

基于国产管式透气膜的养殖粪污沼液氨氮回收工艺装置构建及效能

李鹏, 郭旋, 钟华, 赵同科, 李吉进, 王甲辰, 张成军

引用本文:

李鹏, 郭旋, 钟华, 等. 基于国产管式透气膜的养殖粪污沼液氨氮回收工艺装置构建及效能[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 418–424.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0489>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

鸟粪石沉淀法回收猪场沼液氮磷工艺参数优化模拟研究

李爱秀, 翟中藏, 丁飞飞, 杜连柱, 张克强

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1270–1276 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0157>

猪粪秸秆沼液短程硝化反硝化快速启动及稳定运行研究

高兴东, 陈杨武, 付世玉, 董世阳, 周后珍, 罗娅君, 谭周亮

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1062–1070 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1323>

沼液在稻田的精确施用及其环境效应研究

杨润, 孙钦平, 赵海燕, 邹国元, 刘本生, 李恋卿

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1566–1572 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1617>

秋闲期沼液施用对黑土区土壤氮素损失的影响

刘聪, 郑瑶琪, 刘爽, 刘庆平, 闫立龙

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2528–2536 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1022>

狐尾藻净化生猪养殖场沼液的研究

吴晓梅, 叶美锋, 吴飞龙, 黄薇, 林代炎

农业环境科学学报. 2018, 37(4): 796–803 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1188>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李鹏, 郭旋, 钟华, 等. 基于国产管式透气膜的养殖粪污沼液氨氮回收工艺装置构建及效能[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 418–424.

LI P, GUO X, ZHONG H, et al. Recovery of ammonia nitrogen from biogas slurry of digested livestock manure using indigenous tubular gas-permeable membrane[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(2): 418–424.

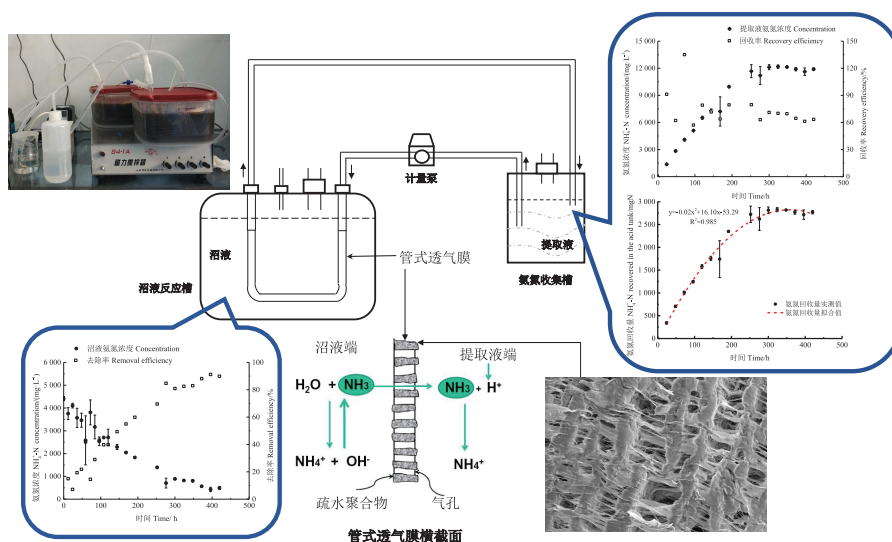


开放科学 OSID

基于国产管式透气膜的养殖粪污沼液氨氮回收工艺装置构建及效能

李鹏^{1,2}, 郭旋^{1,2}, 钟华^{1,2}, 赵同科^{1,2}, 李吉进¹, 王甲辰¹, 张成军^{1,2*}

(1.北京市农林科学院植物营养与资源环境研究所, 北京 100097; 2.中国-新西兰水环境研究联合实验室, 北京 100097)



摘要:为了探讨利用国产透气膜回收沼液氨氮的可行性及实际效果,以国产管式透气膜为关键组成部件构建沼液氨氮回收工艺模拟实验装置,开展沼液氨氮回收动态实验研究。结果表明:随着透气膜分离氨氮回收实验装置的运行,沼液氨氮浓度总体下降明显,提取液氨氮浓度呈先线性增加而后稳定在一定水平的变化规律;运行396 h后沼液氨氮去除率可达91.2%;根据氨氮回收速率的变化,装置运行过程可分为氨氮回收(0~252 h)和损失(252~420 h)两个阶段;氨氮回收阶段,提取液氨氮浓度小于10 000 mg·L⁻¹,单位体积氨氮平均回收速率为1 190 mg·L⁻¹·d⁻¹,氨氮损失阶段,提取液氨氮浓度平稳保持在11 200~12 180 mg·L⁻¹,单位体积氨氮平均回收速率仅为35 mg·L⁻¹·d⁻¹。若要令该工艺更为高效运行,可考虑增强沼液反应槽密封性,以降低沼液中气态NH₃的挥发损失,另外可将提取液pH是否超过7确定为是否应更换新提取液的指示参数。利用国产透气膜构建的沼液氨氮回收工艺过程可有效回收沼液氨氮,回收率接近80%。

关键词:养殖粪污;沼液;氨氮;回收;透气膜

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)02-0418-07 doi:10.11654/jaes.2021-0489

收稿日期:2021-04-24 录用日期:2021-09-13

作者简介:李鹏(1980—),男,山东济南人,博士,副研究员,从事水污染防治和废水资源化处理方向研究。E-mail:lipeng80520@126.com

*通信作者:张成军 E-mail:Zhanglei68@163.com

基金项目:国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2017YFE0109800);北京市农林科学院植物营养与资源研究所科技能力提升专项(YZS201907);北京市农林科学院创新能力建设项目(KJCX20190302)

Project supported: The Key Project for Intergovernmental Cooperation in International Science, Technology and Innovation of the National Key Research and Development Program of China(2017YFE0109800); The Scientific and Technological Capacity Improvement Project of the Institute of Plant Nutrition and Resources, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences(YZS201907); Innovation Capacity Building Project of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences(KJCX20190302)

Recovery of ammonia nitrogen from biogas slurry of digested livestock manure using indigenous tubular gas-permeable membrane

LI Peng^{1,2}, GUO Xuan^{1,2}, ZHONG Hua^{1,2}, ZHAO Tongke^{1,2}, LI Jijin¹, WANG Jiachen¹, ZHANG Chengjun^{1,2*}

(1. Institute of Plant Nutrition, Resources and Environment, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 2. China-New Zealand Joint Laboratory of Water Environment Research, Beijing 100097, China)

Abstract: Dynamic experimental studies were conducted to explore the feasibility and practicality of recovering ammonia nitrogen from biogas slurry of livestock manure using an experimental device configured by an indigenous tubular gas-permeable membrane. The results showed that the ammonia nitrogen content in the biogas slurry decreased significantly, whereas the ammonia nitrogen content in the extract solution increased linearly and then stabilized at a high level. After 396 h of device operation, 91.2% of the ammonia nitrogen in the biogas slurry was removed. Based on the variations in the ammonia recovery velocity, the operating time of the device was divided into two stages, the ammonia recovery stage (0~252 h) and the ammonia loss stage (252~420 h). At the ammonia recovery stage, the ammonia nitrogen content of the extracted solution was $<10\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the average ammonia nitrogen recovery velocity per unit volume was $1\,190\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. At the ammonia loss stage, the ammonia nitrogen content of the extracted solution remained stable ranging from $11\,200$ to $12\,180\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the average ammonia nitrogen recovery velocity per unit volume was $35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. For efficient ammonia extraction, it is recommended to keep the biogas slurry reaction tank airtight to reduce the volatilization of gaseous NH_3 . Additionally, when the pH of the extract exceeds 7, it can be used as an indicator for replacing the extract solution with a fresh solution. Ammonia nitrogen could be effectively recovered from biogas slurry using an indigenous tubular gas-permeable membrane with a recovery efficiency of about 80%.

Keywords: livestock manure; biogas slurry; ammonia nitrogen; recovery; gas-permeable membrane

农业面源已成为我国乃至世界各地主要的污染源之一,其中氮(N)、磷(P)等营养物质过量输入水体会导致大规模的水体富营养化问题,严重破坏水体生态环境^[1]。2020年第二次全国污染源普查公报表明^[2],农业源总氮(TN)和总磷(TP)两种污染物排放量分别为141.49万t和21.20万t,分别占全国水体TN、TP排放量的46.5%和67.2%,而农业源TN和TP排放总量中的42.1%和56.5%来自畜禽养殖业。与第一次全国污染源普查公布的数据^[3]相比,畜禽养殖业TN、TP排放量虽然有所降低(降幅分别为41.8%和25.4%),但是它们占农业源排放总量的比例(第一次全国污染源普查结果显示,TN占比37.9%,TP占比56.3%)却呈升高态势,这说明畜禽养殖业污染在农业面源污染中的贡献更为突出,对畜禽养殖业污染的控制依旧是农业面源污染治理的重中之重。厌氧发酵工艺是畜禽粪污处理的重要方式之一,尤其是沼气工程发展迅猛^[4-5]。我国沼气发酵工艺多为湿法发酵(总固体含量低于10%),大中型沼气工程每年都会产生大量沼液。沼液因含有丰富的氮、磷、钾养分,铁、锌、铜等微量元素,有机质,氨基酸,维生素及多种有益菌群等物质^[6-8],所以沼液还田被认为是一种低成本资源化、减量化利用模式。还田模式需要配套一定面积的土地,且仅能在旱季和需肥期实施,长期施用沼液还可能引起土壤氮、磷累积,并造成淋失、流失等二次污染,对地下水和地表水水质构成一定威胁。

氨氮是养殖业废水氮排放的主要形态^[9],过量氨氮排入水体会导致富营养化,破坏河口、海洋环境^[10]。另一方面,氨是农业肥料和化工行业中常用的高值化学品。目前制氨的手段极为消耗能源,且对全球变暖贡献极大^[11-12]。从环境和经济的角度出发,开展养殖粪污沼液氨氮的去除和回收,开发环境友好且资源节约型沼液处理方式具有非常重要的意义。

目前国际上常见的废液氨氮提取回收技术工艺主要包括吹脱、鸟粪石沉淀、反渗透、离子交换吸附和透气膜过程回收等^[13-17],ZAREBSKA等^[18]对6类氨氮回收工艺进行了综述,指出透气膜过程回收能耗为 $0.18\text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$,与同样生产液体硫酸铵的吹脱回收氨氮相比,透气膜过程回收工艺的单位能耗仅为后者的1/18,更加节能。透气膜分离过程是利用一种可透气但不透水的疏水膜材料,在合适的反应条件下实现液体与其所含气态物质分离的过程^[17],该分离过程包括氨气自膜一侧的溶液端透过多孔疏水膜,被膜另一侧设置的酸性提取剂吸收并富集,氨气进入酸提取剂后,与自由质子结合形成铵根离子进而转变为速效氮肥^[19]。近年来的少数报道中该工艺过程所用的透气膜均为国外生产^[17,19],我国市场虽有相同功能的膜材料商品^[20],但未见其在废水氮素回收方面的报道。基于此,本文构建氨氮回收实验装置,选取国内市售管式透气膜为主要功能部件开展沼液氨氮回收动态实验研究,探讨在我国开展透气膜过程回收沼液氨氮的

实际效果,为环境友好、资源节约型沼液处理工艺的研发提供案例和数据基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

构建基于透气膜的沼液氨氮回收实验装置(图1),采用管式透气膜作为主要功能部件,将其安装在实验装置的沼液反应槽内。透气膜通过市售获得,膜管规格为8 mm×10 mm(内径×外径),孔径2.5 μm。供试养殖粪污沼液取自河北省廊坊市某生猪养殖场(常年存栏生猪5万头,年出栏生猪15万头)粪污处理站UASB处理单元出水,用塑料桶收集,运回实验室置于5℃冷藏备用。沼液过60目尼龙筛后,搅拌混合均匀取样作为供试处理对象。经测试分析,供试沼液pH为8.31,TN浓度为5 215 mg·L⁻¹,氨氮浓度为4 416 mg·L⁻¹,TP浓度为649.5 mg·L⁻¹,化学需氧量(COD_{Cr})浓度为4 620 mg·L⁻¹,电导率(EC)为35.7 mS·cm⁻¹。

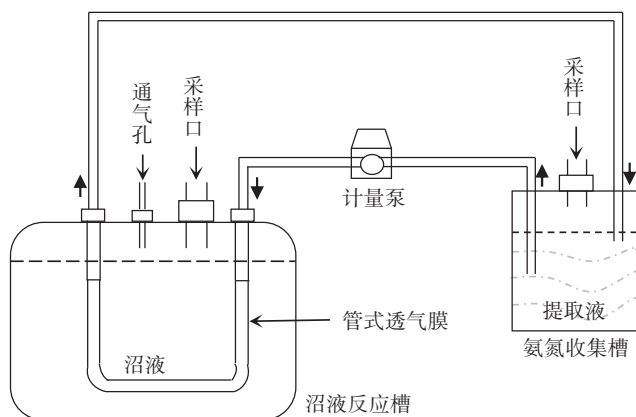


图1 基于管式透气膜的沼液氨氮回收实验装置

Figure 1 Schematic diagram of experimental device for ammonia recovery from biogas slurry of digested livestock manure based on tubular gas-permeable membrane

1.2 实验设计

如图1所示,基于透气膜的沼液氨氮回收实验装置包括沼液反应槽、氨氮收集槽、氨氮分离传输系统等主要结构。沼液反应槽设计最大容积为2 L,槽上加盖,盖上有4个端口,分别为提取液入口、提取液出口、采样口和通气孔端口;氨氮收集槽最大容积300 mL,槽上加盖,盖上有3个端口,分别为提取液入口、提取液出口和采样口;氨氮分离传输系统将沼液反应槽和氨氮收集槽通过计量泵、传输管相连,氨氮收集槽提取液出口经传输管与计量泵进液端连接,计量泵出液端经传输管与沼液反应槽提取液入口端

相连,沼液反应槽提取液入口端与出口端连接透气膜,沼液反应槽提取液出口经传输管与氨氮收集槽提取液入口端相连,实现提取液在氨氮收集槽与沼液反应槽间的循环流动。该装置可同时实现提取液循环流动、沼液和提取液间歇取样、沼液氮素经透气膜分离后被提取液回收等过程。

将1.2 L供试沼液置入沼液反应槽,配制0.5 mol·L⁻¹浓度的稀H₂SO₄作为酸性提取液,取250 mL提取液置入氨氮收集槽内。设置计量泵,令提取液以4 mL·min⁻¹的流速在沼液反应槽与氨氮收集槽间循环流动。实验装置在室温下运行18 d,装置运行过程中考察沼液和提取液pH、氨氮等指标的变化状况。

1.3 样品采集与分析

自沼液氨氮回收实验装置运行时开始计时,每隔12 h测定1次沼液和提取液pH及EC,第1 d至第7 d每隔12 h测定一次沼液和提取液氨氮浓度,第8 d开始每隔24 h测定一次沼液和提取液氨氮浓度。每次均采集2个沼液平行样和2个提取液平行样进行指标测定。

每个沼液样采集5 mL、每个提取液样采集2 mL用于测定氨氮浓度,沼液及提取液TN和氨氮的测定分别采用过硫酸盐消解法和水杨酸盐法(HACH分光光度计,DR6000),pH采用PHS-3C型精密数显pH计测定,EC采用便携式电导率仪(HACH,HQ14d)测定,pH与EC测定均采用浸入待测液面2 cm以下原位测定方式,测完每个样品pH及EC后用蒸馏水冲洗pH计或电导率仪3次,再用吸水纸吸干。运行结束后留取沼液和提取液样品,采用高温催化燃烧氧化-非色散红外吸收法(耶拿multi N/C 3100分析仪)测定总有机碳(TOC)含量。

沼液氨氮去除率计算方法如式(1)所示:

$$R_{em} = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_t \cdot V_t}{C_0 \cdot V_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_{em} 为氨氮去除率,%; C_0 为考察时段初始时刻沼液氨氮浓度,mg·L⁻¹; C_t 为运行时间 t 时沼液氨氮浓度,mg·L⁻¹; V_0 为考察时段初始时刻沼液体积,L; V_t 为运行时间 t 时沼液体积,L。

沼液氨氮回收率计算方法如式(2)所示:

$$R_{ec} = \frac{C_{Et} \cdot V_{Et}}{C_0 \cdot V_0 - C_t \cdot V_t} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R_{ec} 为氨氮回收率,%; C_{Et} 为运行时间 t 时提取液氨氮浓度,mg·L⁻¹; V_{Et} 为运行时间 t 时提取液体积,L。

1.4 数据统计与分析

数据结果以平行样均值表示,采用SPSS 13.0软

件进行数据处理和统计分析,使用Excel 2010和Origin 9.0软件进行图形绘制。

2 结果与讨论

2.1 对沼液氨氮的去除效果

由图2可知,随着透气膜氨氮回收实验装置运行时间的增加,沼液氨氮浓度逐渐降低,由初始的 $4\,416\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至第396 h后的 $425\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,最高去除率达91.2%。装置运行12 h后,沼液氨氮浓度降为 $3\,756\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率为14.9%,再运行12 h(总运行时间24 h)后,沼液氨氮浓度又有所升高,为 $4\,106\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率也降至7.1%,继续运行35 h(总运行时间59 h)沼液氨氮浓度降至 $2\,582\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,再运行13 h(总运行时间72 h)后,沼液氨氮浓度又回升至 $3\,808\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。沼液氨氮浓度经过开始运行期间的波动之后,一直呈下降趋势直至276 h,由 $3\,808\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $705\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率由14.5%升至84.7%。276~420 h运行时间内,沼液氨氮浓度下降速率相对前期有所放缓,由 $705\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $490\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

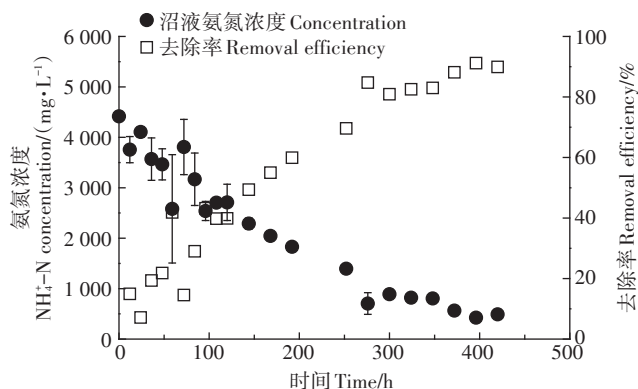


图2 沼液氨氮浓度及其去除率

Figure 2 Changes of ammonia nitrogen concentrations of biogas slurry and ammonia nitrogen removal efficiency

装置运行24 h和72 h时,沼液氨氮浓度呈现两个峰值(图2),分别比各自前一监测时间(12、59 h)的沼液氨氮浓度提高了9.3%和47.5%,对应两个时间点的沼液pH比各自前一监测时间分别升高0.16、0.08个单位。沼液中富含有机质^[5],装置运行初期氨氮浓度的波动可能与沼液中含氮有机物发生生物降解有关,如蛋白质在细菌分泌的水解酶催化作用下降解为氨基酸,氨基酸进一步水解生成 NH_3 ^[21],在水中水解生成氢氧化铵,从而提高水的pH值。根据沼液中 NH_4^+ 存在的主要化学平衡反应方程式(3)可知, OH^- 浓度

增大,系统更易产生大量 NH_3 ,有利于氨氮经透气膜进入提取液进而使回收量增加^[22],所以装置运行24 h和72 h后氨氮回收率显著提高,分别为91.2%和135.1%(图3)。GARCÍA-GONZÁLEZ等^[23]在研究微曝气对养殖粪污水氨氮回收影响时发现,无曝气处理养殖污水氨氮同样存在先升高而后降低的现象。



2.2 对沼液氨氮的回收效果

由图3可知,随着透气膜氨氮回收实验装置的运行,提取液氨氮浓度呈现出先线性增加而后稳定在一定水平的变化规律。装置运行24 h后,提取液氨氮浓度为 $1\,370\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氨氮回收率为91.2%,再运行24 h(总运行第48 h)后,回收率为62.2%,继续运行24 h(总运行第72 h)后,氨氮回收率急剧变化,上升至135.1%。装置总运行时间第96 h时氨氮回收率降至57.1%,而后有所提高,达到79.2%,直至252 h时提取液氨氮浓度升至 $11\,680\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氨氮回收率为79.6%,为继第72 h后运行过程所得的最高值。0~252 h时间段内,提取液氨氮浓度小于 $10\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,提取液对氨氮单位时间平均回收速率为 $1\,190\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$;252~420 h运行时段内,提取液氨氮浓度平稳保持在 $11\,200\sim 12\,180\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,氨氮回收率在61.3%~79.6%范围内,提取液对氨氮单位时间平均回收速率仅为 $35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

透气膜氨氮回收实验装置运行前240 h,提取液pH小于3.5,运行至252 h时,提取液pH上升至7.45(图4),此时也是提取液氨氮浓度、氨氮累积回收量由持续增加变为保持平稳的转变时刻(图3、图5)。对0~240 h阶段提取液pH与氨氮累积回收量进行相关性分析可知(图6),两者存在极显著的线性正相关

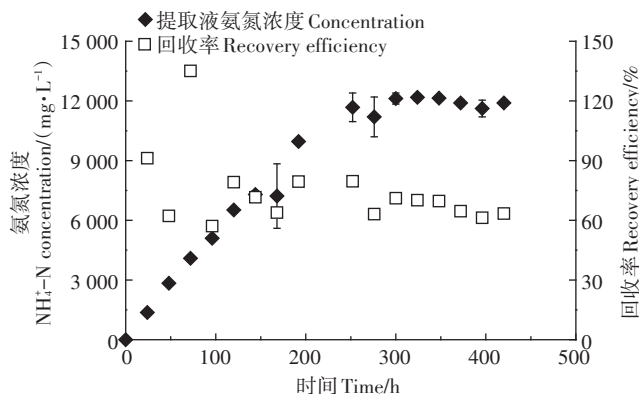


图3 提取液氨氮浓度及其回收率

Figure 3 Changes of ammonia nitrogen concentrations of extraction solution and ammonia nitrogen recovery efficiency

($\alpha=0.01$), Pearson 相关系数为 0.96, 这说明在提取液与透过膜的 NH_3 未完全反应的条件下, pH 可直接反映提取液可回收氮素的能力及回收程度, pH 越低, 该工艺提取液可回收氨氮的容量越大, pH 越接近 7, 提取液对氨氮的回收程度越高, 可回收氨氮的容量越小。实验装置运行第 240~252 h 的 12 小时内, 提取液 pH 由小于 4 急剧升至 7.5 左右, 随后始终保持在 7.6 ± 0.1 水平, 这说明经过 252 h 提取液与 NH_3 的反应, H^+ 已被消耗殆尽, NH_3 与酸溶液间的反应由以化学反应为主逐渐过渡为以溶解为主。气体溶解中的“双膜理论”认为, 在气、液界面两侧, 分别存在相对稳定的气膜和液膜, 在气膜和液膜内只存在层流, 气体分子只能依靠扩散通过^[24]。在稀硫酸提取液过量存在的条件下, 稀硫酸与 NH_3 快速反应生成稳定的化合物, 迁移过来的 NH_3 在气相中始终为 O^{25} , 当稀硫酸反应完全, H^+ 被耗尽时, 提取液侧气相 NH_3 相较于膜和沼液侧阻力增加, NH_3 不再轻易被回收。

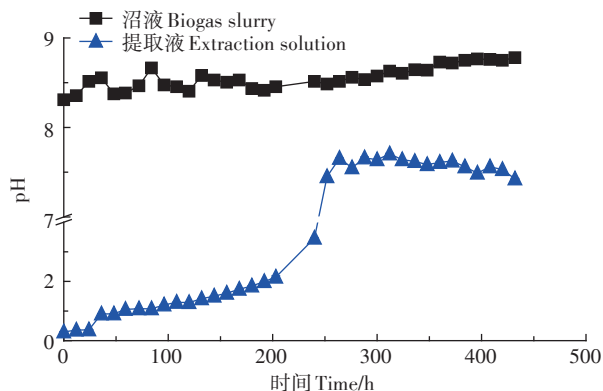


图4 沼液及提取液 pH

Figure 4 Changes of pH of biogas slurry and extraction solution

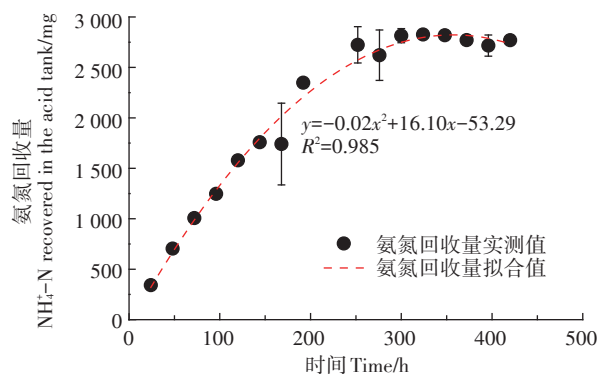


图5 提取液氨氮累积回收量随实验装置运行时间变化及其曲线拟合

Figure 5 Changes of ammonia recovered in the acid tank with the operating time of experimental device and its curve fitting

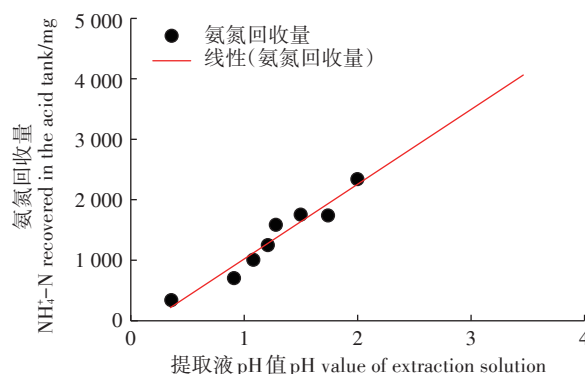


图6 实验装置运行 0~240 h 提取液 pH 与氨氮累积回收量间的相关性

Figure 6 The correlation between pH value and recovered ammonia nitrogen of extraction solution in the first 240 h

2.3 透气膜回收沼液氨氮的平衡分析

氨氮回收速率是非线性增加的, 如图 5 所示, 氨氮累积回收量随运行时间的推移呈二次曲线方式增加 ($\alpha < 0.05$, $R^2 = 0.985$), 在沼液氨氮回收实验装置运行前 252 h 的单位时间氨氮回收速率远大于装置运行 252 h 以后。据此将实验装置运行时间分为 0~252 h 和 252~420 h 两个阶段(表 1), 第一阶段 252 h 处理过程中, 实验装置对沼液氨氮的平均回收速率为 $1190 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (以 N 计, 下同), 氨氮回收率为 79.6%; 第二阶段 170 h 处理过程中, 实验装置对沼液氨氮的平均回收速率仅为 $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 氨氮回收率也只有 4.9%。本研究结果与 GARCÍA-GONZÁLEZ 等^[9]在实验室运用相同工艺对初始氨氮浓度为 $4293 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的养猪粪污沼液的氨氮提取实验所获结果整体规律一致, 试验共运行 32 d, 前 25 d 沼液氨氮的平均回收速率为 $405 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 回收率为 71%, 25~32 d 沼液氨氮的平均回收速率为 $81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 相应期间氨氮回收率为 45%。

第一阶段(运行 0~252 h), 去除、回收和损失的氨氮量分别占沼液初始总氨氮量的 64.6%、51.4% 和 13.2%; 第二阶段(运行 252~420 h), 去除、回收和损失的氨氮量分别占 252 h 时沼液总氨氮量的 50.4%、2.5% 和 47.9%, 本阶段工艺回收的氨氮量占初始沼液总氨氮量比例极低(2.5%), 也印证了提取液 pH 达 7 后 NH_3 不易被回收的推论。因此, pH 达到 7 以上意味着提取液对氨氮的回收达到饱和, 在工程实际应用中, 提取液 pH 可作为是否需更换提取液以保持氨氮可持续高效回收的指示参数。本研究氨氮收集系统并非密闭系统, 因此损失的氨氮大部分以气态挥发的

表1 透气膜氨氮回收实验装置的氮素回收质量平衡分析表

Table 1 Mass balances of the recovery of nitrogen in biogas slurry using the established experimental device

运行时间阶段 Phases after the experiment device started to run/h	初始沼液氨氮 Initial $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in biogas slurry/ mg	残留沼液氨氮 Remained $\text{NH}_4^+\text{-N}$ N in biogas slurry/mg	沼液氨氮去除 量 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removed from biogas slurry/mg	提取液氨氮回 收量 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ recovered in the acid solution/mg	氨氮去除率 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency/%	氨氮回收率 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ recovery efficiency/%	氨氮最高回收速率 Maximum $\text{NH}_4^+\text{-N}$ recovery rate/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	氨氮平均回收 速率 Average $\text{NH}_4^+\text{-N}$ recovery rate/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)
0~252	5 299	1 878	3 421	2 724	64.6	79.6	1 431	1 190
252~420	1 878	932	946	46	50.4	4.9	215	35
0~420	5 299	932	4 367	2 770	82.4	63.4	1 431	833

形式溢散,第一阶段工艺过程以回收氨氮为主,第二阶段以氨氮气态挥发损失为主。对透气膜回收工艺运行过程中沼液氨氮的平衡分析可知,若要该工艺达到高效的运行效果,把握合适的运行时间极为重要。

本研究前 252 h 氨氮平均回收速率、最大回收速率分别为 $1\,190\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $1\,431\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$,均高于 GARCÍA-GONZÁLEZ 等^[9]的研究结果,其研究中氨氮去除率和回收率分别为 70% 和 80%,回收率高于本研究;252~420 h 氨氮平均回收速率、最大回收速率分别下降为 35、 $215\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$,氨氮去除率和回收率分别降至 50.4% 和 4.9%,第二阶段氨氮平均回收速率及回收率均明显低于 GARCÍA-GONZÁLEZ 等^[9]的研究结果,其通过向反应体系加入 NaOH 溶液的方式调节 pH 保持在 8.5~9.0,同时以新增酸性提取液方式保证提取液 pH 始终低于 1.5,本研究中实验装置运行 252 h 后沼液和提取液 pH 分别为 8.48 和 7.45,未对两种溶液体系进行酸碱调节,提取液 pH 超过 7 后,氨氮可回收容量变小,从而导致氨氮平均回收速率和回收率相对较低。

根据所配制提取液摩尔质量可知,提取液含 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}^+$,250 mL 提取液理论上可吸收 0.25 mol 氨氮,即 $3\,500\text{ mg}$ 氮。由于实验装置沼液反应槽上盖上设置了取样口及排气孔,运行期间反应槽并不密封,因此沼液中转化的气态 NH_3 有一部分溢出损失到空气中,第 324 h 提取液中累积氨氮回收量最高为 $2\,826.7\text{ mg}$,占提取液理论可吸收氨氮量的 80.8%。在工程实际应用中,可考虑设置密封的氨氮反应槽,以降低沼液中气态 NH_3 的挥发损失,使氮素回收量更接近理论值。

2.4 氨氮回收过程对沼液和提取液有机物的影响

第二次全国污染源普查公报中,农业源水污染物 COD 年排放量达 $1\,067.1\text{ 万 t}$,占全国排放量的 49.8%,其中畜禽养殖业的 COD 年排放占比达 93.8%^[2],考察氨氮回收过程对沼液及提取液中有有机物的影响极为必要。TOC 能较全面地反映水体有机物的污染程度,

实验装置运行 420 h 后,沼液 TOC 浓度为 $1\,150.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,此时提取液 TOC 浓度为 $36.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,由供试沼液和提取液体积计算 TOC 总量并对二者进行对比可知,装置运行 420 h 后提取液 TOC 总量仅为沼液 TOC 总量的 0.65%,这说明提取液回收氨氮时并未对沼液所含有有机物产生回收效果。沼液和提取液 TN 浓度分别为 $970.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $12\,050.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,结合 TOC 浓度计算经氨氮回收装置处理后沼液、提取液的碳氮比分别为 1.186 和 0.003,后者仅为前者的 0.25%。实验装置运行 420 h 后,提取液氨氮浓度为 $11\,900\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,由此可知本研究所构建的选用国内市售管式透气膜为主要功能部件的氨氮回收装置获得的提取液以氨氮为主,沼液中的有机物几乎不会进入提取液端,不影响国产透气膜对沼液氨氮的回收,达到了氨氮与有机物直接分离的效果。

3 结论

(1)随着透气膜氨氮回收实验装置运行,沼液氨氮浓度总体下降明显。初期(72 h 前)沼液中的含氮有机物发生降解,沼液氨氮存在一定波动性;运行 396 h 后,沼液氨氮去除率可达 91.2%,前 276 h 运行期间氨氮去除速率高于后 144 h 氨氮去除速率。沼液中的有机物几乎不会进入提取液端,该过程可实现氨氮与有机物的直接分离。

(2)随着透气膜氨氮回收实验装置的运行,提取液氨氮浓度呈现先线性增加而后稳定在一定水平的变化规律。根据单位时间氨氮回收速率的变化,将实验装置运行时间分为两个阶段,第一阶段(0~252 h),提取液氨氮浓度小于 $10\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,单位体积氨氮平均回收速率为 $1\,190\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$;第二阶段(运行 252~420 h),提取液氨氮浓度平稳保持在 $11\,200\sim 12\,180\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,单位体积氨氮平均回收速率仅为 $35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

(3)对回收装置氮素回收质量平衡分析可知,第一阶段工艺过程以回收氨氮为主,第二阶段工艺过程

大部分氨氮以气态形式挥发损失。若要该工艺达到更高效的运行效果,可考虑增强沼液反应槽的密封性,以降低沼液气态 NH_3 的挥发损失,另外可将提取液 pH 是否超过 7 确定为是否应更换新提取液的指示参数。

参考文献:

- [1] LI X, WELLEN C, LIU G X, et al. Estimation of nutrient sources and transport using spatially referenced regressions on watershed attributes: A case study in Songhuajiang River Basin, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(9): 6989–7001.
- [2] 生态环境部, 国家统计局, 农业农村部. 第二次全国污染源普查公报[R]. 北京: 生态环境部, 国家统计局, 农业农村部, 2020. Ministry of Ecological Environment, National Bureau of Statistics, Ministry of Agriculture and Rural Affairs. The second national pollution source census bulletin[R]. Beijing: Ministry of Ecological Environment, National Bureau of Statistics, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, 2020.
- [3] 环境保护部, 国家统计局, 农业部. 第一次全国污染源普查公报[R]. 北京: 环境保护部, 国家统计局, 农业部, 2010. Ministry of Environmental Protection, National Bureau of Statistics, Ministry of Agriculture. The first national pollution source census bulletin[R]. Beijing: Ministry of Environmental Protection, National Bureau of Statistics, Ministry of Agriculture, 2010.
- [4] 屠云璋, 吴兆流. 2011 年大中型沼气产业发展报告[J]. 太阳能, 2012(2): 23–25. TU Y Z, WU Z L. Report on the development of large and medium-sized biogas industry in 2011[J]. *Solar Energy*, 2012(2): 23–25.
- [5] LIU Y, KUANG Y Q, HUANG N S, et al. Popularizing household-scale biogas digesters for rural sustainable energy development and greenhouse gas mitigation[J]. *Renewable Energy*, 2008, 33(9): 2027–2035.
- [6] 任南琪, 王爱杰, 马放. 产酸发酵微生物生理生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 31–32. REN N Q, WANG A J, MA F. Physiological ecology of acid-producing biogas microorganisms[M]. Beijing: Science Press, 2005: 31–32.
- [7] TANI M, SAKAMOTO N, KISHIMOTO T, et al. Utilization of anaerobically digested dairy slurry combined with other wastes following application to agricultural land[J]. *International Congress Series*, 2006, 1293: 331–334.
- [8] MARCATO C E, PINELLI E, POUECH P, et al. Particle size and metal distributions in anaerobically digested pig slurry[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 2340–2348.
- [9] GARCÍA -GONZÁLEZ M C, VANOTTI M B, SZOGI A A. Recovery of ammonia from anaerobically digested manure using gas-permeable membranes[J]. *Scientia Agricola*, 2016, 73(5): 434–438.
- [10] PAERL H W. Assessing and managing nutrient-enhanced eutrophication in estuarine and coastal waters: Interactive effects of human and climatic perturbations[J]. *Ecologica Engineering*, 2006, 26(1): 40–54.
- [11] FUNDERBURG E. Why are nitrogen prices so high? The Samuel Roberts Noble Foundation agriculture news and views 2001[EB/OL]. (2001–04–01)[2021–04–24]. [https://www.noble.org/news/publications/ag-](https://www.noble.org/news/publications/ag-news-and-views/2001/april/why-are-nitrogen-prices-so-high)
- [news-and-views/2001/april/why-are-nitrogen-prices-so-high](https://www.noble.org/news/publications/ag-news-and-views/2001/april/why-are-nitrogen-prices-so-high).
- [12] IFA. Energy efficiency and CO_2 emissions in ammonia production[R]. Paris: IFA, 2009.
- [13] LIN H, WU X, MILLER C, et al. Pilotscale field study for ammonia removal from lagoon biogas using an acid wet scrubber[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2014, 49(6): 439–448.
- [14] NELSON N O, MIKKELSEN R L, HESTERBERG D L. Struvite formation to remove phosphorus from anaerobic swine lagoon effluent [C]//MOORE J A. 8th International Symposium Animal, Agricultural, and Food Processing Wastes, Michigan: ASAE, 2000: 18–26.
- [15] MASSE L, MASSÉ D I, PELLERIN Y, et al. Osmotic pressure and substrate resistance during the concentration of manure nutrients by reverse osmosis membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 348(1/2): 28–33.
- [16] MILAN Z, SANCHEZ E, WEILAND P, et al. Ammonia removal from anaerobically treated piggery manure by ion exchange in columns packed with homoionic zeolite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 1997, 66(1): 65–71.
- [17] VANOTTI M B, SZOGI A A. Systems and methods for reducing ammonia emissions from liquid effluents and for recovering the ammonia: 9005333[P]. 2015–10–29.
- [18] ZAREBSKA A, ROMERO N D, CHRISTENSEN K V, et al. Ammonium fertilizers production from manure: A critical review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(14): 1469–1521.
- [19] DUBE P J, VANOTTI M B, SZOGI A A, et al. Enhancing recovery of ammonia from swine manure anaerobic digester effluent using gas-permeable membrane technology[J]. *Waste Management*, 2016, 49: 372–377.
- [20] 丁建武, 卢辉. 膨体聚四氟乙烯(ePTFE)膜的应用与发展[J]. 广东化工, 2014, 41(9): 127–128. DING J W, LU H. The application and development of expanded polytetrafluoroethylene membrane[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, 41(9): 127–128.
- [21] 刘培桐. 环境学概论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995: 84–87. LIU P T. The introduction to environmental science[M]. Beijing: Higher Education Press, 1995: 84–87.
- [22] GARCÍA -GONZÁLEZ M C, VANOTTI M B. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effects of waste strength and pH[J]. *Waste Management*, 2015, 38: 455–461.
- [23] GARCÍA -GONZÁLEZ M C, VANOTTI M B, SZOGI A A. Recovery of ammonia from swine manure using gas-permeable membranes: Effects of aeration[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 152: 19–26.
- [24] 王凯雄, 朱尤峰. 水化学[M]. 二版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 207. WANG K X, ZHU Y F. Water chemistry[M]. 2nd Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2016: 207.
- [25] 张秀芝, 王静, 张雨山, 等. 气态膜吸收法脱除水中氨的传质效果[J]. 化工进展, 2011, 30(2): 438–441, 462. ZHANG X Z, WANG J, ZHANG Y S, et al. Study on mass transfer performance of removal ammonia in water by gas membrane absorption process[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2011, 30(2): 438–441, 462.