

生物质灰致沼液氮磷脱除研究

贺清尧^{1,2} 冉毅³ 刘璐^{1,2} 王文超^{1,2} 晏水平^{1,2} 张衍林^{1,2}

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 华中农业大学生猪健康养殖协同创新中心, 武汉 430070;

3. 农业部沼气科学研究所, 成都 610041)

摘要: 为降低沼液氮磷脱除的操作费用, 提出向沼液中添加生物质灰来辅助氮磷脱除。试验研究了水稻秸秆、花生壳、棉花秸秆和玉米秸秆 4 种生物质在 600℃ 下燃烧后的生物质灰对沼液 pH 值、氨氮浓度和总磷的影响。同时考察了生物质灰添加对沼液化学需氧量、悬浮物质量浓度、浊度及植物生理毒性的影响。结果表明, 棉花秸秆灰在沼液中的溶解度最大, 为 12.97%, 而花生壳灰溶解度最低, 仅为 10.67%。通过 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 OH^- 等离子的引入, 生物质灰添加可部分沉淀沼液中的 CO_2 , 提升沼液 pH 值至 9.5 ~ 11.0, 满足“热-吹脱”氨氮脱除工艺对 pH 值的要求。同时, 随着生物质灰添加量的增加, 沼液中总磷含量基本呈现先降低后略微升高的趋势, 当添加 100 g/L 棉花秸秆灰时, 沼液总磷最高脱除率可达 78.74%, 其质量浓度可由初始值 19.66 mg/L 降低至 4.18 mg/L。这表明生物质灰添加有利于氮磷脱除, 理论上可降低氮磷脱除的操作费用。另外, 添加生物质灰可在一定程度上降低沼液化学需氧量、悬浮物质量浓度和浊度, 其中棉花秸秆灰的综合表现最优, 对三者的降低幅度分别达 56.71%、57.24% 和 77.37%。最后, 用添加生物质灰后的沼液富 CO_2 溶液培养大白菜种子, 其发芽指数整体大于 0.8, 表现出较低的植物生理毒性。因此, 生物质灰可用于辅助沼液氮磷脱除, 有利于沼液后期施用, 其中, 棉花秸秆灰的效果最优。

关键词: 生物质灰; 沼液; 氨氮脱除; 总磷; 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(2017)01-0237-08

Ammonia Nitrogen and Phosphorous Removal from Biogas Slurry Induced by Biomass Ash Addition

HE Qingyao^{1,2} RAN Yi³ LIU Lu^{1,2} WANG Wenchao^{1,2} YAN Shuiping^{1,2} ZHANG Yanlin^{1,2}

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2. The Cooperative Innovation Center for Sustainable Pig Production, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

3. Biogas Institute of Ministry of Agriculture, Chengdu 610041, China)

Abstract: In order to reduce the operation cost of ammonia nitrogen and phosphorus removal from biogas slurry (BS) through the “thermal-alkaline stripping” process, biomass ash (BA) addition was put forward to elevate the value of pH and precipitate the phosphorus in BS. Totally four types of BA were added into BS and pure water, including rice straw ash (RS), groundnut shell ash (GDS), cotton straw ash (CTS) and corn straw ash (CNS). Main water qualities of those solutions, including chemical oxygen demand (COD), concentration of suspended solid (SS), total phosphorus (TP) and total ammonia content (TAN), pH values, as well as calcium (Ca) and magnesium (Mg) contents were tested. The germination index (GI) values of Chinese cabbage seeds treated by these biogas slurries after CO_2 saturated were evaluated as well. Among those BAs, CTS had the highest solubility of about 12.97% and GDS had the lowest value of 10.67%. The results showed that when the BAs were added into the pure water, the pH value of water can reach 10.0 ~ 12.5. But when the same dosages of BAs were added into BS, the pH value of BS can only be elevated to 9.5 ~ 11.0 from 7.87 due to the good buffering characteristics of BS. The main reason of pH value improvement of BS might be the precipitation of CO_2 in BS by Ca^{2+} or Mg^{2+} leached from BA. This relatively high pH value could meet the requirement of “thermal-alkaline stripping” process for ammonia nitrogen removal, which may contribute to reducing the

收稿日期: 2016-06-09 修回日期: 2016-07-14

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资金项目(2015PY077)

作者简介: 贺清尧(1990—), 男, 博士生, 主要从事沼液及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, 主要从事沼气高质化利用及气体 CO_2 分离研究, E-mail: yanshp@mail.hzau.edu.cn

operation cost greatly. On the other hand, phosphorus removal efficiency was generally increased with the increase of BA dosage. The highest phosphorus removal efficiency of 78.74% was acquired when 100 g/L CTS was added into BS, but the efficiency was decreased inversely when BA dosage was increased to 200 g/L. The results also showed that when the BA dosage was increased to 200 g/L, the removal efficiency of COD and SS were above 50%. For the higher value of pH and phosphorus removal efficiency obtained by CTS addition, CTS was considered as the optimal type of BA. The germination index of Chinese cabbage seeds treated by CO₂-rich BS solutions after BA addition was generally higher than 0.8, implying the low phytotoxicity. Therefore, the addition of BA into BS may be beneficial to ammonia nitrogen and phosphorus removal, and may not result in a rapid increase in phytotoxicity.

Key words: biomass ash; biogas slurry; ammonia nitrogen removal; total phosphorus; phytotoxicity

引言

截止 2013 年,中国已建有 15 000 多个大中型沼气工程,其中大多数中等规模沼气工程用于养猪场的废弃物处理^[1-2],沼液产量巨大^[3-4]。沼液一般直接施用于农田,由于猪粪发酵沼液中高营养负荷(如氮、磷等)及猪场附近可用农田面积和用肥季节的限制,大量无法及时消纳的猪场沼液可能带来极大的环境危害^[5-6]。现有研究表明,利用“热-吹脱”法进行沼液氮、磷脱除极具发展前景,尤其是针对高氮、磷含量的沼液(如氮质量浓度为 500~8 000 mg/L,磷质量浓度为 10~300 mg/L),可同时脱氮、磷并回收得到肥料,产生一定的经济效益^[2,7-10]。氨氮脱除后的沼液可增大在农田中的施用浓度^[11],降低沼液还田处理所需的土地面积。但是,该过程一般需要通过加热吹脱或直接加碱的方式使沼液 pH 值达到 9~11^[7-10]。因此,pH 值和温度被认为是氨吹脱过程中最具经济敏感性的参数^[8-10,12-14]。显然,通过一种价格低廉的物质来调节沼液 pH 值可显著降低该过程的操作费用。生物质灰是生物质燃烧利用后的产物,成本低^[15-16]。其水溶液 pH 值可高达 12.0~13.5^[17-18],理论上可用于提升沼液 pH 值。同时,其富含活化的钙、铝、铁等元素,还可参与磷的脱除^[17-18],减少磷脱除过程对化学药品的使用量。但生物质灰添加后可能会影响沼液的植物生理毒性^[11,19-20]。因此,本文研究 4 种典型生物质灰添加对沼液相关水质参数和植物生理毒性的影响,重点分析对沼液氨氮和磷脱除的影响。

1 材料与方

试验用稻草秸秆(Rice straw, RS)、棉花秸秆(Cotton stalk, CTS)、玉米秸秆(Corn stalk, CNS)取自华中农业大学试验田,花生壳(Groundnut shell, GDS)热解后获得的炭来自湖北蓝焰生态能源有限公司。所有生物质原料均置于马弗炉中,在 600℃

空气氛围下灼烧 2 h,燃烧后产物取出冷却后粉碎并过 100 目筛^[21-22]。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。

4 种生物质灰和沼液按固液比 0、25、50、100、200 g/L 进行混合,用磁力搅拌器在常温((20±5)℃)下搅拌 1 h 后,对加入生物质灰分的沼液在 4 000 r/min 转速条件下离心操作 20 min(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),然后取上清液进行试验和测试^[17-18]。未添加生物质灰时,离心后沼液上清液的水质参数如表 1 所示。

表 1 离心后沼液上清液水质参数(15℃)

Tab. 1 Water quality parameters of supernatant fraction of centrifuged biogas slurry

参数	数值
pH 值	7.87 ± 0.21
电导率/(mS·cm ⁻¹)	10.61 ± 0.32
浊度/NTU	467.50 ± 4.77
化学需氧量/(mg·L ⁻¹)	2 091 ± 22.49
氨氮质量浓度/(mg·L ⁻¹)	965.81 ± 11.28
总固体质量浓度/(mg·L ⁻¹)	4 387 ± 54.37
总悬浮物质量浓度/(mg·L ⁻¹)	421 ± 98.99
总磷质量浓度/(mg·L ⁻¹)	19.66 ± 0.90
硬度(以 CaCO ₃ 计)/(mg·L ⁻¹)	516.60 ± 46.56

离心后沼液上清液的 pH 值采用 FE20 型 pH 计(梅特勒-托利多国际股份有限公司)测试,电导率用 DDS-307A 型电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司)测试,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(Chemical oxygen demand, 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(Total ammonia nitrogen, TAN)和总磷(Total phosphorus, TP)质量浓度采用 Smartchem200 型全自动间断式化学分析仪(意大利

AMS Alliance 公司)测试,总固体(Total solid, TS)质量浓度和悬浮物质量浓度(Suspended solid, SS)则采用重量分析法测试。溶液中钙(Ca)、镁(Mg)质量浓度利用火焰法在 240AABS 型原子吸收光谱仪(美国安捷伦科技有限公司)上测试。生物质灰首先在 CEM Mars6 型高通量密闭微波消解系统(美国 CEM 公司)中全部消解成液体后,再采用 240AABS 型原子吸收光谱仪(美国安捷伦科技有限公司)上测试消解液中 Ca、Mg 和 TP 含量^[23],最后转换为生物质灰的 Ca、Mg 和 TP 含量。

为准确测试生物质灰添后的沼液对植物生理毒性的影响,按照标准方法用 CO₂ 注入后(使沼液 pH 值达到 7.0 ± 0.5,便于种子培养)的沼液培养大白菜种子,通过测试大白菜种子的发芽指数来确定沼液对植物的生理毒性^[11,19-20]。

2 结果与讨论

2.1 生物质灰在沼液中的溶解特性

生物质灰加入沼液后,沼液总固体质量浓度与生物质灰添加量的关系如图 1 所示。显然,总固体质量浓度与固液比呈显著的线性关系。在忽略沼液中本身已溶解物质含量随生物质灰添加量变化的前提下,通过拟合线性方程的斜率即可获得生物质灰溶解于沼液中的固体浓度,进而获得其在沼液中的溶解度^[24]。如水稻秸秆灰溶解于沼液中的固体质量比为 117.22 mg/g,即水稻秸秆灰在沼液中的溶解度为 11.72%。显然,棉花秸秆灰的溶解度最大,可达到 12.97%,而花生壳灰溶解度最低,为 10.67%。

生物质灰溶解度主要与生物质灰的化学成分有关。相关研究对生物质灰的组成成分等均有详细报道^[25-26]。其中棉花秸秆灰中 SiO₂ 含量最低,质量分数为 7.75% ~ 18.75%,CaO 和 K₂O 质量分数可高达 70%。其他 3 种生物质灰中 SiO₂ 质量分数较高,可达 69.25%(玉米秸秆灰)和 82.38%(水稻秸秆灰)。可以推测,棉花秸秆灰溶解度较高的主要原因是由于其碱土金属含量较高,而其余 3 种生物质灰则由于其中硅含量较高导致其溶解度较低。从生物质灰添加后沼液的硬度变化(表 2)可知,生物质灰添加后使沼液硬度在不同程度上得到提升,其中棉花秸秆灰添加后沼液硬度增加最大,可达 1 155.29 mg/L。这表明,相比于其他 3 种生物质灰,棉花秸秆灰可溶物中 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 更多,同时可以说明其溶解了更多的碱土金属。

2.2 生物质灰添加对沼液水质参数的影响

添加不同浓度的 4 种生物质灰后,沼液电导率、悬浮物质量浓度、浊度及化学需氧量变化情况如

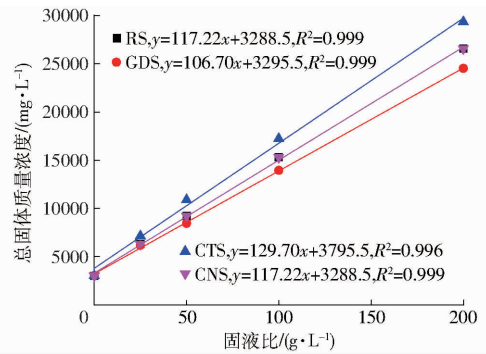


图 1 固液比对沼液总固体质量浓度的影响

Fig. 1 Effect of ratio of biomass ash mass to biogas slurry volume on total solid content of biogas slurry

表 2 所示。沼液电导率随固液比的增加呈线性增长,这表明,生物质灰溶解于沼液中的成分均为强电解质。悬浮物质量浓度、沼液浊度和化学需氧量均随固液比的增加而降低,其中棉花秸秆灰添加导致沼液的悬浮物质量浓度和化学需氧量降幅最大,分别达到 57.24% 和 56.71%。花生壳灰和棉花秸秆灰添加可使沼液浊度下降 77.65% 和 77.37%。显然,棉花秸秆灰具有降低沼液悬浮物质量浓度、浊度和化学需氧量的综合优势。沼液浊度和化学需氧量下降与沼液中悬浮物质量浓度下降有关,其主要原因可能是生物质灰对沼液中悬浮物或溶液中部分有机物具有一定的吸附作用,或者生物质灰中的部分离子,如铁离子或铝离子等对悬浮物具有絮凝作用^[18]。显然,悬浮物质量浓度和浊度的降低有利于沼液的施用,而化学需氧量降低可减轻沼液施用后对土壤环境的影响。

2.3 生物质灰添加对沼液 pH 值和氨氮脱除潜力的影响

对于发酵完全的沼液,其中挥发性脂肪酸含量一般远低于总无机碳(Total inorganic carbon, TIC, 主要为 CO₂、碳酸根离子和碳酸氢根离子),因而沼液中主要为氨氮与 TIC 之间的化学平衡^[7-11]。显然,沼液 pH 值可以通过直接热吹脱的方式降低沼液中 CO₂ 的含量而获得提升,也可以通过添加强碱(如 CaO 或 NaOH)来提升。而沼液 pH 值的增加可显著增加沼液中自由氨的含量,由于氨气的挥发性,沼液中氨氮最终以自由氨的形式从沼液中脱除^[7-14]。沼液中自由氨质量浓度计算公式为^[7]

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{C_{\text{TAN}}}{1 + 10^{4 \times 10^{-8} T^3 + 9 \times 10^{-5} T^2 - 0.0356 T + 10.072 - \text{pH}}} \quad (1)$$

式中 C_{NH_3} ——溶液中自由氨质量浓度, mg/L
 C_{TAN} ——溶液中总氨氮质量浓度, mg/L
 T ——溶液温度, °C
 pH ——溶液 pH 值

表2 生物质灰添加对沼液水质参数的影响

Tab.2 Effect of biomass ash dosage on water quality parameters of biogas slurry

生物质灰种类	固液比/ (g·L ⁻¹)	电导率/ (mS·cm ⁻¹)	悬浮物质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	浊度/ NTU	化学需氧量/ (mg·L ⁻¹)	硬度/ (mg·L ⁻¹)
无	0	10.61 ± 0.32	421 ± 98.99	467.5 ± 4.77	2091.0 ± 22.49	516.60 ± 46.56
水稻秸秆灰	25	15.08 ± 0.65	370 ± 68.71	402.3 ± 5.13	1282.0 ± 5.66	290.06 ± 137.44
	50	21.65 ± 0.25	250 ± 70.71	407.8 ± 21.70	1169.4 ± 90.51	483.26 ± 68.22
	100	34.50 ± 0.35	230 ± 84.85	281.3 ± 1.53	1005.6 ± 67.38	464.42 ± 167.61
	200	54.20 ± 0.56	200 ± 56.57	222.5 ± 0.50	998.2 ± 16.19	653.30 ± 92.89
花生壳灰	25	1.51 ± 0.66	386 ± 84.85	694.8 ± 23.22	1146.9 ± 4.10	615.23 ± 116.18
	50	18.00 ± 0.31	321 ± 70.71	318.0 ± 11.53	1061.4 ± 33.09	522.82 ± 16.69
	100	27.14 ± 2.02	297 ± 41.42	193.7 ± 3.75	1031.3 ± 2.76	573.31 ± 81.53
棉花秸秆灰	200	44.67 ± 0.23	241 ± 13.14	104.5 ± 0.50	919.0 ± 8.63	780.41 ± 10.46
	25	14.46 ± 0.38	340 ± 69.71	475.8 ± 12.77	1363.4 ± 23.76	897.01 ± 36.34
	50	23.28 ± 0.51	310 ± 27.28	243.8 ± 1.89	1180.1 ± 38.39	1155.29 ± 91.82
	100	33.08 ± 0.45	270 ± 83.84	149.5 ± 85.30	1083.3 ± 6.72	502.64 ± 167.21
玉米秸秆灰	200	50.80 ± 0.23	180 ± 83.84	105.8 ± 0.28	905.1 ± 61.52	981.78 ± 44.25
	25	18.66 ± 0.24	375 ± 56.57	475.0 ± 18.43	1152.8 ± 67.10	513.36 ± 86.18
	50	23.80 ± 0.14	330 ± 84.85	341.8 ± 5.79	1161.9 ± 58.34	432.31 ± 220.00
	100	35.30 ± 0.78	290 ± 42.42	317.7 ± 6.37	1045.7 ± 56.85	675.44 ± 49.21
	200	57.70 ± 1.85	256 ± 84.85	184.3 ± 3.77	968.7 ± 56.85	748.64 ± 5.66

通过式(1)可知,沼液中自由氨的含量与溶液温度和pH值呈正相关关系。相关研究表明,pH值和温度被认为是氨吹脱过程中最具经济敏感性的参数^[8,12-14]。分离条件对氨氮脱除的一级动力学常数 k 和时间常数 τ 的影响如表3所示。其中一级动力学常数 k 反映氨氮脱除过程的速率,而时间常数 τ 反映氨氮浓度降低到初始浓度约63%时所需时间,可用于评价不同条件下达到相同的氨氮脱出率所需反应时间^[27]。从表3中可知,无论采取何种氨氮分离方式, τ 均随pH值的提升而大幅降低。当溶液pH值提升到10.0以上时,pH值对 k 和 τ 均无明显影响。因此,对于溶液氨吹脱的经济pH值应为

9.5~10.0^[13,28]。研究表明,沼液pH值需要通过CO₂吹脱、添加CaO或NaOH来使其提升到9.5~11.0^[7-8,13-14]。显然,通过一种价格低廉的物质来调节沼液pH值可显著降低氨吹脱过程的操作费用。

生物质灰添加对溶液pH值的影响如图2所示。添加生物质灰后,溶液pH值均随固液比的增加而升高,主要原因在于生物质灰的添加向溶液中引入了大量OH⁻。其中,同种生物质灰加入纯净水中的pH值要明显高于添加到沼液中,主要原因在于沼液对碱具有良好的缓冲性^[30]。在水溶液中,当固液比大于50g/L时,固液比增加对pH值的提升效率明显减弱,可能原因在于较高pH值条件会阻

表3 分离条件对溶液氨氮分离 k 和 τ 的影响Tab.3 Effect of ammonia nitrogen separation conditions on values of k and τ

分离条件	原溶液	初始pH值	温度/°C	气液比/(L·L ⁻¹ ·min ⁻¹)	k/h^{-1}	τ/h	文献序号
热吹脱	牛粪发酵液	7.83~11.04	76~102		0.0115~1.2070	0.8285~86.9565	[10]
沼气吹脱	食品废弃物发酵液	7.90~8.30	35~70	0.125~0.250	0.0009~0.0062	161~1111	[27]
		9.95~9.99	55~70	0.125~0.250	0.0053~0.0270	37~189	
空气吹脱	猪场废水	7.20	37	1.0	0.00677	147.71	[28]
		9.0	37	1.0	0.01369	73.05	
		10.0	37	1.0	0.03352	29.83	
		11.0	37	1.0	0.04524	22.104	
空气吹脱	合成氨液	9.0	37	1.0~10.0	0.01266~0.16562	6.05~78.99	[29]
		11.0	20~50	0.5556~5.5560	0.0323~0.6290	1.5898~30.9597	
空气吹脱	人体尿液	9.30	50	2	0.090	11.11	[13]
		10.0	50	2	0.166	6.024	
		10.5	50	2	0.148	6.76	
		11.0	50	2	0.160	6.25	

碍部分碱性物质的浸出。而由于沼液的缓冲性,沼液 pH 值随固液比的增加而逐步提升。不同种类生物质灰对沼液 pH 值的提升效果与添加在纯净水中表现基本一致,均是棉花秸秆灰添加后溶液 pH 值最高,玉米秸秆灰其次,水稻秸秆灰和花生壳灰对溶液 pH 值提升能力最弱。

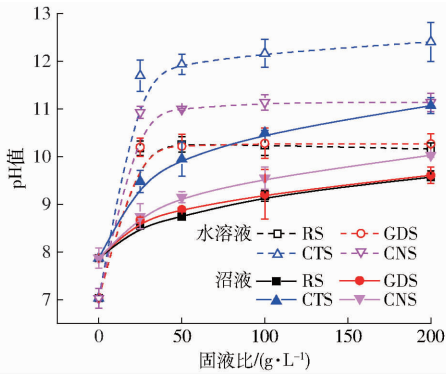


图 2 生物质灰添加对纯水和沼液 pH 值影响
Fig. 2 Effect of biomass ash dosage on pH value of pure water and biogas slurry

生物质灰对溶液 pH 值提升效果的差异主要源于生物质灰中自身碱金属含量的差异性^[25-26]。影响溶液 pH 值的主要原因在于生物质灰中 Ca 和 Mg 的浸出,增加了溶液中 OH^- 浓度^[30]。4 种生物质灰中 Ca 和 Mg 的含量(质量比)如图 3 所示,其中棉花秸秆灰和玉米秸秆灰中 Ca 和 Mg 含量较高,与二者在溶液中 pH 值较高表现一致。这进一步说明溶液 pH 值主要受灰分中 Ca 和 Mg 浸出的影响。

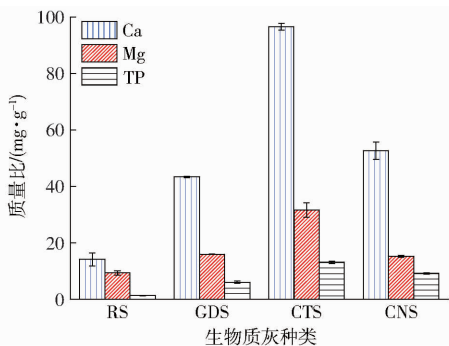


图 3 生物质灰中 Ca、Mg 和 TP 的含量
Fig. 3 Contents of Ca, Mg, TP in biomass ash

生物质灰添加后沼液中总氨氮质量浓度和自由氨质量浓度变化如图 4 所示。随着生物质灰添加量的增加,沼液氨氮质量浓度略微下降,其中棉花秸秆灰添加后其降低幅度稍大,原因是棉花秸秆灰添加后沼液 pH 值较高(11.06),导致部分氨氮以自由氨的形式挥发损失。随着固液比的增加,沼液中自由氨质量浓度增加。其中,添加棉花秸秆灰对沼液自由氨质量浓度影响最明显,玉米秸秆灰次之。显然,自由氨质量浓度增加,采用“热-吹脱”氨氮脱除技

术将能获得更高的氨氮脱除率。

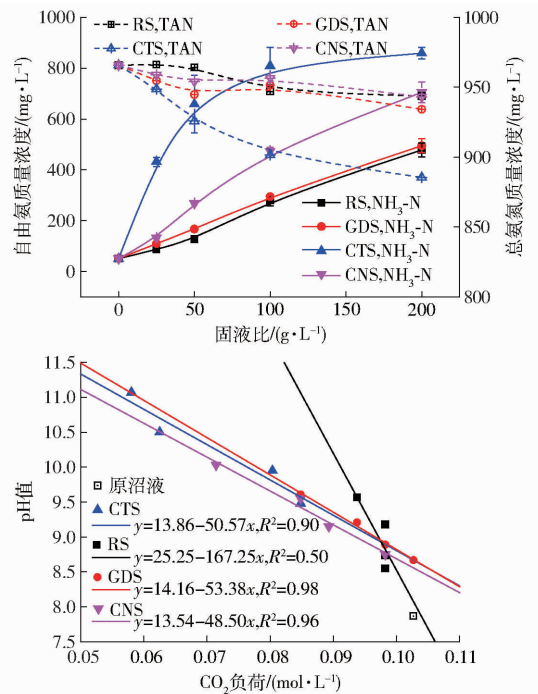


图 4 生物质灰添加对沼液氨氮质量浓度的影响及沼液 pH 值与 CO_2 负荷的关系
Fig. 4 Relationship between CO_2 loading and pH value of biogas slurry and effect of biomass ash dosage on ammonia nitrogen content

由式(1)可知,沼液中自由氨质量浓度增加的主要原因是沼液 pH 值大幅增加。而沼液 pH 值与沼液中 CO_2 负荷的降低有显著的线性关系(如图 4 所示),除水稻秸秆灰 $R^2 = 0.50$ 外,其余 3 种灰分 R^2 均不小于 0.90。显然,生物质灰添加后,对沼液中 CO_2 有一定的去除作用。其去除机理主要是生物质灰中浸出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等沉淀沼液中原生的 CO_2 ^[30]。这再次说明沼液 pH 值的提升主要受生物质灰中 Ca、Mg 浸出的影响。但是,从图 4 也可看出,生物质灰对沼液 CO_2 的去除效果并不理想,去除率不到 50%。因此,还应该对生物质灰进行预处理或选取合适的生物质灰,使其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能够更多地引入溶液中,如通过强碱预处理生物质灰^[31]。

由于需要研究生物质灰添加后沼液对植物的生理毒性,因此本文并未研究生物质灰添加后对沼液氨吹脱的影响。而通过上面的分析和图 2 可知,当棉花秸秆灰添加量大于 25 g/L、玉米秸秆灰添加量达 100 g/L、花生壳灰和玉米秸秆灰添加量达 200 g/L 时均可使沼液 pH 值提升至 9.5 以上。显然,生物质灰添加能够满足“热-吹脱”过程高效脱氨所需 pH 值,可极大地促进“热-吹脱”过程对沼液氨氮的脱除效果,减少沼液 pH 值提升阶段的操作费用。

2.4 生物质灰添加对沼液总磷的脱除

生物质灰添加对沼液总磷含量的影响如表4所示。4种生物质灰对沼液总磷均有一定的去除效果,棉花秸秆灰添加量为100 g/L时对沼液中总磷的去除率最高,可达78.74%,而水稻秸秆和玉米秸

秆灰对沼液总磷的去除效果最差,均低于60%。除玉米秸秆对沼液中总磷的去除率随添加量的增加呈增加趋势外,其余3种生物质灰均在添加量为100 g/L时对沼液总磷的去除率达到最高,而添加量达到200 g/L时对沼液总磷的去除率呈现下降趋势。

表4 生物质灰添加对纯净水和沼液中Ca、Mg和TP的影响

Tab.4 Effect of biomass ash dosage on Ca, Mg and TP concentration in pure water and biogas slurry

生物质灰种类	固液比/ (g·L ⁻¹)	纯净水			沼液		
		Ca 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	Mg 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	TP 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	Ca 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	Mg 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	TP 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
无	0	0	0	0.0075 ± 0.0017	10.42 ± 0.14	41.88 ± 12.19	19.66 ± 0.9
水稻秸秆灰	25	1.46 ± 0.46	6.18 ± 0.59	7.16 ± 0.02	6.44 ± 0.10	40.28 ± 0.21	19.74 ± 0.64
	50	1.25 ± 0.27	5.42 ± 0.13	8.83 ± 0.09	5.64 ± 0.43	47.81 ± 0.45	19.72 ± 0.46
	100	3.83 ± 0.76	2.38 ± 0.08	10.64 ± 0.05	4.12 ± 0.32	59.05 ± 0.59	8.01 ± 0.25
	200	6.44 ± 0.64	0.80 ± 0.01	12.34 ± 0.09	2.46 ± 0.34	63.48 ± 2.47	13.76 ± 0.39
花生壳灰	25	5.47 ± 0.82	12.89 ± 1.01	1.14 ± 0.01	3.81 ± 0.27	48.07 ± 0.62	17.32 ± 0.27
	50	4.40 ± 0.26	13.34 ± 0.64	1.33 ± 0.01	4.30 ± 0.73	59.92 ± 6.34	9.94 ± 0.29
	100	1.96 ± 0.45	11.76 ± 0.16	1.44 ± 0.05	6.62 ± 0.85	50.61 ± 0.32	5.49 ± 0.23
	200	4.06 ± 0.81	7.33 ± 0.07	2.87 ± 0.03	8.39 ± 1.36	85.39 ± 1.35	8.65 ± 0.20
棉花秸秆灰	25	5.58 ± 1.06	1.22 ± 0.04	0.03 ± 0.01	9.11 ± 0.25	105.42 ± 1.44	10.89 ± 0.32
	50	8.72 ± 0.76	0.88 ± 0.03	0.14 ± 0.01	9.82 ± 0.51	105.73 ± 1.09	7.99 ± 0.12
	100	10.54 ± 0.18	0.94 ± 0.21	0.17 ± 0.01	8.75 ± 0.40	54.47 ± 0.35	4.18 ± 0.21
	200	7.97 ± 0.79	0.82 ± 0.08	0.54 ± 0.02	7.25 ± 0.78	101.69 ± 1.41	6.39 ± 0.04
玉米秸秆灰	25	13.96 ± 0.37	3.22 ± 0.07	0.11 ± 0.01	6.69 ± 0.78	54.34 ± 1.98	20.51 ± 0.42
	50	11.70 ± 0.36	5.02 ± 0.02	0.19 ± 0.01	4.12 ± 0.66	63.06 ± 0.59	15.38 ± 0.55
	100	10.79 ± 1.93	2.47 ± 0.05	0.18 ± 0.02	1.16 ± 0.57	73.21 ± 1.98	10.49 ± 0.21
	200	10.20 ± 0.24	2.16 ± 0.12	0.22 ± 0.01	0.28 ± 0.24	65.14 ± 0.24	9.25 ± 0.23

为探究生物质灰中Ca、Mg和TP在水中的浸出,按相同的添加量和方式将生物质灰加入纯净水中并测试水溶液中Ca、Mg、TP的含量。生物质灰分别添加到纯净水和沼液中,对溶液中Ca、Mg和TP质量浓度的影响如表4所示。生物质灰添加到纯净水中时,水溶液中TP质量浓度随固液比的增加而升高,其中水稻秸秆灰加入纯水中TP质量浓度可达到12.34 mg/L。花生壳灰其次,棉花秸秆灰和玉米秸秆灰浸出液的TP质量浓度最低,二者均低于1 mg/L。4种灰中TP含量如图3所示,虽然水稻秸秆灰中TP的含量最低,棉花秸秆灰中TP含量最高,但是在纯净水中的浸取浓度却相反。这说明水稻秸秆灰的磷更容易浸出或释放到溶液中,棉花秸秆灰和玉米秸秆灰中的磷则不易浸出,意味着后两者更适合溶液中磷的脱除。

生物质灰加入到纯净水后,溶液的Ca质量浓度整体在1~10 mg/L范围内。其中,加入水稻秸秆灰后,Ca含量随固液比增加而升高;加入花生壳灰和玉米秸秆灰后,Ca含量随固液比增加而降低;而加入棉花秸秆灰后,呈现出先升高后降低的趋势。水溶液中Mg的含量随生物质灰添加量的增加整体上呈降低趋势。溶液中Ca、Mg含量变化的差异性,

一方面与生物质灰中本身Ca、Mg含量的差异性有关;另一方面则是由于溶液pH值升高,导致Ca²⁺、Mg²⁺在溶液中溶解度降低^[17]。这说明保持溶液稳定的pH值或可增加灰中Ca、Mg的浸出。而由图2可知,生物质灰加入到沼液中恰好可比纯净水中pH值更低,或可改善Ca、Mg的浸出。

由表4可知,沼液中Mg质量浓度则随生物质灰的添加有明显的上升,说明沼液相对稳定的pH值可能有利于增强Mg从灰分中浸出。但是沼液中Ca质量浓度并没有在原沼液的基础上增加,Ca质量浓度除随花生壳灰添加量呈升高趋势外,随其余3种灰添加量的增加均呈降低趋势。说明生物质灰的添加可降低沼液中Ca的含量。

Ca含量降低的可能原因是:沼液pH值的升高可降低Ca²⁺的溶解度;Ca²⁺易与沼液中CO₃²⁻反应生成CaCO₃沉淀;提高pH值后,Ca²⁺可和沼液中的PO₄³⁻反应生成沉淀,如Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂、Ca₃(PO₄)₂OH、CaHPO₄等^[2]。相比于Ca²⁺,Mg²⁺更难与CO₃²⁻反应而生成沉淀,当棉花秸秆灰与沼液固液比达到100 g/L时,沼液中Mg质量浓度急剧降至54.47 mg/L,与此同时,沼液中磷的含量也降低至最低值(质量浓度4.18 mg/L)。说明该条件下有

更多的 Mg^{2+} 参与磷沉淀的反应, 而其他条件下主要是 Ca^{2+} 参与磷沉淀的反应。

生物质灰致沼液中磷脱除机理可能为: 灰对磷的吸附过程^[18]; 灰中浸出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子对磷的沉淀过程^[17]。磷吸附脱除机理中, 磷的去除率与生物质灰添加量呈正相关关系^[18]。因此, 在所研究的生物质灰添加范围内, 灰对磷的吸附可能不是沼液中磷脱除的主要机理。本研究中磷的脱除机理主要应考虑 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子浸出对磷的沉淀过程^[17]。由表 4 及上述分析可知, 生物质灰添加后通过向沼液中引入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 可以达到对沼液中磷的脱除。其表现形式可能为: 生物质灰中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浸出, 可与沼液中的 PO_4^{3-} 反应生成沉淀^[2, 18]。

生物质灰添加量达到 200 g/L 时, 沼液中磷含量反而上升, 可能原因在于 Ca^{2+} 的浸出速率小于 TP 的浸出速率, 从而导致 TP 含量的上升^[15]。对于棉花秸秆灰, 由于添加量为 200 g/L 时, 其溶液中 pH 值较高 (达 11.07), 导致溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 溶解度降低, 或高 pH 值下不利于沼液中磷的沉淀^[18]。虽然生物质灰添加有利于沼液中磷的去除, 但是, 添加浓度较高, 更多的 Ca 和 Mg 元素并未浸出。还应该在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浸出、生物质灰中磷浸出、溶液 pH 值及溶液中碳酸盐含量上加以适当调控。本研究的 4 种生物质灰分中, 花生壳灰和棉花秸秆灰对沼液磷的脱除具有优势。

2.5 生物质灰添加后沼液的植物生理毒性

通过向沼液中直接鼓入 CO_2 调节 pH 值至中性后, 进行大白菜种子的发芽试验。以大白菜种子的发芽指数评价沼液对植物的急性生理毒性, 如图 5 所示。一般情况下, 增加沼液的总固体质量浓度、化学需氧量、 CO_2 负荷、氨氮含量等会引起种子的发芽指数降低^[11]。而沼液中的促生长因子, 如吲哚乙酸、赤霉素等含量的增加, 在一定范围内会引起种子的发芽指数升高^[2, 11]。大白菜种子发芽指数小于 0.6 表明沼液对植物的生理毒性较大, 抑制植物生长, 发芽指数大于 0.8 表明沼液有促进植物生长的作用^[11, 19]。

整体来说, 添加生物质灰分后的沼液富液对植物的生理毒性较小。其中, 未添加生物质灰的原沼液培养大白菜种子后的发芽指数大于 1, 表现出促进植物生长的作用。随着生物质灰添加浓度的增加, 沼液培养大白菜种子后的发芽指数均呈现出先降低后升高的趋势。棉花秸秆灰与沼液的固液比为 50 g/L 时种子发芽指数最低 (0.766), 表现出对植物有一定的生理毒性。花生壳灰、水稻秸秆灰和玉

米秸秆灰也分别在固液比为 50 g/L、100 g/L 和 100 g/L 附近出现最低的种子发芽指数。种子发芽指数降低的原因可能是沼液中同时存在较高的化学需氧量和总固体质量浓度等。生物质灰分添加量在 200 g/L 时种子发芽指数均有所上升且均高于 0.8, 可能是由于沼液化学需氧量等有大幅下降, 而 TS 浓度的增加不足以导致对植物的生理毒性增大。棉花秸秆灰与沼液固液比为 200 g/L 时, 种子发芽指数最高达 1.178, 与此浓度下沼液中化学需氧量与氨氮含量最低有关。考虑沼液对植物的生理毒性, 棉花秸秆灰与沼液固液比应在 100 g/L 以上。大白菜种子的发芽指数表明, 添加生物质灰后不会引起沼液对植物的急性生理毒性增加。

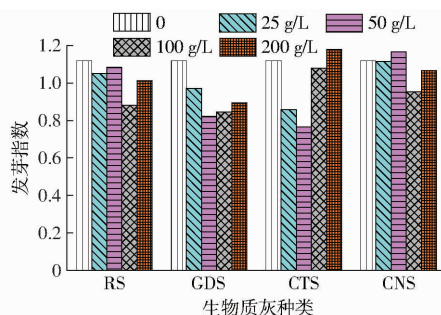


图 5 沼液添加生物质灰分前后的大白菜种子发芽指数
Fig. 5 Germination index of Chinese cabbage seeds germinated by biogas slurry with or without adding biomass ash

3 结论

(1) 生物质灰添加到沼液中, 沼液总固体质量浓度呈线性增加。其中棉花秸秆灰具有最大的溶解度, 为 12.97%, 而花生壳灰溶解度最低, 仅为 10.67%。4 种生物质灰对沼液悬浮物浓度、化学需氧量、浊度等均有一定程度的降低作用, 有利于沼液的后期利用。

(2) 添加生物质灰可使沼液中 CO_2 沉淀, 进而提升沼液 pH 值。当棉花秸秆灰添加量大于 25 g/L、玉米秸秆灰添加量达 100 g/L、花生壳灰和水稻秸秆灰添加量达 200 g/L 时均可使沼液 pH 值提升至 9.5 以上, 能有效提高沼液氨氮脱除潜力, 理论上可降低氨氮脱除过程的操作费用。

(3) 4 种生物质灰对沼液总磷均有一定程度的脱除作用, 其中棉花秸秆灰添加量为 100 g/L 时, 对沼液的总磷脱除率最高 (78.74%)。但当灰添加量增加到 200 g/L 时, 沼液总磷脱除率出现下降。

(4) 生物质灰添加不会导致沼液对植物的急性生理毒性增加。

参 考 文 献

- 1 GUO Jianbin, DONG Renjie, CLEMENS Joachim, et al. Kinetics evaluation of a semi-continuously fed anaerobic digester treating pig manure at two mesophilic temperatures[J]. *Water Research*, 2013, 47(15): 5743–5750.
- 2 LI Xin, GUO Jianbin, DONG Renjie, et al. Properties of plant nutrient: comparison of two nutrient recovery techniques using liquid fraction of digestate from anaerobic digester treating pig manure[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544(15): 774–781.
- 3 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)
- 4 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): 25–31.
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): 25–31. (in Chinese)
- 5 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)
- 6 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 composition in biogas slurry produced by swine manure digestion[J]. *China Biogas*, 2014, 32(3): 83–86. (in Chinese)
- 7 BONMATÍ August, FLOTATS Xavier. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion[J]. *Waste Management*, 2003, 23(3): 261–272.
- 8 LIU Liang, PANG Changle, WU Shubiao, et al. Optimization and evaluation of an air-recirculated stripping for ammonia removal from the anaerobic digestate of pig manure[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 94(1): 350–357.
- 9 ZHAO Quanbao, MA Jingwei, ZEB Iftikhar, et al. Ammonia recovery from anaerobic digester effluent through direct aeration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279(1): 31–37.
- 10 TAO Wendong, UKWUANI Anayo T. Coupling thermal stripping and acid absorption for ammonia recovery from dairy manure: ammonia volatilization kinetics and effects of temperature, pH and dissolved solids content[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280(15): 188–196.
- 11 贺清尧, 王文超, 蔡凯, 等. 减压浓缩对沼液 CO₂ 吸收性能和植物生理毒性的影响[J/OL]. *农业机械学报*, 2016, 47(2): 200–207. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20160226&flag=1. DOI: 10.604/j.issn.1000-1298.2016.02.026.
HE Qingyao, WANG Wenchao, CAI Kai, et al. Effect of vacuum concentration on CO₂ absorption performance and phytotoxicity of biogas slurry[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2016, 47(2): 200–207. (in Chinese)
- 12 JIANG Anping, ZHANG Tianxi, ZHAO Quanbao, et al. Evaluation of an integrated ammonia stripping, recovery, and biogas scrubbing system for use with anaerobically digested dairy manure[J]. *Biosystems Engineering*, 2014, 199(1): 117–126.
- 13 LIU Bianxia, GIANNIS Apostolos, ZHANG Jiefeng, et al. Air stripping process for ammonia recovery from source-separated urine: modeling and optimization[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2014, 90(12): 2208–2217.
- 14 GÜSTIN Simon, MARIÑSEK-LOGAR Romana. 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.
- 15 TAN Zhongxin, LAGERKVIST Anders. Phosphorus recovery from the biomass ash: a review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(8): 3588–3602.
- 16 BARBASA Rui, LAPA Nuno, HELENA Lopes, et al. Biomass fly ashes as low-cost chemical agents for Pb removal from synthetic and industrial wastewaters[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 424(15): 27–36.
- 17 YILDIZ Ergun. Phosphate removal from water by fly ash using crossflow microfiltration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 35(3): 241–252.
- 18 BARBOSA R, LAPA N, LOPES H, et al. Removal of phosphorus from wastewaters by biomass ashes [J]. *Water Science & Technology*, 2013, 68(9): 2019–2027.
- 19 YAN Shuiping, ZHANG Liqiang, AI Ping, 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.
- 20 EIDE-HAUGMO Ingvild, BRAKSTAD Odd Gunnar, HOFF Karl Anders, et al. Marine biodegradability and ecotoxicity of solvents for CO₂-capture of natural gas[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, 9(1): 184–193.
- 21 WANG Wenlong, ZHENG Yanli, LIU Xin, et al. Characterization of typical biomass ashes and study on their potential of CO₂ fixation[J]. *Energy and Fuels*, 2012, 26(9): 6047–6052.
- 22 肖瑞瑞, 陈雪莉, 王辅臣, 等. 不同生物质灰的理化特性 [J]. *太阳能学报*, 2011, 32(3): 364–369.
XIAO Ruirui, CHEN Xueli, WANG Fuchen, et al. The physicochemical properties of different biomass ash [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2011, 32(3): 364–369. (in Chinese)

- anaerobic digestion of cattle manure[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015,46(10):241 – 246. (in Chinese)
- 10 ALASTAIR J W, PHIL J H, PETER J H. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17):7928 – 7940.
- 11 LEE M Y, SUH C W, AHN Y T, et al. Variation of ADM1 by using temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) operation [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(11): 2816 – 2822.
- 12 RECEP K D, MUSTAFA E E, HALE O, et al. Applicability of anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) for a specific industrial wastewater: opium alkaloid effluents [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(1): 89 – 94.
- 13 KONRAD K, MANFRED L, TITO G, et al. Biogas from grass silage—measurements and modeling with ADM1 [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(21): 8158 – 8165.
- 14 FRANCIS M, OLIVIER B, MONIQUE R, et al. Modeling anaerobic digestion of microalgae using ADM1 [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(13): 6823 – 6829.
- 15 张良佳,胡伟莲,陈纪忠. 内循环厌氧反应器流动模型及反应过程模拟[J]. 环境科学学报,2015,35(12): 3789 – 3796.
ZHANG L Q, HU W L, CHEN J Z. The study of flow model and reaction process simulation of inner circulation anaerobic reactor [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, 35(12):3789 – 3796. (in Chinese)
-

(上接第 244 页)

- 23 张玉玲,王松君,王璞珺,等. 微波消解植物灰分与环境土壤中微量元素的 ICP – AES 方法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2009, 29(8):2240 – 2243.
ZHANG Yuling, WANG Songjun, WANG Pujun, et al. Study of microelements in plant's ash and environmental soil by microwave digestion ICP – AES [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009,29(8):2240 – 2243. (in Chinese)
- 24 ZHANG Yi, HE Fang, GAO Zhenqiang, et al. Effects of ash-forming temperature on recycling property of bottomashes from rice residues [J]. Fuel, 2015, 162: 251 – 257.
- 25 VASSILEV Stanislav V, BAXTER David, VASSILEVA Christina G. An overview of the behaviour of biomass during combustion; Part II. ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types [J]. Fuel, 2014, 177(A): 152 – 183.
- 26 TAO Guangcan, GELADI Paul, LESTANDER Torbjörn A, et al. Biomass properties in association with plant species and assortments. II: a synthesis based on literature data for ash elements [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(5): 3507 – 3522.
- 27 SERNA-MAZA A, HEAVEN S, BANKS C J. Biogas stripping of ammonia from fresh digestate from a food waste digester [J]. Bioresource Technology, 2015, 190: 66 – 75.
- 28 ZHANG Lei, LEE Yong-woo, JAHNG Deokjin. Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199(15):36 – 42.
- 29 DEGERMENCI Nejdet, ATA Osman Nuri, YILDIZ Ergun. Ammonia removal by air stripping in a semi-batch jet loop reactor [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(1): 399 – 404.
- 30 LEI Xiaohui, SUGIURA Norio, FENG Chuanping, et al. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,145(3): 391 – 397.
- 31 PENGTHAMKEERATI P, SATAPANAJARU T, CHATSATAPATTAYAKUL N, et al. Alkaline treatment of biomass fly ash for reactive dye removal from aqueous solution [J]. Desalination, 2010, 261(1 – 2): 34 – 40.