

# 惰性填料种类对猪场沼液氨吹脱效果的影响

邹梦圆, 董红敏, 朱志平<sup>\*</sup>, 占源航, 尹福斌, 张万钦, 曹起涛

(中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

**摘要:** 氨吹脱作为猪场沼液的预处理方法, 其处理效果受填料等多种因素的影响。分别采用空心多面球、鲍尔环和流化床填料在 pH 值 10.5, 气液比 2 000, 温度 30 °C 的条件下吹脱猪场沼液, 结果表明: 空心多面球和流化床对沼液氨氮 (ammonia nitrogen,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ) 的平均去除率显著高于鲍尔环填料 ( $P < 0.05$ ), 吹脱 2 h, 氨氮的平均去除率分别为 80.7%、59.0% 和 77.4%。投加 NaOH 使沼液化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 因压缩双电层和混凝而降低, 总固体 (total solid, TS) 和挥发性固体 (volatile solid, VS) 因  $\text{OH}^-$  对微生物结构的破坏和大分子物质的水解而增加。吹脱过程使 COD 部分提高, 而 TS 和 VS 有所降低。3 种填料的性能参数差异导致吹脱后沼液 COD 平均去除率的变化和 VS 的平均去除率不同, 但不存在显著差异 ( $P > 0.05$ ), 流化床填料对 TS 的平均去除率显著高于空心多面球 ( $P < 0.05$ )。选定空心多面球吹脱 20 L 沼液 2 h, 1 L 的 1 mol/L 硫酸吸收液对吹脱尾气中氨气的平均吸收率为 35.8%, 兼顾吸收效果和经济性。

**关键词:** 氨; 去除效果; 沼液; 流化床填料; 空心多面球填料; 鲍尔环填料

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.23.023

中图分类号: X713

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2018)-23-0186-07

邹梦圆, 董红敏, 朱志平, 占源航, 尹福斌, 张万钦, 曹起涛. 惰性填料种类对猪场沼液氨吹脱效果的影响[J]. 农业工程学报, 2018, 34(23): 186-192. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.23.023 <http://www.tcsae.org>  
Zou Mengyuan, Dong Hongmin, Zhu Zhiping, Zhan Yuanhang, Yin Fubin, Zhang Wanqin, Cao Qitao. Effect of different types of sluggishness packings on ammonia stripping of piggery biogas slurry[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(23): 186-192. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.23.023 <http://www.tcsae.org>

## 0 引言

随着中国畜牧业的集约化和规模化发展, 大量集中产生的养殖废弃物使得农业生态环境被污染的风险日益加剧。近年来, 利用厌氧发酵处理畜禽粪污的沼气工程迅速发展<sup>[1]</sup>, 沼气工程不仅可以实现养殖废弃物的资源化利用, 而且能够防治农业环境污染, 同时具有较好的生态与经济效益<sup>[2]</sup>, 但是沼气工程中产生的沼渣沼液等残余物还需要进行后续处理与利用。沼液成分复杂, 不同原料厌氧发酵后特征差异较大<sup>[3-5]</sup>。作为优质的液体肥料来源, 沼液富含氮、磷、钾等营养元素和铜、铁、锌、锰等微量元素, 此外还有氨基酸、水解酶、维生素等微生物代谢产物以及植物病虫害抑制物质<sup>[6]</sup>, 但种养不平衡、土地紧张和运输成本过高<sup>[7]</sup>等现实问题使沼液资源化利用受阻; 沼液也是高浓度的有机废水, 其碳氮比低, 氨氮浓度高, 可生化性差, 达标排放成本高<sup>[8-9]</sup>, 如何对沼液进行深度处理已经成为大中型沼气工程长期稳定运行的关键。

吹脱法是以空气作为载体通入水中, 在碱性条件下使气水充分接触, 利用废水中所含氨氮的实际浓度与平衡浓度的差异, 气相中氨气浓度始终低于此条件下的平衡浓度, 废水中溶解的氨可以不断越过气液界面进入气相, 从而脱除氨氮的方法<sup>[10]</sup>。影响氨吹脱效率的关键因素包括 pH 值、气液比、温度、吹脱时间和水力负荷等<sup>[11-12]</sup>。由于脱氮率高, 操作灵活且占地小, 氨吹脱工艺被广泛应用于稀土废水<sup>[13]</sup>、垃圾渗滤液<sup>[14-15]</sup>、市政废水<sup>[16]</sup>、养殖废水<sup>[17-19]</sup>和焦化废水<sup>[20]</sup>等多种类型高氨氮废水的预处理环节。国内外学者针对单独或以组合工艺采用氨吹脱处理畜禽养殖场沼液<sup>[21-25]</sup>也开展了一系列研究, 但针对不同惰性填料对猪场沼液氨吹脱效果的研究较少。

本文分别采用空心多面球、鲍尔环和流化床填料对猪场沼液进行氨吹脱处理, 研究不同惰性填料对氨的吹脱效果以及吹脱后沼液中 COD、TS 和 VS 的变化情况, 选定氨吹脱的较优填料后, 进一步研究不同摩尔浓度的硫酸吸收液吸收吹脱尾气中氨气的效果, 为沼液的深度处理提供技术参数。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

如图 1 所示, 试验装置包括控制单元和吹脱单元, 吹脱单元又包括吹脱塔、储液池和吸收装置。控制单元采用 PLC (S7-200, 德国西门子公司) 编程控制, 包括曝气风机 (RT-H3285AA, 苏州市贝雷克机械设备有限公司)

收稿日期: 2018-09-10 修订日期: 2018-10-22

基金项目: 农业废弃物厌氧发酵及资源化成套技术与设备研发项目 (2017YFD0800804) 资助

作者简介: 邹梦圆, 研究方向: 农业废弃物处理与利用。

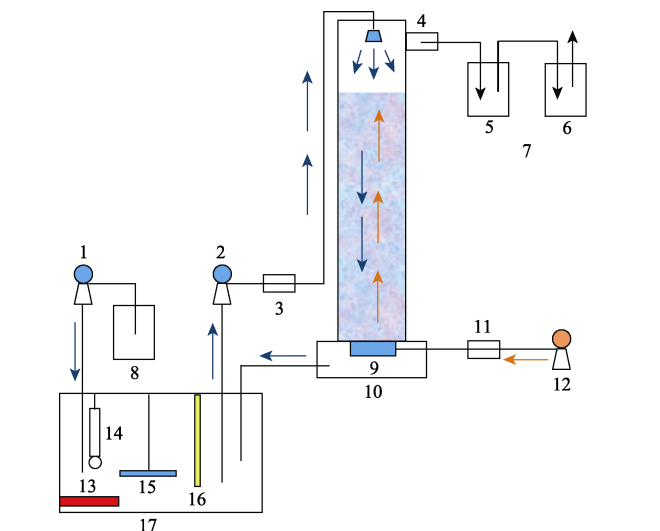
Email: zoumengyuan1228@sina.com

\*通信作者: 朱志平, 博士, 研究员, 研究方向: 畜禽环境效用机理及调控方法。Email: zhuzhiping@caas.cn

司)变频调节、pH 计读数显示、搅拌器频率调节板块和 10 英寸彩色显控触摸屏 (SK-102HE, 深圳市显控自动化技术有限公司)。显控触摸屏整合储液池中沼液温度的设定与数值显示还有加热棒、曝气风机、沼液和加药蠕动泵 (204K, 重庆市杰恒蠕动泵有限公司) 以及搅拌器的开关功能。沼液温度接近设定值后, 加热棒加热缓慢直至温度达到设定值后停止加热。

吹脱塔材质为有机玻璃, 高 1.5 m, 内径 0.15 m (高径比 10:1), 顶部有排气口, 排气口下方是喷淋头, 内部装填填料层, 底部有曝气头, 曝气头通过管路连接气体转子流量计 (LZM-15G, 余姚市工业自动化仪表厂) 和曝气风机, 吹脱塔底部还有回水管路与储液池连接。储液池材质为不锈钢, 长 0.6 m, 宽 0.5 m, 高 0.5 m, 有效容积 150 L, 内部安装搅拌器、pH 计 (PG-118, 上海市经米仪器仪表有限公司)、温度热电偶探头 (WRN-001, 泰州市昊嘉电热电器有限公司) 和加热棒。加药蠕动泵通过管路连接碱液罐, 用于调节储液池中沼液的 pH 值, 碱液罐材质为有机玻璃, 有效容积 5 L, 沼液蠕动泵通过管路一端连接储液池, 一端连接液体转子流量计 (LBZ-6, 杭州市富阳华仪仪表有限公司) 后连接喷淋头, 沼液和加药蠕动泵均可调节进水量。吸收装置包括吸收罐和中和罐, 材质为有机玻璃, 有效容积 5 L, 吸收罐通过管路连接排气口和中和罐, 中和罐通过管路接入大气。

吹脱开始时, 曝气风机曝气, 吹脱塔中空气由底部向上流动, 沼液蠕动泵抽提, 沼液自喷淋头向下流出, 到吹脱塔底部后进入储液池, 再经沼液蠕动泵抽提, 循环往复。空气和吹脱尾气从排气口排出后, 氨气被吸收液吸收, 尾气经过 NaOH 溶液中和酸性, 最后排入大气。控制单元控制 3 套并列排放的吹脱单元, 用于平行试验。



1. 加药蠕动泵 2. 沼液蠕动泵 3. 液体流量计 4. 排气口 5. 吸收罐 6. 中和罐 7. 吸收装置 8. 碱液罐 9. 曝气头 10. 吹脱塔 11. 气体流量计 12. 曝气风机 13. 加热棒 14. pH 计 15. 搅拌器 16. 温度热电偶 17. 储液池  
1. Alkaline solution peristaltic pump 2. Biogas slurry peristaltic pump 3. Liquid flowmeter 4. Gas outlet 5. Absorption tank 6. Neutralization tank 7. Absorption plant 8. Alkaline solution tank 9. Aeration device 10. Stripping tower 11. Gas flowmeter 12. Aerator 13. Heating rod 14. pH meter 15. Mixing device 16. Temperature thermocouple 17. Liquid storage tank

图 1 吹脱单元示意图

Fig.1 Schematic diagram of stripping part

## 1.2 试验水质

试验所用沼液为河北省衡水市某规模化猪场沼气工程厌氧发酵出水, 经过絮凝沉淀、固液分离和纸带过滤预处理, 试验水质指标如表 1 所示。猪场沼气工程连续运行, 每次取用沼液进行试验并完成指标检测间隔 2~3 d, 故各批次试验的水质存在一定差异。

表 1 氨吹脱试验用沼液水质指标

Table 1 Water quality index of biogas slurry in ammonia stripping experiments

指标 Index	氨氮 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/ (mg·L <sup>-1</sup> )	总氮 TN/ (mg·L <sup>-1</sup> )	化学需氧 量 COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	pH 值 pH value	总固体 Total solid/%	挥发性固 Volatile solid/%
沼液 Biogas slurry	649.1±60.5	707.1±66.1	793.4±60.5	7.87±0.06	0.34±0.08	0.29±0.11

## 1.3 试验设计

填料是装填于吹脱塔内的惰性固体物料, 作为气液两相传质的主要场所, 是决定氨吹脱效果的关键<sup>[26]</sup>。如图 2 所示, 空心多面球的球心有 1 道绕过球面的加固环, 加固环的上下各有 1 个半球, 每个半球里都有 12 片球瓣沿球体中心轴呈放射状环绕放置, 具有气速高、叶片多和阻力小的特性。鲍尔环在拉西环的基础上改进而成, 环壁有两排带内伸舌叶的窗孔, 弯入环内指向环心的舌叶在环中心相搭, 可以充分利用内表面积。流化床填料为空心结构, 内外共有 3 层空心圆, 外周边带齿, 具有比表面积大和脱氮、分解有机物能力强的特性, 常用作流化床反应器中的好氧生物载体。比表面积、孔隙率和填料因子等参数是衡量填料性能的主要依据, 比表面积决定气液接触面积, 孔隙率影响气液流动阻力, 填料因子是比表面积与孔隙率 3 次方的比值, 干填料因子反映几何特性, 湿填料因子反映流体力学性能。试验用填料性能参数如表 2 所示。



a. 空心多面球  
a. Polyhedral hollow ball  
b. 鲍尔环  
b. Pall ring  
c. 流化床  
c. Fluidized bed

图 2 氨吹脱试验用 3 种填料

Fig.2 Three types of packing materials in ammonia stripping experiments

隋倩雯等<sup>[23]</sup>的研究表明, 在 pH 值为 10.5, 气液比为 2 000~2 500, 温度为 30 °C 的运行条件下吹脱猪场厌氧消化液, 氨氮去除率较高为 81.84%, 兼顾去除率与经济性。本试验以此参数为基础, 在储液池中加入 50 L 猪场沼液, 打开搅拌器 (80~120 r/min), 投加 NaOH 调节 pH 值为 10.5, 设定曝气风机频率并调节沼液蠕动泵, 保持气液比为 2 000, 设定储液池中沼液温度均匀加热至 30 °C。空心多面球、鲍尔环和流化床填料的直径均为 25 mm, 材质均为聚丙烯塑料, 分别在吹脱塔中装填 3 种

填料至高度为 1 m, 吹脱 5 h, 间隔 30 min 取样 150 mL, 每次试验在 3 套吹脱单元中同时进行作为平行试验。通过沼液氨氮和总氮 (total nitrogen, TN) 的浓度变化曲线分析不同惰性填料对氨的吹脱效果, 研究加碱调节 pH 值对沼液 COD、TS 和 VS 的影响以及采用不同惰性填料吹脱后上述指标的变化情况。选定氨吹脱的较优填料后, 在吸收罐中分别添加 1 L 的 1、1.5 和 2 mol/L 硫酸吸收液, 研究不同摩尔浓度的硫酸吸收液吸收吹脱尾气中氨气的效果。

表 2 氨吹脱试验用填料性能参数

Table 2 Performance parameters of packings in ammonia stripping experiments

填料种类 Types of packing materials	性能参数 Performance parameters			
	比表面积 Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup> )	孔隙率 Voidage/%	干填料因子 Dry packing factor/m <sup>-1</sup>	堆积密度 Density/(个·m <sup>-3</sup> )
空心多面球 Polyhedral hollow ball	500	84	844	85 000
鲍尔环 Pall ring	155	87	239	53 500
流化床 Fluidized bed	>500	>95	—	135 256

1.4 指标检测与数据处理

对采集样品的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TN、COD、pH 值、TS 和 VS 等主要水质指标进行测定分析。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、TN 和 COD 分别采用水杨酸-次氯酸钠分光光度法、过硫酸钾氧化-紫外分光光度法和重铬酸钾法, 测试仪器为 HACH COD Reactor Model DR 6000 (HACH Company, USA), pH 值采用 METTLER TOLEDO FiveGo F2-Standard 便携式 pH 计 (METTLER TOLEDO Company, CH) 测定, TS 采用烘干称质量法测定, VS 采用灼烧称质量法测定。

试验数据采用 Microsoft Excel 2016 处理, 采用 SAS 9.2 统计软件进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 填料种类对沼液氨氮和总氮去除率的影响

吹脱塔中分别装填空心多面球、鲍尔环和流化床填料, 试验结果表明, 经过 5 h 吹脱, 沼液氨氮的平均质量浓度分别由 (626.7±38.4)、(655.3±92.5) 和 (665.3±12.5) mg/L 降为 (73.0±1.0)、(151.0±19.0) 和 (64.7±18.9) mg/L (图 3a), 平均去除率分别为 88.4%、77.0% 和 90.3% (图 3b); 总氮的平均质量浓度分别由 (660.0±66.0)、(665.0±15.0) 和 (766.7±61.8) mg/L 降为 (120.0±12.0)、(160.0±16.0) 和 (113.3±34.0) mg/L (图 3c), 平均去除率分别为 81.8%、75.9% 和 85.2% (图 3d)。空心多面球和流化床填料对沼液氨氮的去除率显著高于鲍尔环填料 ( $P<0.05$ ), 相比鲍尔环, 空心多面球和流化床填料的比表面积与堆积密度更大, 从而增大吹脱塔中的气液接触面积和填充率, 延长沼液的停留时间, 提高氨氮的平均去除率。当沼液吹脱 2 h 时, 沼液氨氮的平均去除率已经分别达到 80.7%、59.0% 和 77.4%, 总氮的平均去除率已经分别达到 78.3%、62.7% 和 72.2%。采用空心多面球和流化床填料吹脱 150 min 时, 氨氮和总氮的平均质量浓度高于 120 min, 采用空心多面球吹脱 240 和 300 min

时, 总氮的平均质量浓度分别高于 210 和 270 min, 相邻取样时间采集的样品中氨氮和总氮的平均质量浓度并不存在显著差异 ( $P>0.05$ ), 可能是因为吹脱塔中气液分布不均产生返混现象或者取样不均匀等偶然因素造成。综合考虑运行能耗以及氨氮和总氮的去除效果, 本试验将空心多面球作为优选的吹脱填料, 吹脱时间控制在 2 h 以内。本试验结果与其他氨吹脱试验结果具有可比性, 龚川南<sup>[25]</sup>报道在温度为 30 °C, 气液比为 4 000, pH 值分别为 9、10 和 11 的条件下吹脱奶牛养殖场沼液, 吹脱柱中分别装填直径为 25 mm, 材质为聚丙烯塑料的空心多面球和鲍尔环填料, 装填空心多面球填料的吹脱柱中沼液氨氮的平均去除率均高于鲍尔环填料, pH 值为 11 时, 采用空心多面球和鲍尔环填料吹脱后, 沼液氨氮的平均去除率分别为 88% 和 76%。

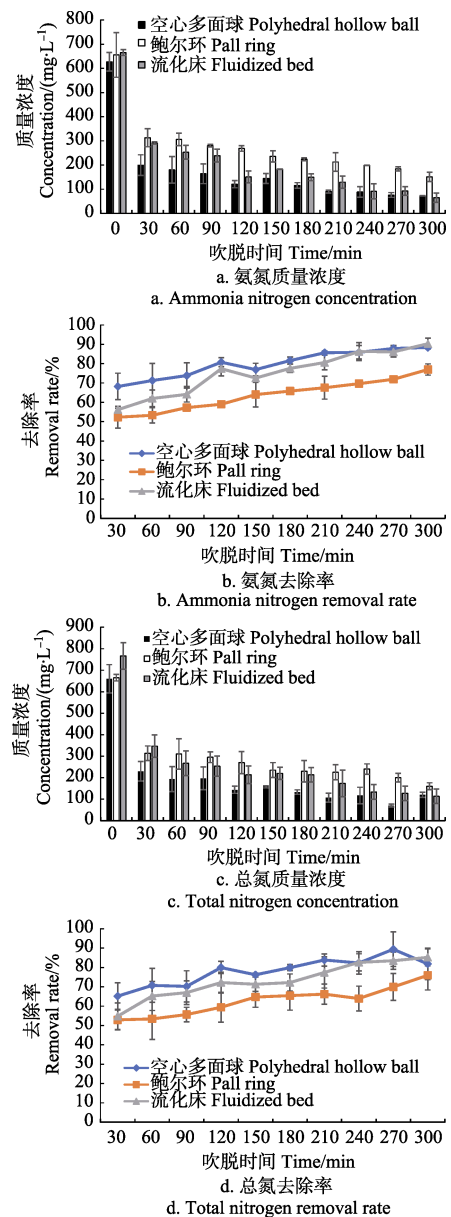


图 3 采用不同惰性填料沼液中氨氮和总氮的质量浓度与去除率随吹脱时间的变化

Fig.3 Variations of concentration and removal rate of ammonia nitrogen and total nitrogen with time in biogas slurry with different types of packings

## 2.2 填料种类对吹脱后沼液 COD 变化的影响

调节废水 pH 值常用的碱有 NaOH 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 等<sup>[12, 27]</sup>, 由于添加 Ca(OH)<sub>2</sub> 后废水在吹脱过程中容易产生堵塞填料和设备管道的沉淀物, 并且 NaOH 破坏废水缓冲体系的能力更强<sup>[28]</sup>, 本试验采用 NaOH 调节沼液的 pH 值。当 NaOH 的平均投加量为 3.7 g/L 时, 吹脱液原液的 pH 值平均由 7.87 升高到 10.52。如表 3 所示, 加碱调节 pH 值后, 吹脱液原液的 COD 分别由 (756.0±38.9)、(860.0±32.4) 和 (834.7±28.7) mg/L 下降为 (495.0±7.1)、(593.0±14.0) 和 (573.5±23.5) mg/L, 平均去除率分别为 34.5%、31.0% 和 31.3%。这可能是因为投加 NaOH 不仅使沼液中电解质的浓度增大, 胶体双电层的厚度被压缩, 颗粒之间吸引聚集沉淀<sup>[29-30]</sup>, 还可以促进沼液中的 Ca<sup>+</sup>和 Mg<sup>+</sup>形成 CaCO<sub>3</sub>和 Mg(OH)<sub>2</sub><sup>[31]</sup>, 具有一定的混凝效果。Braz 等<sup>[32]</sup>对酿酒废水进行混凝处理, 在投加 Ca(OH)<sub>2</sub> 调节 pH 值为 6.0 时, COD 的去除率为 29.7%。龙潇等<sup>[33]</sup>投加 NaOH 澄清电厂循环排污水, 混凝澄清后出水中 COD<sub>Mn</sub> 的去除率为 50%~60%。隋倩雯等<sup>[23]</sup>向猪场厌氧消化液中投加 5 g/L 的 Ca(OH)<sub>2</sub> 时, COD 的去除率最高为 30.13%。

表 3 加碱与吹脱后化学需氧量 COD 的变化

Table 3 Variation of chemical oxygen demand (COD) after adding sodium hydroxide and ammonia stripping

填料种类 Types of packing materials	原液 COD 质量浓度 Content of COD in biogas slurry/ (mg·L <sup>-1</sup> )	加碱后 COD COD after adding sodium hydroxide		吹脱后 COD COD after ammonia stripping	
		质量浓度 Content (mg·L <sup>-1</sup> )	去除率 Removal rate/%	质量浓度 Content (mg·L <sup>-1</sup> )	去除率 Removal rate/%
空心多面球 Polyhedral hollow ball	756.0±38.9	495.0±7.1	34.5	550.0±25.6	27.2
鲍尔环 Pall ring	860.0±32.4	593.0±14.0	31.0	676.3±35.8	21.4
流化床 Fluidized bed	834.7±28.7	573.5±23.5	31.3	637.3±7.1	23.6

吹脱塔中分别装填空心多面球、鲍尔环和流化床填料, 试验结果表明, 经过 5 h 吹脱, 加碱后吹脱液的 COD 分别升高到 (550.0±25.6)、(676.3±35.8) 和 (637.3±7.1) mg/L, 这可能是因为吹脱过程不断消耗沼液中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 OH<sup>-</sup>形成 NH<sub>3</sub>, 沼液中电解质的浓度降低, 胶体双电层的厚度增加, 颗粒之间凝聚力减弱<sup>[30]</sup>, 混凝效果减弱。Raboni 等<sup>[34]</sup>采用鲍尔环填料吹脱垃圾渗滤液, 混凝阶段加入质量分数 35% 的 NaOH 和 41% 的 FeCl<sub>3</sub> 溶液, COD 的去除率达 50% 以上, 吹脱阶段 COD 的去除率继续提高不足 5%, 与本试验的结果不符, 可能是因为垃圾渗滤液与本试验吹脱的猪场沼液成分不同, FeCl<sub>3</sub> 的加入也强化了混凝效果。最终, 经过加碱和吹脱后, 沼液 COD 的平均去除率分别为 27.2%、21.4% 和 23.6%。相比加碱, 吹脱过程中沼液 COD 的平均去除率分别降低了 7.3%、9.6% 和 7.6%, 3 种填料对于加碱与吹脱后沼液 COD 平均去除率的变化不存在显著差异 ( $P>0.05$ )。投加 NaOH 可以降低沼液的部分 COD, 但吹脱过程又使沼液的 COD 有所提高。

## 2.3 填料种类对吹脱后沼液 pH 值变化的影响

吹脱塔中分别装填空心多面球、鲍尔环和流化床填料, 如表 4 所示, 试验结果表明, 经过 5 h 吹脱, 沼液的 pH 值分别由 (10.51±0.03)、(10.54±0.01) 和 (10.50±0.02) 降为 (10.17±0.03)、(10.27±0.05) 和 (10.01±0.04), 平均降幅分别为 0.34、0.27 和 0.49。流化床填料对于沼液吹脱后 pH 值的降幅极显著高于空心多面球和鲍尔环填料 ( $P<0.01$ ), 空心多面球对于沼液吹脱后 pH 值的降幅显著高于鲍尔环填料 ( $P<0.05$ )。在吹脱过程中, 吹脱塔形成的错流环境使得气液接触时间依然较短, 无法有效地去除沼液中含有的 CO<sub>2</sub> 和 VFA 等酸性物质<sup>[25]</sup>, 随着吹脱的持续进行, NH<sub>3</sub> 不断逸出, 沼液中氨氮的质量浓度也不断降低, 导致吹脱后沼液的 pH 值有一定程度的降低, 有利于后续沼液 pH 值的调节。

表 4 吹脱前后沼液 pH 值、TS 和 VS 的变化

Table 4 Variations of pH value, total solid and volatile solid before and after ammonia stripping

填料种类 Types of packing materials	吹脱前 Before ammonia stripping			吹脱后 After ammonia stripping		
	pH 值 pH value	总固体 TS/%	挥发性固 体 VS/%	pH 值 pH value	总固体 TS/%	挥发性固 体 VS/%
空心多面球 Polyhedral hollow ball	10.51±0.03	0.76	0.25	10.17±0.03	0.70	0.20
鲍尔环 Pall ring	10.54±0.01	0.90	0.32	10.27±0.05	0.75	0.20
流化床 Fluidized bed	10.50±0.02	0.92	0.30	10.01±0.04	0.73	0.18

## 2.4 填料种类对吹脱后沼液 TS 和 VS 变化的影响

吹脱塔中分别装填空心多面球、鲍尔环和流化床填料, 试验结果表明, 投加 NaOH 调节沼液 pH 值为 10.5 后, 沼液 TS 的平均值分别由 0.29%、0.36% 和 0.35% 增加到 0.76%、0.90% 和 0.92%, 分别增加 166%、153% 和 162% (表 4)。沼液 VS 的平均值分别由 0.24%、0.31% 和 0.29% 增加到 0.25%、0.32% 和 0.30%, 这可能是因为大量的 OH<sup>-</sup>可以破坏沼液中微生物的细胞结构, 使胞内物质释放到胞外环境, 同时水解沼液中纤维素等大分子物质, 将部分有机物转化为可溶性物质<sup>[35]</sup>。Valo 等<sup>[36]</sup>采用 3.65 g/L 的 KOH 溶液在 170 °C 的条件下热处理市政与酿酒废水混合活性污泥, 60 min 后污泥中 TS 和 VS 的融出率分别为 51% 和 94%。刘晓玲<sup>[35]</sup>用 8 mol/L 的 NaOH 调节城市污泥混合液 pH 值为 12.0, 碱处理后污泥中 TS 和 VS 的融出率分别高于 37.0% 和 60.0%。

经过 5 h 吹脱, 沼液 TS 的平均值分别下降至 0.70%、0.75% 和 0.73%, 吹脱过程中 TS 的平均去除率分别为 7.2%、16.3% 和 20.7%, 流化床填料对沼液中 TS 的平均去除率显著高于空心多面球填料 ( $P<0.05$ )。沼液 VS 的平均值分别下降至 0.20%、0.20% 和 0.18%, 吹脱过程中 VS 的平均去除率分别为 20.5%、36.6% 和 41.5%, 3 种填料对沼液中 VS 的平均去除率不存在显著差异 ( $P>0.05$ )。这可能是因为吹脱过程不断消耗沼液中的 OH<sup>-</sup>, 部分固体沉淀脱稳破坏, 而且错流环境也使部分有机物逸散, 由于不同惰性填料的吹脱效果不同, 导致沼液吹脱后 TS

和 VS 的去除率存在差异。Laureni 等<sup>[37]</sup>发现硫酸吸收瓶前引入的一个 pH 值>12 的基础瓶可以截留猪场沼液氨吹脱尾气中超过 60% 的有机质和少于 3% 的氨气。投加 NaOH 可以增加沼液的 TS 和 VS, 但吹脱过程又使沼液的 TS 和 VS 都降低。

## 2.5 不同摩尔浓度硫酸吸收液对吹脱氨气的吸收效果

选定空心多面球作为吹脱填料, 吸收罐中分别添加 1 L 的 1、1.5 和 2 mol/L 硫酸吸收液, 储液池中添加 20 L 沼液, 投加 NaOH 调节 pH 值为 10.5, 设定曝气风机频率并调节沼液蠕动泵, 保持气液比为 2 000, 设定温度均匀加热至 30 °C。3 次重复试验结果表明, 经过 2 h 吹脱, 沼液氨氮的平均质量浓度分别由 (566.0±16.0)、(599.3±25.8) 和 (578.7±59.9) mg/L 降为(189.3±28.1)、(150.7±25.0) 和 (182.0±25.5) mg/L, 平均减少的氨氮总质量分别为 7 533.3、8 973.3 和 7 933.3 mg, 完成吸收后, 1 mol/L 的硫酸吸收液中氨氮的质量分别为 2 680.0、2 470.0 和 3 590.0 mg, 1.5 mol/L 的硫酸吸收液中氨氮的质量分别为 2 700.0、1 750.0 和 4 530.0 mg, 2 mol/L 的硫酸吸收液中氨氮的质量分别为 1 700.0、3 730.0、2 490.0 mg。如图 4 所示, 1、1.5 和 2 mol/L 的硫酸吸收液对沼液吹脱尾气中氨气的平均吸收率分别为 35.8%、36.7% 和 32.4%。3 种摩尔浓度的硫酸吸收液对吹脱尾气中氨气的平均吸收率不存在显著差异 ( $P>0.05$ ), 综合考虑吸收效果和经济性, 将 1 mol/L 的硫酸吸收液作为较优吸收液。Jiang 等<sup>[38]</sup>采用质量分数 92.5% 的硫酸吸收牛粪发酵沼液吹脱氨气, 吸收液通过蠕动泵泵入吸收塔, 进酸量为 327 ml/min 时, 2 L 硫酸对氨的吸收率为 73.8%。龚川南<sup>[25]</sup>以温度 40 °C、气液比 50 和 pH 值 10.5 的试验参数吹脱奶牛养殖场沼液, 将一定量硫酸铵固体溶于 0.4 mol/L 硫酸溶液中作为吸收液, 氨回收率基本达到 70% 左右。本试验硫酸吸收液对氨气的平均吸收率不足 40%, 可能是因为吸收液体积不足或吹脱时气液比较大, 导致氨气与吸收液接触时间较短。针对不同气液比下与不同体积硫酸吸收液对吹脱尾气中氨气的吸收效果可以进一步开展研究。

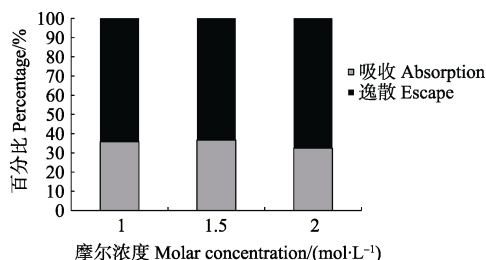


图 4 不同摩尔浓度硫酸吸收液对吹脱氨气的吸收率

Fig.4 Absorption rate of stripped ammonia in sulfuric acid absorbent with different molar concentrations

## 3 结论

本试验以猪场沼液为原料, 研究了不同惰性填料对氨的吹脱效果以及加碱和吹脱后沼液 COD、TS 和 VS 的变化情况, 还研究了不同摩尔浓度的硫酸吸收液吸收空心多面球填料吹脱尾气中氨气的效果, 主要结论如下:

1) 空心多面球和流化床填料对氨氮的平均去除率显著高于鲍尔环 ( $P<0.05$ ), 装填空心多面球、鲍尔环和流化床填料吹脱 2 h, 氨氮的平均去除率分别为 80.7%、59.0% 和 77.4%。选定空心多面球吹脱沼液 2 h 以内, 氨氮的去除效果较好且能耗较低。

2) 投加 NaOH 后, 沼液的 COD 因压缩双电层和混凝作用而降低, 吹脱后 COD 部分提高, 3 种填料对 COD 在加碱与吹脱后平均去除率的变化不存在显著差异 ( $P>0.05$ )。OH<sup>-</sup> 对微生物结构的破坏和大分子物质的水解作用使加碱后沼液的 TS 和 VS 增加, 不同惰性填料的吹脱效果使 TS 和 VS 在吹脱后的平均去除率存在差异, 流化床填料对 TS 的平均去除率显著高于空心多面球 ( $P<0.05$ ), 但 3 种填料对 VS 的平均去除率差异不显著 ( $P>0.05$ )。

3) 1、1.5 和 2 mol/L 的硫酸吸收液对氨气的平均吸收率分别为 35.8%、36.7% 和 32.4%, 吸收效果不存在显著差异 ( $P>0.05$ )。综合考虑吸收效果和经济性, 1 mol/L 的硫酸吸收液为较优选择。

## [参 考 文 献]

- [1] Appels L, Lauwers J, Degève J, et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(9): 4295–4301.
- [2] 陈玉成, 杨志敏, 陈庆华, 等. 大中型沼气工程厌氧发酵液的后处置技术[J]. 中国沼气, 2010, 28(1): 14–20. Chen Yucheng, Yang Zhimin, Chen Qinghua, et al. An overview on disposal of anaerobic digestate for large scale biogas engineering[J]. China Biogas, 2010, 28(1): 14–20. (in Chinese with English abstract)
- [3] 李沛雯, 曲英华, 徐奕琳, 等. 不同发酵原料沼液的养分含量及变化[J]. 中国沼气, 2012, 30(3): 17–20. Li Yiwen, Qu Yinghua, Xu Yilin, et al. Change of nutrition contents of biogas slurry with different fermentation raw materials[J]. China Biogas, 2012, 30(3): 17–20. (in Chinese with English abstract)
- [4] 靳红梅, 付广青, 常志州, 等. 猪、牛粪厌氧发酵中氮素形态转化及其在沼液和沼渣中的分布[J]. 农业工程学报, 2012, 28(21): 208–214. Jin Hongmei, Fu Guangqing, Chang Zhizhou, et al. Distribution of nitrogen in liquid and solid fraction of pig and dairy manure in anaerobic digestion reactor[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(21): 208–214. (in Chinese with English abstract)
- [5] 于晓东. 发酵原料对沼渣、沼液成分的影响及沼液在番茄栽培中的作用[D]. 泰安: 山东农业大学, 2016. Yu Xiaodong. Effects of Fermentation Raw Material on Composition of Biogas Residue, Biogas Slurry and Effects of Biogas Slurry in Tomato Cultivation[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2016. (in Chinese with English abstract)
- [6] 曹汝坤, 陈灏, 赵玉柱. 沼液资源化利用现状与新技术展望[J]. 中国沼气, 2015, 33(2): 42–50. Cao Rukun, Chen Hao, Zhao Yuzhu. Resource utilization of biogas slurry: Current status and future prospects[J]. China Biogas, 2015, 33(2): 42–50. (in Chinese with English abstract)

- [7] 马艳茹, 丁京涛, 赵立欣, 等. 沼液中氮的回收利用技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2018(3): 339—344.  
Ma Yanru, Ding Jingtao, Zhao Lixin, et al. Advances in recycling and reuse of nitrogen from biogas slurry[J]. Environmental Pollution & Control, 2018(3): 339—344. (in Chinese with English abstract)
- [8] 韩敏, 刘克锋, 王顺利, 等. 沼液的概念、成分和再利用途径及风险[J]. 农学学报, 2014, 4(10): 54—57.  
Han Min, Liu Kefeng, Wang Shunli, et al. Definition, ingredient, approaches and risks for reuse in biogas slurry[J]. Journal of Agriculture, 2014, 4(10): 54—57. (in Chinese with English abstract)
- [9] Limoli A, Langone M, Andreottola G. Ammonia removal from raw manure digestate by means of a turbulent mixing stripping process[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 176: 1—10.
- [10] 吴海忠. 吹脱法处理高氨氮废水关键因素研究进展[J]. 绿色科技, 2013(2): 144—146.
- [11] Gustin S, Marinsek-Logar R. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2011, 89(1): 61—66.
- [12] 奥斯曼·吐尔地, 杨令, 安迪, 等. 吹脱法处理氨氮废水的研究和应用进展[J]. 石油化工, 2014, 43(11): 1348—1353.  
Aosiman·Tuerdi, Yang Ling, An Di, et al. Progresses in air stripping for treatment of ammonia wastewater[J]. Petrochemical Technology, 2014, 43(11): 1348—1353. (in Chinese with English abstract)
- [13] 黄海明, 肖贤明, 晏波. 氨吹脱处理稀土分离厂中氨氮废水试验研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(8): 1062—1065.  
Huang Haiming, Xiao Xianming, Yan Bo. Experimental research on treatment of ammonia nitrogen wastewater by ammonia stripping in a rare earths separation factory[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(8): 1062—1065. (in Chinese with English abstract)
- [14] 刘琼霞. 氨吹脱-生物接触氧化工艺处理垃圾渗滤液中试验研究[D]. 柳州: 广西科技大学, 2013.  
Liu Qiongxia. Pilot Study on Treatment of Landfill Leachate by Ammonia Stripping-Biological Contact Oxidation Process[D]. Liuzhou: Guangxi University of Technology, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [15] Ferraz F M, Povinelli J, Vieira E M. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption[J]. Environmental Technology, 2013, 34(15): 2317—2326.
- [16] Park S, Kim M. Innovative ammonia stripping with an electrolyzed water system as pretreatment of thermally hydrolyzed wasted sludge for anaerobic digestion[J]. Water Research, 2015, 68: 580—588.
- [17] Liao P H, Chen A, Lo K V. Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping[J]. Bioresource Technology, 1995, 54(1): 17—20.
- [18] Zhang L, Lee Y W, Jahng D. Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggy wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199(2): 36—42.
- [19] 金要勇. 氨吹脱-混凝处理奶牛养殖废水厌氧出水的试验研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2015.  
Jin Yaoyong. Experimental Study on the Treatment of Anaerobic Effluent of Dairy Wastewater by Ammonia Stripping and Coagulation[D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2015. (in Chinese with English abstract)
- [20] 殷旭东, 李德豪, 毛玉凤, 等. 氨吹脱+铁碳微电解/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法联合预处理高浓度焦化废水[J]. 水处理技术, 2016(5): 120—123.  
Yin Xudong, Li Dehao, Mao Yufeng, et al. Pretreatment of high concentration coking wastewater by ammonia stripping and Fe-C micro-electrolysis combined with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. Technology of Water Treatment, 2016(5):120—123. (in Chinese with English abstract)
- [21] Bonmatí A, Flotats X. 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.
- [22] Lei X, Sugiura N, Feng C, et al. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(3): 391—397.
- [23] 隋倩雯, 董红敏, 朱志平, 等. 提高猪场沼液净化处理效果的氨吹脱控制参数[J]. 农业工程学报, 2012, 28(11): 205—211.  
Sui Qianwen, Dong Hongmin, Zhu Zhiping, et al. Ammonia stripping control parameters for improving effluent treatment effect in anaerobic digesters of piggery wastewater [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(11): 205—211. (in Chinese with English abstract)
- [24] 李勇. Fenton-氨吹脱-SBR 处理畜禽粪尿厌氧消化液的试验研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2012.  
Li Yong. Study on Fenton-ammonia Stripping-SBR Treatment of Anaerobic Digestion Water of Livestock Feces[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [25] 龚川南. 氨吹脱对奶牛养殖场沼液脱氮与氮回收研究[D]. 重庆: 西南大学, 2016.  
Gong Chuannan. Removal and Recovery of Nitrogen From Dairy Farm Biogas Slurry By Ammonia Stripping[D]. Chongqing: Southwest University, 2016. (in Chinese with English abstract)
- [26] 王伟. 新型填料影响吹脱解吸法去除废水中高浓度氨氮的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2013.  
Wang Wei. Study on Influence of a New Packing on Ammonia Nitrogen Removal from High Strength Ammonia Wastewater by Gas Stripping and Desorption Method[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [27] 陈建. 吹脱法处理垃圾渗滤液中高浓度氨氮的主要影响因素[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(4): 128—131.  
Chen Jian. Main disposal influencing factors of high concentration ammonia nitrogen in landfill leachate by air stripping method[J]. Environmental Science & Management, 2012, 37(4): 128—131. (in Chinese with English abstract)
- [28] 李瑞华, 韦朝海, 吴超飞, 等. 吹脱法预处理焦化废水中氨氮的条件试验与工程应用[J]. 环境工程, 2007, 25(3): 38—40.  
Li Ruihua, Wei Chaohai, Wu Chaofei, et al. The testing conditions of air stripping as a pretreatment for ammonia nitrogen in coke plant wastewater and project application[J]. Environmental Engineering, 2007, 25(3): 38—40. (in Chinese with English abstract)
- [29] Quan X, Ye C, Xiong Y, et al. Simultaneous removal of ammonia, P and COD from anaerobically digested piggery

- wastewater using an integrated process of chemical precipitation and air stripping[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1/2/3): 326–332.
- [30] 刘琪. 羟基镁铝复合物对水中重金属及腐植酸的去除研究[D]. 西安: 长安大学, 2012.
- Liu Qi. Removal Experimental Researching on Heavy Metal and Humic Acid in Water by Formation Compound Mg-Al Hydroxides[D]. Xi'an: Chang'an University, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [31] 陈颖敏, 孙心利, 吴静然. 循环水排污水回用中磷系阻垢剂对混凝效果的影响及措施[J]. *热力发电*, 2010, 39(1): 95–99.
- Chen Yingmin, Sun Xinli, Wu Jingran. Influence of phosphorous antiscalant used in recycling utilization system of blow-down water from circulating water upon the coagulation effect[J]. *Thermal Power Generation*, 2010, 39(1): 95–99. (in Chinese with English abstract)
- [32] Braz R, Pirra A, Lucas M S, et al. Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment[J]. *Desalination*, 2010, 263(1): 226–232.
- [33] 龙潇, 刘托民, 王平, 等. NaOH 在电厂循环排污水回用处理工程中的应用[J]. *给水排水*, 2011, 37(1): 57–59.
- [34] Raboni M, Viotti P. Predictive model of limestone scaling in ammonia stripping towers and its experimental validation on a treatment plant fed by MSW leachate-polluted groundwater[J]. *Waste Management*, 2017, 59: 537–544.
- [35] 刘晓玲. 城市污泥厌氧发酵产酸条件优化及其机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- Liu Xiaoling. The Condition Optimization of Sewage Sludge for Producing Volatile Fatty Acids and the Investigation of Acidogenic Mechanism[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008. (in Chinese with English abstract)
- [36] Valo A, Carrère H, Delgenès J P. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2004, 79(11): 1197–1203.
- [37] Laurenzi M, Palatsi J, Llovera M, et al. Influence of pig slurry characteristics on ammonia stripping efficiencies and quality of the recovered ammonium-sulfate solution[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, 88(9): 1654–1662.
- [38] Jiang A, Zhang T, Zhao Q B, et al. Evaluation of an integrated ammonia stripping, recovery, and biogas scrubbing system for use with anaerobically digested dairy manure[J]. *Biosystems Engineering*, 2014, 119(4): 117–126.

## Effect of different types of sluggishness packings on ammonia stripping of piggery biogas slurry

Zou Mengyuan, Dong Hongmin, Zhu Zhiping<sup>\*</sup>, Zhan Yuanhang, Yin Fubin, Zhang Wanqin, Cao Qitao

(*Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China*)

**Abstract:** The treatment effect of ammonia stripping which is a pretreatment method of piggery biogas slurry is affected by many factors including pH value, temperature, air liquid ratio and packings etc. On the basis of previous studies, ammonia stripping effects of piggery biogas slurry in polyhedral hollow ball, pall ring and fluidized bed packing were studied in this article. Effects of adding sodium hydroxide and stripping in different types of packings on chemical oxygen demand, total solid and volatile solid of biogas slurry were also discussed. 50 L piggery biogas slurry which had been pretreated by flocculation, solid-liquid separation and paper tape filtration in turn was added to each tank. The same volume of polyhedral hollow ball packing, pall ring packing and fluidized bed packing were loaded in the air stripping tower respectively. The packings material are polypropylene plastics, whose diameter are both 25 mm. Biogas slurry was stripped for 5 hours under the conditions with pH value of 10.5, air liquid ratio of 2 000 and temperature of 30 °C. 150 mL sample was taken from the tank every half hour during the stripping process. The stripping effects in different types of packings were analyzed. The results showed that the ammonia nitrogen average removal rates in polyhedral hollow ball packing and fluidized bed packing were significantly higher than that of pall ring packing ( $P < 0.05$ ) and the ammonia nitrogen average removal rates were 80.7%, 59.0% and 77.4%, respectively, when the air stripping tower ran for 2 hours. Considering the operational energy consumption and ammonia nitrogen and total nitrogen removal effects, polyhedral hollow ball packing was selected as the preferred material. The operation time should be controlled within 2 hours. The chemical oxygen demand of biogas slurry partial decreased on account of the compression of the twin electrical layer and coagulation after adding sodium hydroxide. The total solid and volatile solid of biogas slurry both increased because of the destruction of microorganism structure and the hydrolysis of macromolecular matters after adding sodium hydroxide. The chemical oxygen demand of biogas slurry partial increased, meanwhile, the total solid and volatile solid both decreased after ammonia stripping. The variations of chemical oxygen demand average removal rates and volatile solid average removal rates were different as a result of the differences in performance parameters of three types of packings, but they had no significant differences in three types of packings ( $P > 0.05$ ). The total solid average removal rate in fluidized bed packing was significantly higher than that of polyhedral hollow ball packing ( $P < 0.05$ ). 20 L piggery biogas slurry was stripped for 2 hours under the conditions with pH value of 10.5, air liquid ratio of 2 000 and temperature of 30 °C in polyhedral hollow ball packing and stripped ammonia was absorbed by 1 L sulfuric acid of 1, 1.5 and 2 mol/L, respectively. The average absorption rates were 35.8%, 36.7% and 32.4%, respectively, and they had no significant differences ( $P > 0.05$ ). Considering the absorption effect and economy, 1 mol/L sulfuric acid was selected as the preferred absorbent to absorb stripped ammonia.

**Keywords:** ammonia; removal efficiency; biogas slurry; fluidized bed packing; polyhedral hollow ball packing; pall ring packing