液若不经处理直接排放或者利用,势必对水体、土壤等环境造成污染,若被一些可以富集重金属的植物吸纳入体内,继而随着食物链进入人体,必定对人体健康造成严重伤害^[32,33]。

1.2.2 再利用问题

沼液含有一定量的有机物、氨氮、总磷及部分残留的重金属,还含有大量的氨基酸,总量均值可达 630.55 mg/L。沼液中总 P、Ca、Cu、Mg、Fe 和 Zn 的含量分别为 153.30 mg/L、109.20 mg/L、0.97 mg/L、33.13 mg/L、2.67 mg/L 和 1.09 mg/L。沼液中维生素 B₁、维生素 B₂、维生素 B₆ 和维生素 B₁₁ 等的含量分别为 0.1538 mg/L、0.0343 mg/L、0.7600 mg/L 和 0.1172 mg/L^[33]。可见,沼液中含有许多有利于植物生长的物质和元素。

将沼液看作一种资源,再利用需要无害化、资源化技术^[34]。沼液再利用的途径主要包括:沼液浸种、沼液制作叶面肥、沼液无土栽培、沼液养猪、沼液养鱼等。有研究表明,沼液中的各种活性物质不仅可以提高肥效,而且可以提高植物的抗逆能力^[35]。孙广辉^[36]研究表明,沼液和化肥配合施用用于甘蓝较常规施肥增产效果显著。并且单施沼液和沼液与化肥配施均可以提高土壤有机质含量,促使土壤 pH 值趋向中性。霍翠英等^[37]研究发现,猪粪厌氧发酵的沼液中含

吲哚乙酸 332 ug/L, 赤霉素类 GA_4 0.857 ug/L、 GA_{19} 1.47 ug/L、 GA_{53} 0.271 ug/L, 细胞分裂素类 IPR 0.00194 ug/L。显然这些激素都有利于植物生长发育。Gómez *et al*^[38] 和 Marcato *et al*^[39] 的研究也表明: 沼液中由于大量营养元素的存在, 可以有效增加土壤的有机物含量。

目前, 我国工厂化沼液处理大多采用好氧处理的手段, 但是由于投资较大、能耗较高、利润有限等条件的限制, 给沼液处理带来许多后续问题^[40]。降低开发投资与能耗, 寻找成本低的沼液净化、资源化工工艺迫在眉睫。同时随着养殖场规模化程度的提高, 大量的沼液无法单纯只通过净化或者资源化就可以完全消纳, 因此, 我们可以研究出环境效益和经济效益均优良的技术将一部分过多的沼液净化后达到国家《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB18596—2001)^[16] 而排放; 同时本着将另外一部分沼液中的营养元素保留, 有害物质去除的原则, 将其制成水溶肥料投入生产, 走资源化利用的道路。

1.3 沼液净化处理的进展

沼液的净化方法按作用机理一般分为物理法、化学法及生物法。在实际应用中, 单独采用一种方法很难达到净化的目的, 多数情况下将几种方法结合使用, 共同承担净化沼液的任务。

1.3.1 物理法

物理法是利用物理作用原理分离污水中的非溶解性物质, 在处理过程中不改变污水的化学性质。常用的具体方法

包括离心分离、重力分离、反渗透和气浮等。物理法处理污水较简单、经济,适用于自净能力强、水体容量大、对污水处理程度要求不高的情况。在实际应用中,物理法常作为一种前处理方法与化学法和生物法结合应用。

1.3.2 化学法

化学法是通过化学反应去除污水中的溶解物质和胶体物质的方法,常用的有混凝法和磷酸铵镁法等。

1.3.2.1 混凝法的应用

混凝是指通过向浊水中投加化学药剂使细小的胶体粒子和悬浮物聚集的过程。它是一种在给水和污水处理工程中被广泛应用的方法。Weng *et al*^[41]用混凝法结合生化技术处理垃圾填埋场渗滤液,成功解决了处理渗滤液成本高的问题。Kotti *et al*^[42]通过用硫酸铝钾盐和氯化铁对合成废水进行混凝试验表明,二者可以有效去除废水的浊度和 COD。许峰^[43]采用水泥加混凝剂的方法处理隧道施工废水,结果发现混凝法对施工期公路施工废水处理效果较好。

(1) 混凝剂的种类

混凝剂的分类方法较多,按作用分为凝聚剂、絮凝剂和助凝剂;按化学组成为无机混凝剂、有机混凝剂、微生物混凝剂;按来源分为天然混凝剂和合成混凝剂。各种分类方法相互交叉,现在经常用前两种分类方法。

无机混凝剂:铝盐混凝剂是应用最早、使用最广泛的混凝剂。传统铝盐混凝剂包括明矾、氯化铝和硫酸铝,自 19 世纪末应用于水处理以来,以其良好的混凝效果和低成本得到了普遍应用^[44~47]。但有研究表明,铝盐对人体健康有

潜在的危害,可能导致贫血和脑类疾病的发生^[48]。因此,传统铝盐混凝剂逐渐被无机高分子混凝剂和铁盐所取代。20 世纪 60 年代开始使用铝盐无机高分子混凝剂,如聚合硫酸铝(PAS)和聚合氯化铝(PAC)等。PAC 的混凝性能优于传统铝盐,特别是对高浊度和高色度水能取得较好的混凝效果,其突出特点是投加量小,絮体生长快、体积大、沉降性能好、对水温和 pH 的适应范围广^[49]。铁盐混凝剂是 20 世纪 30 年代开始在水处理中得到广泛应用的。最早使用的铁盐混凝剂主要有氯化铁和硫酸亚铁,与传统铝盐相比,铁盐混凝剂无毒、生成絮体大、沉降性能好、在低温条件下处理效果优于铝盐,价格低廉^[50],相关报道也表明氯化铁作为混凝剂应用比较成功^[51~55]。

有机高分子混凝剂:有机高分子混凝剂是由许多以共价键结合的链接构成的大分子,又被称为有机聚合物或聚电解质。主要包括天然有机高分子混凝剂和人工合成有机高分子混凝剂。天然有机高分子混凝剂主要有纤维素衍生物类、淀粉类和微生物多糖类等,它们的特点是电荷密度小、分子量低、易发生生物降解,因而适用性能不及人工合成的高分子混凝剂^[56]。人工合成有机高分子混凝剂主要有阳离子型、阴离子型、两性及非离子型,它们有受温度和 pH 影响不大、用量低和混凝速度快等特点。

微生物混凝剂:是指利用生物技术,通过微生物发酵、提取、精制而得的高效、无毒、无污染的水处理剂,具有生物分解性与安全性。其主要成分有糖蛋白、纤维素和核酸等物质^[57]。微生物混凝剂由于原材料价格高、产量低、活性弱等缺点制约了其应用^[58]。