

Review of Pretreatment Technology before Biogas Slurry Used as Resource in China

Yunyi Zhou*, Ru Feng, Pan Zhu, Zhaohua Li, Qun Kang#

School of Resources and Environment, Hubei University, Wuhan Hubei
Email: 1694225276@qq.com, #kangqun@hubu.edu.cn

Received: Mar. 28th, 2020; accepted: Apr. 22nd, 2020; published: Apr. 29th, 2020

Abstract

The pretreatment technology before utilization of biogas slurry as resource was reviewed, including four aspects of suspension removal and heavy metal removal, ammonia nitrogen reduction and antibiotic degradation. And the research and development status and existing problems of integrated biogas slurry treatment equipment are analyzed. It is proposed that the optimizing combination of treatment technology, improving treatment efficiency, reducing cost and engineering application are still the future research directions of biogas slurry pretreatment technology.

Keywords

Biogas Slurry, Pre-Treatment, Suspension, Heavy Metal, Ammonia Nitrogen, Antibiotic, Review

我国沼液资源化利用的预处理技术综述

周云夷*, 冯如, 朱攀, 李兆华, 康群#

湖北大学资源环境学院, 湖北 武汉
Email: 1694225276@qq.com, #kangqun@hubu.edu.cn

收稿日期: 2020年3月28日; 录用日期: 2020年4月22日; 发布日期: 2020年4月29日

摘要

本文综述了我国沼液资源化利用前的预处理技术, 主要包括悬浮物去除、重金属去除、氨氮减量和抗生素降解这四个方面的研究进展。同时分析了一体化沼液处理设备研发现状和存在的问题。提出处理技术

*第一作者。

#通讯作者。

优化组合、提高处理效率、降低成本和工程化应用依然是沼液预处理技术未来的研究方向。

关键词

沼液, 预处理, 悬浮物, 重金属, 氨氮, 抗生素, 综述

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

沼液是一种优质的液体有机肥源, 含有植物生命活动所需要的多种养分, 可有效地被作物吸收利用[1]。目前沼液资源化利用途径中, 沼液作为水培营养液的研究较多。水培作为一种新型环保的栽培技术, 有效解决了作物生产受土壤资源短缺和自然条件的制约, 已成为发展现代农业的重要手段[2]。因此将沼液用以制作水培营养液, 在资源化利用沼液方面具有较广阔的前景[3]。

然而我国沼液成分复杂, 悬浮物和氨氮含量高, 还有各种浓度不等的重金属[4], 以及残留的抗生素。悬浮物上可能附着重金属, 且易造成管道和设备堵塞和后续处理障碍, 高浓度氨氮会降低营养液的溶解氧含量, 影响水培植物的根系生长; 单用简单的稀释法来降低氨氮会大大增加水的用量。因此在沼液资源化利用之前, 需进行去除悬浮物和重金属, 氨氮减量 and 抗生素降解的预处理。本文就沼液的预处理技术现状进行了综述, 分析了各种技术的优缺点, 可为沼液的绿色资源化利用提供参考。

2. 我国沼液预处理技术现状

2.1. 悬浮物去除技术

目前沼液中悬浮物的去除主要是通过过滤或者混凝沉淀的方法。何文博[5]等人利用三级(石英砂、无烟煤、火山岩)过滤 + 混凝沉淀的方法处理某猪场沼液, 对悬浮物的去除率达到了 97.13%。张智焯[6]等人对养猪场沼液进行了玉米秸秆 + 火山岩填料的过滤实验, 结果表明其悬浮物去除率可达 60%以上。杜龙龙[7]等人使用玉米秸秆、火山岩、石英砂依次对某猪粪发酵沼液进行过滤, 结果表明可以有效的去除沼液中悬浮物, 去除率超过 95%。Zhan [8]等人运用中试纸过滤与超滤相结合的工艺, 探索和确定猪场沼液分离液预处理新工艺的可行性, 结果显示, 其 TSS 去除率高达 95.71%。

填料过滤法过滤时间较长之后, 会发生堵塞等问题, 如果要换填料, 其工作量会比较大, 并且若填料和悬浮物混合在一起, 会增加接后处置和运输的困难。无纺布具备多种孔径可通过废水水质进行匹配, 其通用性强, 可以在多种污水的水处理过程中使用。无纺布过滤法与填料过滤法对比, 无纺布过滤装置操作比较简单, 应用一段时间后, 可按实际情况改换无纺布。然而因此, 无纺布过滤技术在沼液过滤预处理过程应用是具有一定的研究价值的。赵锦慧, 李兆华, 康群等[9]采用无纺布过滤沼液中的悬浮物, 结果表明: 以无纺布为过滤材料具有环保, 易降解的效果, 并且过滤装置过滤效果好, 通用性强, 便于更换, 无纺布的孔径可以根据不同水质进行选择, 可应用于多种污水的水处理。

李鹏[10]等人的实验结果表明: 混凝剂非离子型聚丙烯酰胺 PAM (人工合成有机高分子聚合物)对沼液悬浮物具有较好的去除效果, 去除率可达 44.9~67.6%, 其中添加阳离子型助凝剂对悬浮物去除效果最佳。

此外,石春芳[11]等人利用化学法从某污水处理厂的剩余污泥中制备生物絮凝剂,对某牛场沼液进行絮凝处理,结果表明其悬浮物去除率达到了53%以上。

2.2. 重金属去除技术

重金属问题长期以来一直备受人们关注,这是由于其对动物植物人类都具有毒性,同时其不易被降解,可随着食物链在生物体内向人类富集,损害人类健康;其次还可有效诱导出微生物体内对重金属的运输和毒性起到拮抗与解毒作用的抗性基因,对生态环境和人类造成更深远的影响[12]。

1) 重金属捕集剂法

重金属捕集剂法是在改进了传统化学沉淀法的基础上演变的一种优化方法,其原理是利用捕集剂上配位原子(S、O、N)与重金属离子的电负性差,常温下与重金属离子发生强烈的螯合反应去除重金属离子,故重金属捕集剂也叫重金属螯合剂。重金属捕集剂法作为一种高效的重金属去除方式,对于水中低浓度重金属去除,是一种经济可行的选择。薛杰春[13]筛选出了TMT-10作为最佳捕集剂,对模拟沼液进行了重金属去除实验,结果得出对Zn(II)、Cu(II)去除率分别为92.61%和90.77%,在最优条件下去除率分别为98.22%和92.65%。康群[14][15]采用TMT去除沼液中的重金属,结果表明:经TMT-15处理后所形成的沉淀物不会被雨水等物质溶解,不存在二次污染问题。并具有安全性高、去除效果好、具有选择性等特点。

张秀[16]等人针对于猪场废水中的Zn(II)和Cu(II),将DTC类基团引入壳聚糖分子链,得到新型的DTC类捕集剂,在最优条件下两种重金属去除率均达到99%以上。重金属捕集剂法来源广泛、无二次污染且去除效率良好,是沼液中重金属去除的主要方向之一[17],然而目前重金属捕集剂生产成本较高,这成为了制约其广泛应用的一个重要因素[18],因此未来还需进一步研究开发成本低并且高效的重金属捕集剂。

2) 吸附法

吸附法是去除水中重金属的一种有效快速的方法。吸附材料有多种。吸附法成本低,吸附能力强,但吸附容量小,选择性低,因此适宜重金属含量较低的水体。蒙脱石是典型的2:1型层状硅酸盐粘土矿物,其表面的负电荷能吸引沼液中可溶态的阳离子,并因其独特的层间结构而具有阳离子交换性、吸附性,成为废水处理领域研究热点[19]。王顺等[20]研究发现蒙脱石对模拟废水中的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 等具有很好的选择性和离子交换作用。蔡敏[21]等人以蒙脱石为吸附材料,对某大型养猪场的沼液进行实验。结果表明随着蒙脱石投加量的增加,沼液中Zn、Cu等的吸附量逐渐降低,去除率先增加后趋于平衡。最佳投加量为30 g/L, pH为8时,此时吸附效果最好,Zn、Cu、Mn、Ni、Cr、As的去除率分别为80.7%、82.1%、91.1%、91.3%、14.1%、60.4%。

叶欣[22]对某畜牧公司沼液进行了生物锰氧化物吸附实验,结果表明生物锰氧化物与化学合成锰氧化物1:1混合添加到沼液中对重金属的去除效果优于两种锰氧化物单独添加时的去除效果,混合添加时的最佳投加量为2 g/L,此时沼液中Cu、Zn、Cr、As相应的去除率分别为80.79%、92.27%、69.44%、83.25%。锰氧化物自身具有诸多优势,但相比其他氧化物仍有一些不足,例如其对As的吸附效率受pH影响较大,而铁氧化物可以在较大pH范围内对As有良好的吸附效果[23]。因此,可以进一步研究锰和其他金属的复合氧化物的结构性质特点,并将之应用于重金属去除领域之中。

Guo[24]等人研究了生物炭和沸石填料及其与生物吸附剂(复合微生物剂和小球藻)的配合使用,在人工湿地种植的水菠菜和植物对重金属的吸收中去除沼液中的重金属的效果,结果表明此工艺对锌和砷的去除率分别为8.15%~23.69%和35.38%~83.89%。生物炭与微生物相结合在去除沼液中As方面具有明显的优势。沸石、生物炭、复合菌剂和小球藻组合处理对降低菠菜地上部铜、锌积累的效果最好。生物炭

在菠菜地上部和地下部对 As 富集的还原效果最好。

3) 生物法

吴晓梅[25]等人利用多年生沉水植物狐尾藻对某生猪养殖场沼液进行了实验,结果表明其对沼液中 Cu 的去除率最高达到了 14.61%,对 Zn 的去除率最高达到了 25.66%,且当水力停留时间为四十天时,效果最好。周俊[26]等人对某奶牛养殖场沼液进行了生物沥浸试验,结果表明,沼液脱水后重金属 Cu、Zn 的去除率分别为 63.2%和 91.3%,且对沼液中的营养物质损失较小,不影响肥效。解晶钧[27]等人用选育的除臭菌系 I 和菌系 II 对某沼气工程的沼液进行了试验,探究重金属钝化的影响。其对重金属 As, Cu 和 Pb 残渣态进行了检测,结果发现菌系 I 对沼液处理后 As 和 Cu 残渣态含量较对照提高 15.92%和 42.34%,菌系 II 对沼液处理后 Cu 和 Pb 残渣态含量提高 56.41%和 24.65%。表明菌系能够促使重金属向有效性相对较低的残渣态转化。

2.3. 氨氮减量技术

当沼液作为营养液时,高浓度的氨氮会降低营养液的溶解氧含量,且会对植物生长造成毒害作用,使植物的生长发育严重受阻[28]。因此,目前沼液水培利用前一般都需要进行高倍稀释,从而降低沼液中的氨氮含量,这种方法操作简单,但却存在水资源浪费的潜在问题,同时,高倍稀释还可能导致沼液中促进植物生长的有益成分含量下降,影响其水培应用效果[29]。因此,在沼液水培利用前将氨氮预先进行去除,可在保持沼液中有益成分含量的基础上将沼液中的氨氮含量降至合适的水平,同时有助于在水培应用中大幅降低沼液的稀释倍数,减少用水量,节约水资源。

1) 生化处理法

生化处理处理沼液,容积负荷高,占地面积小,不受地理位置的制约,对环境的适应性较好,但一次性基建投资大,需要购置的设施设备多,正常运行对技术要求高,需要配备专业人员进行系统维护和管理,且较大的能耗导致运行费用较高。MBR 又称膜生物反应器(Membrane Bio-Reactor),是一种由膜分离单元与生物处理单元相结合的新型水处理技术。膜生物反应器既可作为小型的污水回用设备,又可作为大型污水处理厂的处理单元。邱俊[30]等人对某生态农业示范基地进行了工程试行调查,其对猪场的富余沼液应用了间歇 A/O + MBR 工艺,对氨氮的平均去除率达到了 84.12%。宋小燕[31]等人通过自主设计的 MBR 反应器对某高氨氮低碳氮比养猪沼液进行了中试工程,结果表明氨氮的平均去除率达到了 97.1%,最高可达 99.7%,并且出水稳定。MBR 以其出水水质好、抗负荷冲击能力强、占地小、易自动化等优点,被广泛应用于各种规模的畜禽养殖污染,但膜污染问题仍不可避免,并且是现阶段制约膜生物反应器发展的瓶颈。

短程硝化-厌氧氨氧化耦合反硝工艺(SNAD)是近年来研究者们提出的一种脱氮新工艺,即在一个反应器内亚硝化菌(AOB)和厌氧氨氧化菌(Anammox),进行自养脱氮反应,反硝化细菌则在有机物存在下,将自养脱氮产生的少量 NO_3^- -N 还原为 N_2 。鲁航[32]以某低碳氮比高氨氮猪场沼液为对象,在低溶解氧高氨氮的条件下实现了连续流态下 SNAD 工艺的启动,结果得出其对氨氮的平均去除率为 65.86%,同时发现随着 HRT(水力停留时间)的降低反应器对 NH_4^+ -N 的去除呈现先增强后减弱的变化趋势。当 HRT 为 0.8 d 时,反应器去除效果最好。秦嘉伟[33]等人对某低碳高氨氮沼液在连续流状态下进行 SNAD 工艺启动实验,对该沼液中氨氮平均去除率稳定到了 63.26%,并得出 SNAD 工艺处理实际猪场沼液中,优势菌种为 Planctomycetacia 中的 Candidatus_Brocadia (4.66%)和 Candidatus_Kuenenia (4.18%)。此工艺对低 C/N 废水具有良好的脱氮效果,并且只需提供微量曝气,降低了能耗,同时其通过反硝化作用可实现废水中有机物的一并去除,克服了传统脱氮的缺点,十分适宜低 C/N 沼液的处理。

序批式活性污泥法(SBR)是通过周期循环的间歇性曝气系统运行的活性污泥污水处理工艺,具有工艺

相对简单, 运转灵活, 无需二沉池和污泥回流设备, 基建费用低, 对水量和水质变化适应性强, 脱氮除磷效果良好的特点, 是目前国内外沼液处理应用最广泛的工艺, 但是传统的 SBR 工艺反硝化脱氮作用不强, 直接处理沼液难以取得良好的效果。序批式生物膜(SBBR)法是在序批式活性污泥(SBR)反应器中填充弹性立体填料(加挂填料)而形成的。其保留了 SBR 工艺的诸多优点(工艺简单、运行简便), 同时又有自身的一些特点, 如动力消耗少, 耐冲击负荷能力高等, 其适合处理氮磷含量较高的污水。但当 C/N 较低时, 脱氮效果不甚理想。刘昊[34]利用 SBBR-BAF 工艺对奶牛养殖场经鸟粪石结晶和氨吹脱后的实际沼液进行了中试试验, 结果发现 SBBR 工艺对氨氮的去除率达到了 95% 以上, 其对氨氮的处理效果优于 SBR 工艺, 且对进水有更好的耐冲击能力。间歇曝气 SBR (IASBR) 是传统 SBR 的一种变型, 其能在硝化阶段节省 40% 的氧气消耗, 在反硝化阶段节省 25% 的有机碳源消耗, 还能节省调碱药剂消耗。其在不需精确控制溶解氧、pH 和温度条件下, 即能实现稳定的短程硝化反硝化脱氮, IASBR 技术对于处理高氨氮、低碳氮比的污水具有明显优势[35]。董宝刚[36]进行了对照实验, 同时用 IASBR 和 SBR 工艺处理某猪场沼液, 结果得到 IASBR 平均氨氮去除率约为 98%, SBR 平均去除率约为 87%, 并且实验过程中发现 IASBR 组出水更稳定, SBR 组波动幅度较大。

2) 氮回收

回收沼液中的营养元素, 不仅可以减轻沼液直接排放造成的环境污染, 回收后的营养元素还可以还田施用, 达到了废弃物循环再利用的目的, 其中氮是沼液中主要营养元素。氨吹脱工艺脱氮率高, 操作灵活且占地小, 十分适用于高氨氮水体的预处理环节。氨吹脱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。并且常用作上诉生化法的预处理, 减轻其处理负荷。龚川南[37]在 pH 值为 10.5, 温度为 40℃, 气液比为 50 的条件下吹脱奶牛养殖场沼液, 氨氮的平均去除率达到了 89%。艾平[38]等人利用 CH₄ 和 CO₂ 混合气体模拟沼气对沼液进行吹脱, 结果表明在吹脱温度为 90℃, 吹脱气体 CO₂ 比例为 10% 时, 氨氮去除效果最好, 达到了 99.28%。目前, 利用沼气对沼液进行氨吹脱可通过沼气反复循环吹脱, 实现沼气提纯和沼液氨氮去除耦合, 是氨吹脱的新型研究方向。氨吹脱工艺用途广泛, 但是也存在碱消耗量大、填料塔填料易产生 CaCO₃ 沉淀造成设备压降、液漏等技术问题, 此外, 吹脱后的空气会携带着大量 NH₃, 如果回收处理不当, 容易造成二次污染[39]。因此仍需要对氨吹脱工艺系统进行改进。

吸附法因具有能耗低、效率高、成本低等优点, 同时还能回收沼液中氮、磷等有效成分, 是处理沼液常用的技术。吸附法是指利用比表面积较大或多孔的固体材料作为吸附剂, 通过其表面的物理吸附作用、离子交换作用或表面沉淀作用来去除废水中的氮。其中又分为化学吸附剂和生物吸附剂, 化学吸附剂中常用的吸附剂有活性炭、沸石、粉煤灰等, 不同化学吸附剂对沼液中氨氮的吸附效果差异较大且适用于不同条件, 例如活性炭耐酸碱不耐高温, 而沸石不易受湿度、温度和浓度等条件影响。郭俊元[40]等人用氧化镁改性沸石对某猪场废水进行吸附实验, 结果表明其氨氮去除率最高达到了约 70%。目前多通过对吸附剂进行物理、化学改性来提高其对氨氮的吸附性能。生物吸附剂中多以生物炭为主, 马艳茹[41]等人以玉米秸秆, 玉米茎和木屑为原料热解制作生物炭, 并经过 NaOH+微波、FeCl₃、KOH 和 HNO₃ 改性后进行沼液中氨氮的吸附实验, 结果发现其对沼液中氨氮吸附量显著提升。生物吸附剂与化学吸附剂相比来源广泛可以用作土壤改良剂, 提高土壤肥效和作物产量, 具有更好的利用前景[42]。

鸟粪石结晶沉淀法(MAP)作为一种比较新颖的方法, 得到越来越多的重视, 也取得了一定的进展, 其十分适用于高氨氮、磷污水的处理。MAP 是一种通过向沼液中投加 Mg²⁺ 生成磷酸铵镁(MgNH₄PO₄·6H₂O, MAP, 俗称鸟粪石), 效缓释肥, 实现沼液中氮磷的回收利用的方法, 但通常需要向沼液中补充 PO₄³⁻ 或其他处理工艺组合[43], 实现较好的氮磷去除效果。Lujan-Facundo [44]等人利用鸟粪石结晶法处理猪场沼

液, 当 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 的摩尔比为 2.8, pH 值为 10, 温度为 $22^{\circ}C$ 时, 沼液中氨氮的去除率最高为 62.01%。李爱秀[45]等人对某猪场沼液进行实验得出在 pH 为 10, 磷氮比为 0.6, 镁氮比为 1.1 时, 获得最好的氨氮回收效果, 为 65.01%。鸟粪石结晶法还可回收氮磷制作农肥, 是一项低成本高效益的沼液处理技术。

3) 膜浓缩

膜浓缩工艺适用于养分浓度较低、体积较大、储存和运输成本过高的沼液, 在实现沼液的减量化和高值化利用的同时, 可降低农药和化肥的使用量, 减缓农业环境污染, 膜浓缩后的透过液还可用于农用灌溉或直接生产回用。膜浓缩工艺把沼液分为浓缩液和透过液两部分, 沼液中有有机物和离子的绝大部分被截留到浓缩液中, 透过液中有有机物和离子的浓度很低。根据截留物粒径和操作压力的不同, 可去除沼液中不同类型的物质。膜浓缩工艺可以分为微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO), 前两者主要去除沼液中的悬浮物和胶体等物质, 通常作为预处理环节, 后两者主要截留沼液中的养分, 实现物质回收。魏欢欢[46]在操作压力为 5.5 MPa, PH 值为 7.7, 二次利用百分比为 76.0%的条件下反渗透浓缩分离猪场沼液, 沼液原液 NH_4^+-N 的平均质量浓度为 510 mg/L, 浓缩液中对应的体积浓缩倍数为 3.96, 透过液 NH_4^+-N 的平均质量浓度为 29.2 mg/L, 氨氮去除率约为 94.3%。陈详等[47]建立膜分离中试装置, 研究组合膜工艺对鸡粪沼液氨氮等参数的分离效果。结果表明, “袋滤 + UF + NF + RO” 组合工艺对对氨氮的截留率为 63.8%。“袋滤 + UF + 两级 RO” 组合工艺, 透过液的氨氮为 530 mg/L, 氨氮截留率达 82.4%。Zhou [48]等人设计了一个膜系统来浓缩, 从而回收沼液中的营养物质, 结果表明其水回收率 92.52%。氨氮的去除率达到了 99.11%, 渗透水的质量符合国家排水标准。膜浓缩技术可以实现沼液的高值化利用, 还能减轻农业污染, 但是膜浓缩处理的前期投入高、生产成本大, 影响沼液肥料的工业化生产, 同时膜污染问题导致实际操作中需要频繁地进行膜清洗与膜更换, 不利于系统的长期稳定运行。

4) 沼液浓缩技术

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 CO_2 反应有益组分的富集,从而提高沼液肥效和 CO_2 吸收性能。Wang [49]等人将增湿 - 除湿工艺用于沼液的浓缩和养分回收, 结果表明湿化 - 除湿系统可有效地用于沼液的浓缩, 优化条件下得到了 98.04%的氨氮回收率。

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[50]。贺清尧[51]等人通过实验得出沼液减压浓缩到 4 倍后, 氨氮去除率达到了 86.41%。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 CO_2 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。

5) 组合工艺

针对单一方法效果不理想, 运行不稳定, 投资成本较高等问题, 还可以采用组合工艺处理畜禽养殖场沼液, 增强处理效果。例如郭会真等[52]采用化学絮凝 - MAP-A/O-MBR 组合工艺处理养猪沼液, MBR 段出水 NH_4^+-N 的平均质量浓度为 3.6 mg/L, 平均去除率达到了 99.6%。董永全[53]等人设计了厌氧 - 兼氧 - MBR 组合工艺, 对某猪场沼液进行了实验, 其氨氮去除率可达 80%。

沼液中氨氮的去除还有例如氧化塘、人工湿地等自然生态处理方法, 但其适用于沼液产生量不大、土地价格相对低廉的中小规模畜禽养殖场沼气工程。

2.4. 抗生素降解技术

沼液长期施用效应的研究严重缺乏, 沼液中抗生素等有机污染物环境行为的研究有待深入, 因此沼液在抗生素安全性的评价尚不全面、未有定论[43]。

抗生素种类繁多、本身结构复杂、去除难度大、且属于新型污染物, 常规废水处理技术难以将抗生

素类污染物完全去除。陈永山、章海波和骆永明等[54]发现厌氧消化废水处理系统对高污染浓度的兽用抗生素有较好的去除效果,但处理后外排的废水中仍存在高于欧盟水环境阈值的兽用抗生素。

目前水体中的抗生素去除目前的研究方向倾向于高级氧化技术,陈路平[55]等人对 UV/Fenton 法处理二级出水中残留的抗生素的去除效果进行研究。主要考察 H_2O_2 、 Fe^{2+} 、pH 和 UV 等对去除效果的影响。结果表明,最佳的处理条件抗生素的去除率达到最佳值 86.89%。迟翔[56]等人在沼液抗生素的去除上进行了探索,对沼液进行了 Fenton 法实验,结果得出沼液中三种四环素类和三种磺胺类抗生素的最佳反应条件下四环素、土霉素、金霉素、磺胺甲恶唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺嘧啶的去除率分别为 91.83%、92.38%、80.52%、93.60%、91.97%、91.60%,并发现沼液中的养分 TN、TP、TK 保留率分别为 96.0%、97.7%、97.2%。迟翔[57]等人还进行了超声-Fenton 法实验,优化实验得出的抗生素平均去除率为 88.85%,同时沼液中养分 TN、TP、TK 的保留率分别为 99.1%、98.6%、100.2%。较之单纯的 Fenton 氧化技术,其 H_2O_2 投入量更少,抗生素去除率更高。

上述技术的技术和实际经济可行性,仍需要进一步研究完善。

2.5. 沼液预处理一体化装置研发进展

现有沼液预处理一体化装置均为 2 种以上处理工艺的组合。

王万华[58]发明了一种装置,首先采用物理沉降方法对沼液进行固液分离,再通过物理吸附法对沼液中的重金属进行二次吸附,同时采用喷淋管喷淋沼液,还可对沼液进行稀释,加强对重金属的削减效果,产生的固废通过沼渣收集池统一收集,经无害化处理后可运至生活垃圾填埋场处理,此装置工艺简单,经济有效,对多种重金属削减率高,沼肥中营养物质损失少,效果明显且不产生二次污染。

康群[59][60]发明了一种撬装式沼液净化装置,首先通过无纺布过滤沼液中的悬浮物,然后通过氢氧化钙(用于调整 pH 值)、TMT-15 (含少量氯化亚铁)和氯化铁,使沼液中的有毒重金属离子发生沉淀反应而去除。此工艺能快速有效的自动过滤沼液中的悬浮物并去除有毒重金属,易于生产加工和运行操作,且本装置为撬装结构,占地小,便于移动和转运到不同沼气工程所在地进行沼液净化工作。

李平[61]发明了一种装置,首先采用铁碳微电解反应器将沼液中污染物质进行吸附,与此同时,不需要外供电力实现电解,利用 SBR 工艺处理铁碳微电解处理后的废水,在 SBR 反应器中实现厌氧、缺氧以及好氧反应。最后经过人工湿地内种植湿地植物对废水进行净化处理后排放,此装置耗能少,运行维护简单,设备运行费用低。

樊战辉[62]发明了一种用于处理沼液重金属含量的组合工艺,通过分步实施的方式,分步去除沼液中的重金属含量,通过硫酸亚铁的加入,去除铅离子;后续加入草木灰,既能调节 pH 值,使得 pH 由酸性逐渐增大至 7~9 的范围,逐步沉淀镍、铬、锌等重金属离子,还能增加沼液中的钾含量,促进茶树对钾的吸收。

目前现有的沼液预处理装置是 2 种以上工艺的组合,均具有一定的优点,但目前都尚未进行工业化生产和使用。

3. 结论与展望

3.1. 结论

本文综述了沼液资源化利用前的预处理技术,主要包括悬浮物去除、重金属去除、氨氮减量和抗生素降解四个方面:

1) 悬浮物去除技术主要包括过滤法和混凝沉淀法:其中无纺布过滤法与填料过滤法相比具有操作简单、经济和更换方便,多孔径可选、环保易降解的优点;采用生物混凝剂去除悬浮物与传统化学混凝剂

相比具有不引入新污染的特点，有利于沼液后续的资源化利用。

2) 重金属去除技术主要包括重金属捕集剂法、吸附法和生物法，重金属去除技术目前主要包括重金属捕集剂法、吸附法和生物法。其中捕集剂的生产成本是制约其广泛应用的重要因素；而高效新型吸附剂的开发一直是研究热点。

3) 氨氮减量技术主要包括 MBR、SNAD SBR、膜浓缩、氨吹脱和吸附法。其中氨氮吸附法具有能耗低、效率高、成本低，吸附量可控等优点，实施后不影响后续的沼液资源化利用，同时还能回收沼液中氮、磷等有效成分。

4) 抗生素目前现有的有效降解技术有厌氧法和 Fenton 法，其经济可行性尚待研究。抗生素对沼液资源化利用风险问题尚待进一步评估。

3.2. 展望

研发高效吸附剂、进一步优化组合不同处理技术，在不影响后续资源化利用的前提下，提高处理效率、降低成本依然是沼液预处理技术未来的研究方向。工业化生产和使用的沼液预处理一体化设备的研发具有市场潜力。

进行绿色健康养殖，从源头控制沼液中污染物，可减轻沼液预处理工作的负担。

参考文献

- [1] 李文涛. 沼液对土壤改良作用研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2013.
- [2] 杨鑫, 胡笑涛, 王文娥. 沼液水培蔬菜的研究进展[J]. 北方园艺, 2015(18): 199-202.
- [3] 康群, 张祖尧, 公勤, 王玲, 樊丽芳, 李可, 李兆华. 沼液用于水培营养液的研究进展[J]. 环境保护前沿, 2019, 9(6): 810-816.
- [4] 康群, 张祖尧, 公勤, 王玲, 樊丽芳, 李可, 李兆华. 我国大型养猪场沼液中主要养分及重金属含量综述[J]. 世界生态学, 2019, 8(4): 310-16.
- [5] 何文博, 吴根义, 姜彩红, 李婧, 宣梦, 李汪晟. 生猪养殖沼液预处理除盐技术研究[J]. 广东化工, 2018, 45(5): 22-25 + 66.
- [6] 张智焯, 李国学, 袁京, 孙巧萍, 罗渊, 张地方. 玉米秸秆滤料对猪粪发酵沼液过滤效果[J]. 环境工程学报, 2016, 10(4): 1985-1992.
- [7] 杜龙龙, 张智焯, 王蒙, 张邦喜, 李国学. 沼液一体化综合处理与循环利用工艺[J]. 农业工程学报, 2016, 32(S2): 207-212.
- [8] Zhan, Y.H., Dong, H.M., Yin, F.B. and Yue, C.D. (2018) The Combined Process of Paper Filtration and Ultrafiltration for the Pretreatment of the Biogas Slurry from Swine Manure. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **15**, 1894. <https://doi.org/10.3390/ijerph15091894>
- [9] 赵锦慧, 李兆华, 康群, 公勤, 李舒琴, 冯如, 王运和, 张祖尧. 一种无纺布过滤装置[P]. CN207641083U8. 2018-09-14.
- [10] 李鹏, 赵同科, 张成军, 刘宝存, 郑云霞, 范胜男. 猪粪污厌氧发酵沼液悬浮物、COD 的混凝预处理效果研究[J]. 环境工程, 2016, 34(1): 7-10 + 85.
- [11] 石春芳, 冷小云, 杜志强, 曹菊梅. 利用生物絮凝剂处理沼液的研究[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2015(18): 74-76.
- [12] 王霜, 邓良伟, 王兰, 等. 猪场粪污中重金属和抗生素的研究现状[J]. 中国沼气, 2016, 34(4): 25-33.
- [13] 薛杰春. 重金属捕集剂-BCO-SBBR-MAP 结晶法处理模拟猪场沼液的试验研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2017.
- [14] 康群, 李兆华, 赵锦慧, 李舒琴, 冯如, 张祖尧. 一种联用秸秆法去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法及回收液和回收液的应用[P]. CN107601705B. 2019-11-22.
- [15] 康群, 李兆华, 赵锦慧, 李舒琴, 冯如, 张祖尧. 一种去除沼液中悬浮物和有毒重金属的方法及回收液和回收液的应用[P]. CN107522321B. 2019-09-17.

- [16] 张秀, 高萌, 张信伟, 等. DTC 类重金属捕集剂对猪场废水中 Cu、Zn 的去除实验研究[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(3): 257-262.
- [17] 周文兵, 靳渝鄂, 肖乃东. 沼液无害化处理和资源化利用研究进展及发展建议[J]. 农业工程学报, 2018, 34(S1): 115-122.
- [18] 李仕文. 重金属捕集剂的应用进展研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(8): 107-109.
- [19] 王昶, 胡文红, 张颖, 等. 蒙脱石矿物材料絮凝剂的制备、絮凝效果及机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4): 780-787.
- [20] 王顺, 红娟, 李晓春, 等. 蒙脱石吸附 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 的实验研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(4): 63-65
- [21] 蔡敏, 冯露, 李富程, 等. pH 及蒙脱石投加量对其吸附沼液中碳氮磷和重金属的影响[J]. 广东农业科学, 2018, 45(12): 62-68.
- [22] 叶欣. 生物锰氧化物吸附重金属机制及其对沼液重金属去除研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2019.
- [23] 王鑫浩, 范芳, 张洛红, 等. 锰氧化物对环境中重金属吸附及影响因素研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(1): 155-159 + 164.
- [24] Guo, X.F., Cui, X.Y. and Li, H.S. (2020) Effects of Fillers Combined with Biosorbents on Nutrient and Heavy Metal Removal from Biogas Slurry in Constructed Wetlands. *The Science of the Total Environment*, **703**, Article ID: 134788. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134788>
- [25] 吴晓梅, 叶美锋, 吴飞龙, 等. 狐尾藻对生猪养殖场沼液 Cu、Zn 的富集与净化效果[J]. 福建农业学报, 2018, 33(11): 1195-1200.
- [26] 周俊, 周立祥, 刘奋武, 任云, 王电站. 生物沥浸对牛粪沼液脱水性能的影响研究[J]. 环境科学, 2011, 32(11): 3400-3404.
- [27] 解晶钧, 徐凤花, 齐婧媛, 张晴, 代欢. 除臭菌系对沼液和尿污处理中 NH_3 、 H_2S 释放量和重金属含量变化的影响[J]. 中国沼气, 2012, 30(5): 14-18.
- [28] 梁飞虹, 崔秋芳, 涂特, 等. 基于水培技术的沼液净化及生菜品质提升[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4): 788-795.
- [29] Goddek, S., Schmautz, Z., Scott, B., et al. (2016) The Effect of Anaerobic and Aerobic Fish Sludge Supernatant on Hydroponic Lettuce. *Agronomy*, **6**, 37-49. <https://doi.org/10.3390/agronomy6020037>
- [30] 邱俊, 徐晓云, 吴志勇, 等. 间歇 A/O + MBR 工艺在猪场沼液处理中的应用[J]. 水处理技术, 2016, 42(5): 136-138.
- [31] 宋小燕, 刘锐, 税勇, 等. 一体式 MBR 工艺处理养猪沼液的中试研究[J]. 环境工程, 2017, 35(3): 47-51.
- [32] 鲁航. 连续流 SNAD 工艺处理实际猪场沼液脱氮性能研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都信息工程大学, 2017.
- [33] 秦嘉伟, 信欣, 鲁航, 等. 连续流 SNAD 工艺处理猪场沼液启动过程中微生物种群演变及脱氮性能[J/OL]. 环境科学, 1-12.
- [34] 刘昊. SBBR-BAF 工艺对沼液深度处理研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2016.
- [35] 宋小燕, 刘锐, 税勇, 川岸朋树, 占新民, 陈吕军. 间歇曝气 SBR 处理养猪沼液的短程脱氮性能[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1873-1879.
- [36] 董宝刚, 宋小燕, 刘锐, 等. 间歇曝气 SBR 与传统 SBR 处理养猪沼液比较研究[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4309-4316.
- [37] 龚川南, 陈玉成, 黄磊. 曝气吹脱法用于牛场沼液污染物的去除[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2291-2296.
- [38] 艾平, 彭靖靖, 席江, 等. 温度及吹脱沼液中 CO_2 比例对沼液氨吹脱效果的影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(1): 206-212.
- [39] 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, 40(3): 339-344.
- [40] 郭俊元, 王茜, 罗力, 邹长武, 王卓. 氧化镁改性沸石去除猪场废水中氨氮的性能及机理[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4903-4909.
- [41] 马艳茹, 孟海波, 沈玉君, 等. 改性生物炭对沼液氨氮的吸附效果研究[J]. 中国农业科技导报, 2018, 20(11): 135-144.
- [42] 陈温福, 张伟明, 孟军. 生物炭与农业环境研究回顾与展望[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(5): 821-828.
- [43] 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.
- [44] Lujan-Facundo, M.J., Iborra-Clar, M.I., Mendoza-Roca, J.A. and Also-Jesús, M. (2019) Alternatives for the Manage-

- ment of Pig Slurry: Phosphorous Recovery and Biogas Generation. *Journal of Water Process Engineering*, **30**, Article ID: 100473. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.011>
- [45] 李爱秀, 翟中葳, 丁飞飞, 等. 鸟粪石沉淀法回收猪场沼液氮磷工艺参数优化模拟研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1270-1276.
- [46] 魏欢欢. 基于反渗透法浓缩分离沼液试验研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2016.
- [47] 陈详, 潘骏, 吴金海, 等. 规模化养鸡场沼气工程沼液膜分离处理效果对比[J]. 农业工程, 2017(3): 65-69.
- [48] Zhou, Z.Z., Chen, L.H., Wu, Q.G., Zheng, T., Yuan, H.R., Peng, N. and He, M.Y. (2019) The Valorization of Biogas Slurry with a Pilot Dual Stage Reverse Osmosis Membrane Process. *Chemical Engineering Research and Design*, **142**, 133-142. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.12.005>
- [49] Wang, P.P., Zhang, X., Gouda, S.G. and Yuan, Q.X. (2020) Humidification-Dehumidification Process Used for the Concentration and Nutrient Recovery of Biogas Slurry. *Journal of Cleaner Production*, **247**, Article ID: 119142. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119142>
- [50] 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.
- [51] 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]. 农业机械学报, 2016, 47(2): 200-207.
- [52] 郭会真, 陶智伟, 冯亮, 等. 化学絮凝 - 磷酸铵镁结晶 - MBR 组合工艺处理养猪沼液研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(1): 86-90.
- [53] 董永全, 陈乐平, 郭桦冰, 等. 厌氧 - 兼氧 - MBR 组合工艺处理畜禽养殖场沼液研究[J]. 水处理技术, 2017, 43(12): 115-117 + 122.
- [54] 陈永山. 典型规模化养猪场废水中兽用抗生素污染特征与去除效率研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(11): 2205-2211.
- [55] 陈路平, 王伟杰. UV/Fenton 法降解二级出水中典型抗生素的研究[J]. 山东工业技术, 2017(16): 290-291.
- [56] 迟翔, 周文兵, 武林, 等. Fenton 法对沼液中三种四环素类和三种磺胺类抗生素氧化去除的研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2451-2455.
- [57] 迟翔, 靳渝鄂, 周文兵, 等. 超声 - Fenton 法对沼液中 3 种四环素类和 3 种磺胺类抗生素氧化去除的研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(7): 2152-2162.
- [58] 王万华. 一种降低沼液中重金属含量的装置[P]. 中国专利, CN208279398U. 2018-12-25.
- [59] 康群, 李兆华, 王运和, 赵锦慧, 马文臣. 一种撬装式沼液净化利用装置[P]. CN209397027U. 2019-09-17.
- [60] 康群, 李兆华, 王运和, 赵锦慧, 马文臣. 一种撬装式沼液净化装置[P]. CN209397028U. 2019-09-17.
- [61] 李平, 李才, 朱颖婷, 等. 一种沼液处理装置[P]. 中国专利, CN108585388A. 2018-09-28.
- [62] 樊战辉, 孙家宾, 杨琴, 等. 一种用于处理浇灌茶园的沼液重金属含量的组合工艺[P]. 中国专利, CN110104830A. 2019-08-09.