

基于 CaO 调节的太阳能辅助加热猪粪沼液氨吹脱工艺研究

张浩睿¹, 张唐娟², 尹鹏¹, 王媛媛¹, 姚义清³, 孟亮¹, 艾平^{1*}

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 武汉市农业科学研究院, 武汉 430300;
3. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 杨凌 712100)

摘要: 氨吹脱工艺可在氨氮高效去除的同时实现氮素转化, 是沼液养分回收的理想方案。在传统吹脱工艺中, 碱剂添加, 特别是 NaOH 和加热成本占总成本 70% 以上, 导致运行成本较高。为降低猪粪沼液氨吹脱工艺能耗, 该研究探讨使用低成本钙剂 CaO 替代 NaOH 调节沼液 pH 值, 采用太阳能加热替代传统加热耦合氨吹脱工艺处理沼液。结果表明: CaO 不仅能调节沼液 pH 值, 还具有一定絮凝效果, 且以石灰乳形态添加效果更好。当添加浓度为 5 g/L 时, 沼液 pH 值不低于 12.0, 沼液浊度、COD、TP 去除率分别为 88.1%、50.1%、93.8%。不同吹脱组 (氨氮去除率高于 80%) 运行成本结果表明, 氨吹脱工艺在高 pH 值 (12.0) 驱动而不加热 (25 °C) 时沼液处理成本最低, 为 2.46 元/m³, 与温度驱动相比, 成本降低了 52.1%~68.7%。而加热可进一步提升氨氮去除率, 将太阳能加热与氨吹脱工艺耦合实现了氨氮去除率的显著提升, 沼液经 10% 石灰乳形态 CaO 以添加浓度为 5 g/L 调节后, 利用自制的太阳能辅助加热的氨吹脱装置在夏季可获得超过 97.5% 的氨氮去除率, 即使在冬季氨氮去除率也超过 86%。该研究结果可为太阳能耦合氨吹脱低成本氨氮去除工艺实际应用提供可行性依据。

关键词: 太阳能; 沼液; CaO; 絮凝; 氨吹脱

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202305179

中图分类号: S21

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2023)-17-0209-09

张浩睿, 张唐娟, 尹鹏, 等. 基于 CaO 调节的太阳能辅助加热猪粪沼液氨吹脱工艺研究[J]. 农业工程学报, 2023, 39(17): 209-217. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202305179 <http://www.tcsae.org>

ZHANG Haorui, ZHANG Tangjuan, YIN Peng, et al. Ammonia stripping process via solar assisted heating for swine manure biogas slurry based on CaO regulation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2023, 39(17): 209-217. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202305179 <http://www.tcsae.org>

0 引言

目前, 以养殖场沼气工程为纽带的低碳循环农业模式被广泛应用^[1], 沼液是沼气工程的衍生产物, 一方面大量沼液无序排放将导致严重的二次污染; 另一方面, 回收再利用沼液中丰富的营养物质也更符合循环农业模式的发展要求^[2-4]。在“可持续发展”与“循环经济”的大背景下, 沼液处理的研究重点已由过去的“污染物去除”转变为“养分回收”^[5]。在众多养分回收方法中, 氨吹脱工艺是处理微碱性、高氨氮沼液的最佳选择, 吹脱出的氨气可利用硫酸或硝酸吸收生成铵盐并作为生物基肥料施用^[6-9], 可有效平衡沼液处理费用, 氨吹脱及吹脱后的氨回收技术目前已在欧洲多国规模化应用^[10]。

pH 和温度是影响氨吹脱效率的关键因素^[11], 升高沼液 pH 和温度能有效提升氨吹脱效率^[12]。pH 改变了自由氨、挥发态氨和非挥发态铵盐之间的平衡, 当升高 pH 达到碱性时, 大量 NH₃ 逐渐解吸, 以空气作为载体通入

沼液中时, 促使废水中溶解的自由氨不断越过气液界面进入气相, 达到脱氮目的^[13]。传统采用 NaOH 作为碱剂调节 pH 的成本较高, 用 NaOH 调节高氨氮废水 pH 耗费高达 28.8 元/t^[14]。含钙碱剂作为一种低成本的碱剂不仅能有效调节沼液的 pH, 还兼具絮凝作用, 相同条件下用于自来水 pH 调节时, 投加 CaO 时药剂费用仅为 NaOH 的 56.5%, 可节省 1.03 元/m³^[15]。有研究发现, 当 Ca(OH)₂ 添加浓度为 12.5 g/L 时可使沼液 pH 值大于等于 12; 在添加过量的 Ca(OH)₂ 时, 不仅沼液 pH 得到显著提升, 沼液中 COD (chemical oxygendemand, COD)、固体悬浮物、浊度等含量也都出现大幅下降的现象^[16]。而 CaO 对沼液 pH 调节效率比 Ca(OH)₂ 更好, 因为 14 g/L CaO 在化学上相当于 18.5 g/L Ca(OH)₂^[17]。有学者在沼液脱除 CO₂ 后添加 CaO 后进行沼液 pH 调节, 当 CaO 添加浓度为 7 g/L 时, 即可使沼液 pH 值提升至 10.0 左右, 但 CO₂ 的脱除费用显著增加了沼液的处理成本, 同时相较于固态添加方式, 湿法投加钙剂能更好与沼液接触, 更有助于沼液的 pH 调节和絮凝^[18]。此外, CaO 絮凝产物的施用对土地还具有改良作用, 其絮体成分主要为碳酸钙与氢氧化钙, 两者均可修复被重金属污染的土壤, 显著降低重金属的可交换形态含量^[19]。CaO 作为低成本 pH 调节碱剂, 兼具能对沼液氨吹脱进行絮凝预处理的优势。

温度的提升不仅促进沼液中的铵向自由氨转化, 同

收稿日期: 2023-05-22 修订日期: 2023-07-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31972611)

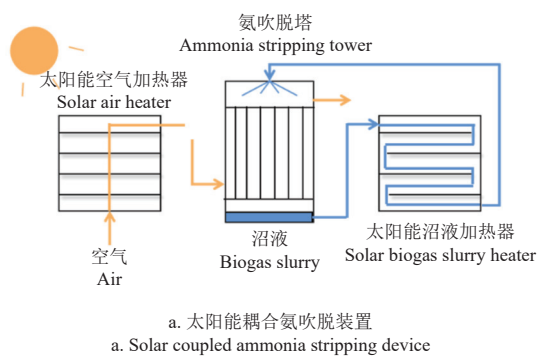
作者简介: 张浩睿, 博士生, 研究方向为农业废弃物资源化利用和沼液处理。

Email: zzh1996@163.com

*通信作者: 艾平, 教授, 研究方向为农业废弃物资源化利用和沼液处理。Email: aiping@mail.hzau.edu.cn

时还降低了自由氨在水中的溶解度,从而使沼液中更多溶解的氨转化为气态氨逸出,大幅降低沼液氨氮浓度。有研究发现,将曝气吹脱温度从 35 升至 70 °C,氨氮去除率可从 20% 大幅提升至 90%^[20]。但温度的升高也极大地增加了氨吹脱的运行成本,KEDA 等^[21]研究发现当把沼液温度加热至 70 °C 时的功耗为 41.5 kWh/t,每立方加热成本约为 3.66 元。因此,如何尽可能减少沼液的加热成本已成为氨吹脱工艺优化的关键环节。太阳能是一种分布最广泛的清洁能源,可灵活作为多种工艺的热量来源。在沼液负压蒸发浓缩中,利用太阳能集热系统为外循环蒸发器提供热源,可将浓缩时间缩短至 56 min,实现近 10 倍养分浓缩^[22];"太阳能-地源热泵"增温保温技术中太阳能集热器每年可为系统减少 8.8% 能源成本^[23]。将太阳能加热应用于沼液处理表现出了巨大潜力^[24-25],但仅提高消化液温度而不加热吹脱气体会导致系统吹脱效率的不稳定,当温度较低的吹脱气体泵入液体时,气液间的对流换热将造成大量的热量损失,整个系统温度的降低导致吹脱效率的下降。在氨吹脱工艺中,通过太阳能辅助加热同时提高吹脱沼液及吹脱气体的温度,有望实现低加热成本的氨吹脱效率的稳定提升。

基于此,本研究拟探寻高效低成本猪粪沼液氨吹脱工艺,形成以 CaO 为碱剂直接调节沼液 pH 耦合絮凝的新型低成本预处理方法,结合成本分析,探讨太阳能代替传统能源加热以减少沼液氨吹脱加热成本,考察不同季节、天气情况下的太阳能辅助加热时氨吹脱效率的提升效果,为太阳能辅助加热氨吹脱工艺处理沼液的实际应用提供可行性依据。



a. 太阳能耦合氨吹脱装置
a. Solar coupled ammonia stripping device



b. 实物图
b. Actual equipment

图 1 太阳能耦合氨吹脱装置示意及实物图

Fig.1 Solar coupled ammonia stripping device schematic diagram and actual equipment

1.3 试验方法

1) 探究不同 CaO 添加形态、浓度对沼液的絮凝效果
量取 500 mL 沼液于烧杯中,放置于磁力恒温搅拌器上,选取不同形态 CaO (CaO 粉末和 10% 石灰乳) 和不同浓度 (3、4、5、6 g/L) 进行单因素试验。称取 10 g CaO 添加至 100 mL 去离子水中充分搅拌获得悬浊液,即为 10% 石灰乳。

不同形态 CaO 添加到沼液后,以 400 r/min 速率在磁力恒温搅拌器上搅拌沼液 1 h,每 5 min 测量并记录沼液 pH 值。搅拌停止后,静置 40 min 后取 10 mL 上清液

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

猪粪沼液由湖北省武汉市江夏区中粮肉食品有限公司沼气工程提供,其初始 pH 值为 (8.3±0.3),浊度为 (278.9±21.12) JTU,氨氮浓度为 (1 201±36.20) mg/L,总磷为 (25.94±1.32) mg/L,化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 为 (1 015.1±21.8) mg/L。

1.2 试验设备

试验所用主要设备为数显多头磁力恒温搅拌器 (HJ-6B,金坛区西城新瑞仪器厂)、玻璃转子流量计 (LZB-4WB,常州双环热工仪表有限公司)、电热恒温水浴锅 (DZKW-S-8,北京市光明医疗仪器有限公司)、电磁式空气压缩机 (ACO-208,森森集团股份有限公司)、搅拌机 (Mod-210,广东佛山吉成天仪器)、自吸清水泵 (1.5 ZDK20,广东凌霄泵业股份有限公司)、自吸清水泵 (1.5 WZB-20,浙江浪奇泵业股份有限公司)。

除上述设备以外,太阳能耦合氨吹脱装备为自行设计和加工 (图 1),主要由三部分组成,包括太阳能空气、沼液集热器以及氨吹脱装置。方形加热仓内部为横向波纹集热板,长宽深为 120 cm×100 cm×20 cm,换热面积为 1.2 m²,氨吹脱装置体积 150 cm×100 cm×150 cm,内部上方布有均匀的管道与喷淋装置,中间填有 S 波填料 (图 1),单次沼液处理量为 50 L,氨吹脱采用空气曝气吹脱方式。因太阳能板最佳倾角约等于当地纬度,所以设置太阳能空气、沼液集热器倾角为 30°,符合武汉纬度 (29°58′~31°22′) [26]。

用于测量沼液 OD750、浊度、TP、COD。

2) CaO 絮凝调节后沼液氨吹脱工艺优化

量取 400 mL 沼液于广口瓶中,CaO 以 10% 石灰乳形态添加至沼液中,利用 10% 石灰乳将沼液的 pH 值分别调至 9.6、10.8、12.0 (CaO 用量分别为 3、4.5、5 g/L),搅拌 25 min 后静置,取上清液,在不同 pH 值 (9.6、10.8、12)、不同温度 (25、35、45 °C) 以及不同气液比 (1 800、2 400、3 000) 下进行曝气吹脱 8 h,尾气用 0.5 mol/L 稀硫酸吸收。测定吹脱后沼液中氨氮浓度,结合初始氨氮浓度计算氨氮去除率。

3) 太阳能耦合氨吹脱装置小试

以 10% 石灰乳形态、5 L/m³ 的添加比例向沼液添加石灰乳溶液，充分搅拌后静置沉淀，取上清液加入太阳能辅助加热的氨吹脱装置中，分别在夏季晴天、多云、阴天以及冬季多云天气下于每天 10:00—16:00 进行太阳能耦合氨吹脱工艺试验，控制沼液流量为 1 L/h，空气流量为 30 m³/h 曝气吹脱 8 h，每小时取 10 mL 沼液进行测试分析。温度传感器每 4 min 对太阳能空气加热器进出口的空气与太阳能沼液加热器的进出口的沼液进行温度测量，并连接至智能记录仪进行温度记录。

1.4 分析方法

氨氮 (TAN) 与总磷 (TP) 浓度分析用 Smart Chem 200 全自动化学分析仪 (Smart Chem 200, AMS-Westco 公司, 意大利); OD750 和浊度采用紫外分光光度法测定 (紫外可见分光光度仪 UH5300, Hitachi 公司, 日本); COD 采用重铬酸钾氧化法通过 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; pH 值采用 pH 计测量 (FE28, Mettler Toledo 公司, 美国);

沼液絮凝或氨吹脱后各组分的去除率按式 (1) 计算。

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1)$$

式中 R 为去除率, %; C_0 为沼液各组分的初始浓度, g/L; C 为处理后各组分浓度, g/L。

太阳辐射强度由安装在太阳能加热器透明玻璃上的总辐射传感器 (利诚 TBQ-2 L) 测量, 吹脱空气与沼液温度由安装的温度传感器 (梵锐特 PT100) 测量, 并用智能记录仪 (绎捷 R7100) 记录所测数据。

2 结果与分析

2.1 不同 CaO 添加形态、浓度对沼液絮凝效果的影响

2.1.1 不同 CaO 形态对沼液 pH 值调节效果

添加 CaO 对沼液 pH 值调节具有显著效果 (图 2), CaO 浓度越高, 对沼液 pH 值的调节能力越强。这是由于沼液中含有大量的 CO₃²⁻ 与 HCO₃⁻ 酸根离子, CaO 水解产生的 OH⁻ 首先被酸根离子中和并生成 CaCO₃ 沉淀, 随着 CaO 浓度的增加, 一旦 CO₃²⁻ 与 HCO₃⁻ 沉淀完毕, CaO 水解产生的 OH⁻ 使得沼液的 pH 值的大幅上升。

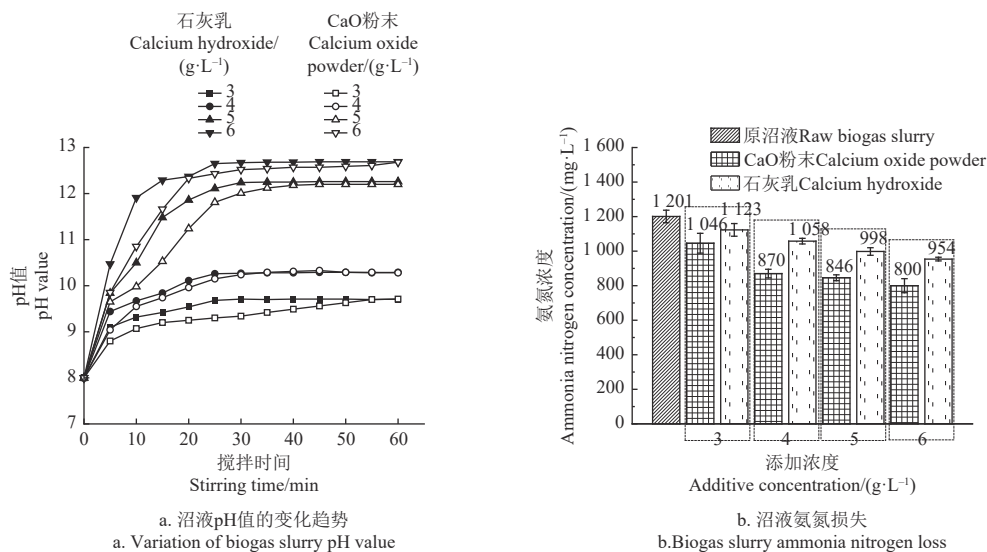


图 2 不同 CaO 添加形态、浓度调节沼液 pH 值的变化趋势及沼液氨氮损失

Fig.2 Variation of pH value under different CaO addition forms and concentrations and biogas slurry ammonia nitrogen loss

不同形态添加 CaO 对沼液 pH 值的调节速率存在显著差异。在相同浓度下, CaO 以粉末、10% 石灰乳两种不同形态添加对沼液 pH 值的调节能力大致相同, 但 10% 石灰乳形态的 CaO 对沼液 pH 值的调节速率更快。在 3~6 g/L 的 4 种添加浓度下, 以 10% 石灰乳形态添加的沼液 pH 值均在 25 min 左右达到最大值并趋于稳定, 而以粉末形态添加 CaO 的沼液 pH 值达到峰值需 35~55 min。这是因为石灰乳是糊状流体, 投入沼液中时能迅速与沼液均匀混合并中和酸根离子, 沼液 pH 值快速上升, 而 CaO 粉末是固体粉末且难溶于水, 在常温下 CaO 的溶解度仅有 0.17 g/L, 将其添加至沼液中, 即使在搅拌作用下也无法避免固体的沉淀, 减缓了与酸根离子的反应速率, 导致 pH 值上升缓慢。

CaO 添加后 pH 值的上升速率直接决定沼液搅拌时

间, 搅拌时间的缩短能有效减少氨氮损失, 由于沼液 pH 值的升高, 部分铵根离子转化为自由氨, 在搅拌过程中从沼液中逸出造成氨氮损失, 相同浓度下以 10% 石灰乳形态调节后沼液的氨氮损失较粉末减少 77~154 mg/L (图 2b)。在氨吹脱工艺中, 沼液 pH 值被调至 9.5~12 即可获得较高的吹脱效率^[25]。当 CaO 添加浓度为 5 和 6 g/L 时, 沼液 pH 值均可达 12 以上, 综合考虑氨氮损失及 pH 值调节结果, 以 10% 石灰乳形态, 5 g/L 浓度添加 CaO 为最佳选择。

2.1.2 不同形态 CaO 浓度对沼液的絮凝效果

添加 CaO 对沼液不仅有 pH 值调节效果, 还兼具良好的絮凝效果, 其主要依靠溶于沼液后产生的 Ca²⁺ 压缩双电子层来降低 zeta 电位而使胶体脱稳, 通过卷扫捕集作用对沼液进行絮凝^[27]。沼液的 OD750 可表示沼液的絮

凝效率^[28], 沼液絮凝效率随 CaO 添加浓度的增加而升高。当 CaO 添加浓度为 6 g/L 时, 以 10% 石灰乳形态添加的沼液 OD750 降至 0.112, 絮凝效率高达 69.1%, 而以粉末形式添加的沼液最终 OD750 为 0.135, 絮凝效率为 62.7%, 比 10% 石灰乳添加时低 6.4%。CaO 以粉末形态、浓度为 3 g/L 添加时, OD750 反而出现增加的现象, 这是由于 CaO 浓度过低, 不足以中和沼液中的阴离子, 无法聚合悬浮物颗粒, 同时与沼液中酸根离子生成 CaCO_3 沉淀, 使沼液呈更浑浊状态, 导致吸光度上升, OD750 增加。

CaO 絮凝后沼液的浊度、TP 和 COD 都得到不同程度的去除, 去除效果与 CaO 的添加浓度相关, 去除率都随添加浓度的增加而升高 (图 3), 且相同浓度下, 10%

石灰乳絮凝效果均优于粉末。当以 3 g/L 浓度添加 CaO 时, 以两种不同形态添加的沼液浊度均已出现大幅降低, 浊度去除率分别为 64.7%、70.9%, 添加浓度为 6 g/L 时达到最大浊度去除率, 为 90.4% 和 91.6%。FERRAZ 等^[29]的研究结果也表明钙剂能显著降低渗透液的色度, 在利用钙剂 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 pH 值的同时, 垃圾渗滤液的颜色可从原本的棕黄色变成了黄色, 色度从 8 050 PtCo 降至 1 440 PtCo。CaO 的添加对 TP 的去除效果尤为明显, Ca^{2+} 的投入能与沼液中 PO_4^{3-} 发生沉淀形成磷酸盐, 达到 TP 去除目的^[18], 以 3~6 g/L 添加 CaO 的沼液 TP 去除率普遍 $\geq 80\%$ 。当添加浓度为 6 g/L 时去除效果最好, 沼液 TP 和 COD 分别从 25.94 和 1 015.1 g/L 降低至 1.1 和 432.42 g/L, 去除率达到 95.8%、57.4%。

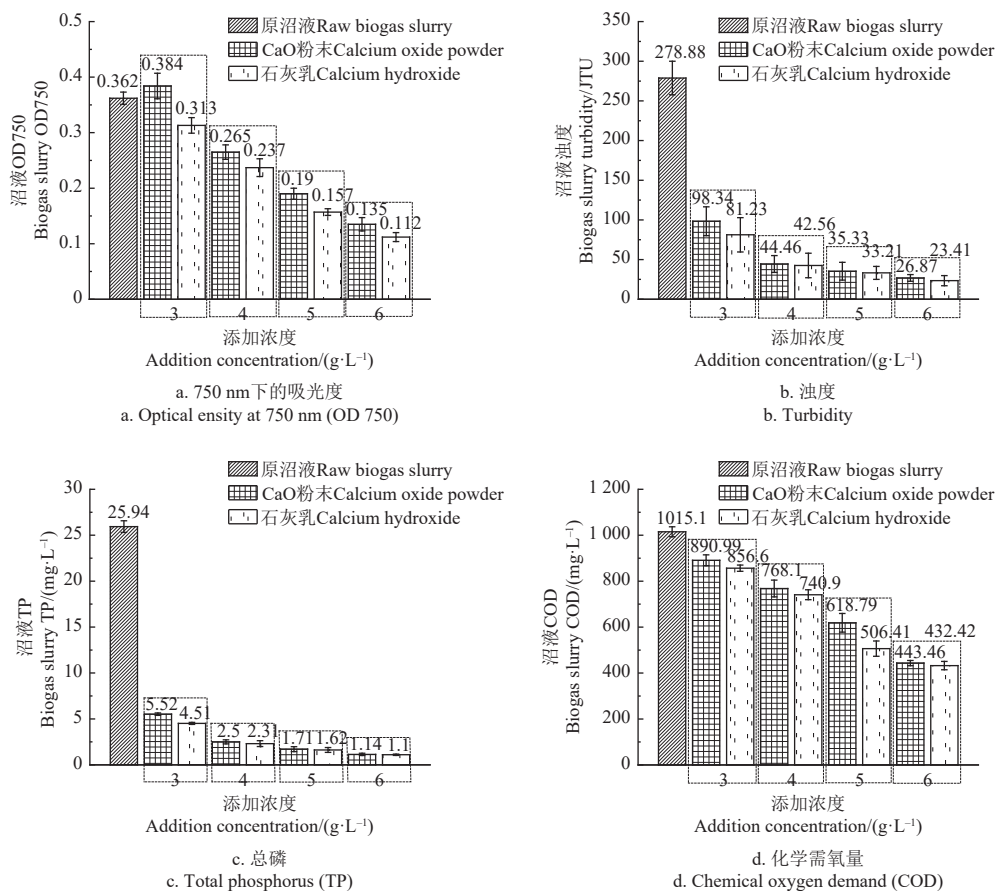


图 3 CaO 絮凝后沼液性质

Fig.3 Properties of biogas slurry after CaO flocculation

从 4 个絮凝效果指标来看, 以 10% 石灰乳形态添加的 CaO 都表现出更好的絮凝效果, 而当添加浓度从 5 g/L 增加至 6 g/L 时, 絮凝效果并未出现显著增加 (图 3)。结合 pH 值调节、絮凝效果以及成本考虑, 添加浓度选择 5 g/L 较佳。综上, CaO 替代 NaOH 可在保证 pH 值调节效果情况下大幅减少工艺中的药剂成本, 还可有效絮凝沼液, 絮凝产物为沼液 P 回收产物, 弥补了氨吹脱对除氨氮外其他污染物去除效果不佳的缺陷。

2.2 CaO 絮凝调节后沼液氨吹脱工艺优化

为实现沼液的各种污染物的去除以及氨吹脱效率的有效提升, 将 CaO 添加直接调节沼液 pH 值和絮凝作为

沼液氨吹脱的前处理工艺, 并基于 2.1 部分的最佳 CaO 添加条件, 对前处理后的沼液氨吹脱工艺条件进行优化。

2.2.1 不同吹脱条件下沼液氨氮去除率

不同吹脱条件下的氨氮去除率差异显著 (图 4)。沼液 pH 值、温度和气液比都会影响氨吹脱效率, 且影响程度差异显著, 其对氨吹脱效率影响程度由强到弱依次为 pH 值、温度、气液比。这与之前文献报道一致, 沼液 pH 值对氨吹脱效率的影响最为显著^[30-31]。

升高 pH 值对氨氮去除率的提升最为显著。pH 值的升高促使铵根离子向自由氨的转化, 实现沼液氨氮去除率的提升, 但去除率的升幅会随着 pH 值的升高而减

缓。前期研究表明, 将 pH 值从 11 调至 12, 其氨氮去除率从 90.6% 升高至 93.2%, 仅提升 2.6%, 升幅很小^[32]。这是因为升高 pH 值至 10.8 时, 沼液中 $\geq 90\%$ 的铵根离子已转化为自由氨, 继续升高 pH 值, 沼液中自由氨浓度的升幅也很小, 导致 pH 值升幅变小。而 pH 值较高

(pH 值为 12) 时, 即使在低温 (温度为 25 °C) 与低气液比 (气液比为 1.5 L/min) 条件下也能获得高达 79.0% 的氨氮去除率, pH 值为 10.8 时去除率 $\geq 70\%$, 而 pH 值小于 10.8 时出现明显下降。因此, 应控制沼液 pH 值 ≥ 10.8 以获得较高的氨氮去除率。

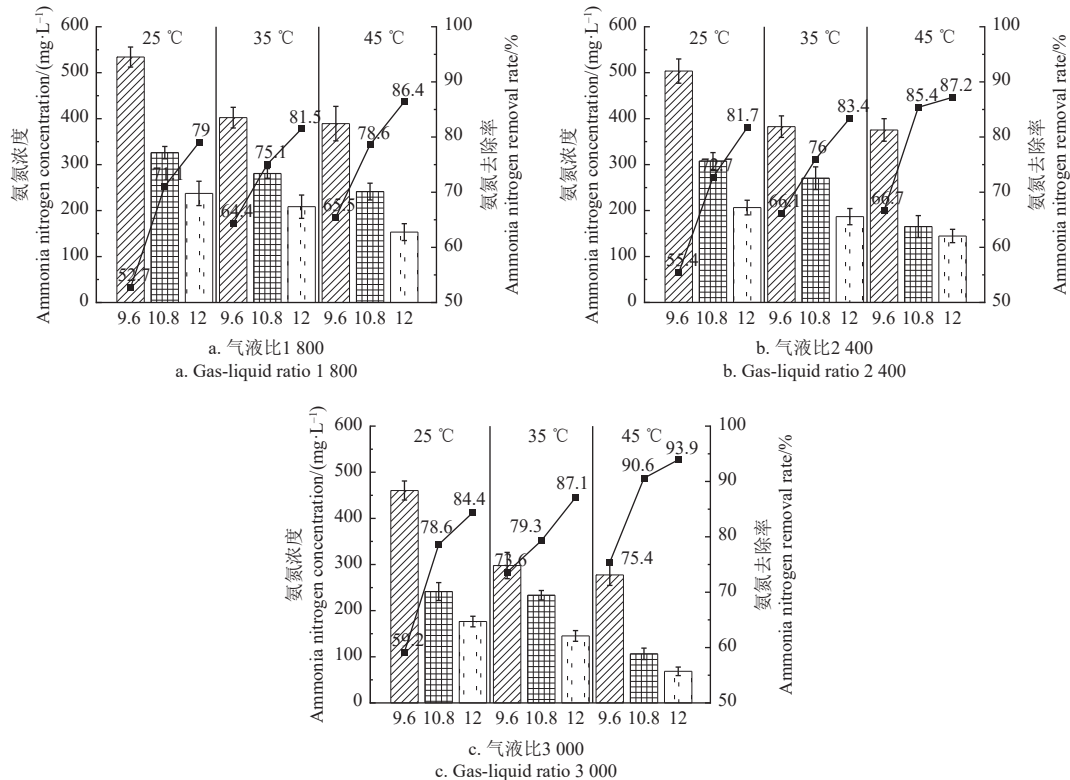


图 4 不同氨吹脱条件的氨氮去除率

Fig.4 Ammonia nitrogen removal rate under different ammonia stripping conditions

温度的变化对氨氮去除率也存在显著影响。温度的升高不仅会促使沼液中的铵根离子向自由氨转化, 同时还降低了自由氨在水中的溶解度, 从而使大量铵根离子转化为自由氨后随吹脱载体从沼液中逸出, 获得氨氮去除率的提升。有研究表明将温度从 30 升高至 50 °C, 氨氮去除率仅从 81.84% 升至 89.53%, 说明一味提升沼液温度并不能获得氨氮去除效果的提升^[33]。ERRICO 等^[34]在试验中发现, 当 pH 值为 8 时, 温度由 25 °C 升高至 90 °C, 自由氨在总氮中的占比仅从 5% 升至 45%, 而将 pH 值升至 9.7, 在 90 °C 时自由氨的占比高达 95%, 表明温度对氨氮去除率的提升受 pH 值制约。在本试验中也出现相似现象, 当 pH 值为 9.6 时, 将温度从 25 提升至 35 °C, 3 种气液比下的氨氮去除率分别提升 22.2%、19.3%、24.3%, 提升效果显著, 将温度再提升 10 °C, 去除率几乎没有提升, 提升幅度均低于 2.5%, 而将 pH 值提升至 10.8, 去除率又显著上升。由此可见, 只有在保证较高沼液 pH 值的情况下, 温度的升高才能有效提升氨氮去除率。

气液比的增加对氨吹脱效率的提升效果较弱。当温度与 pH 值都较低时 (pH 值为 9.6, 温度为 25 °C), 即使将气液比从 1 800 提升至 3 000, 氨氮去除率仅从 52.7% 上升至 59.2%。而在较高的沼液 pH 值或温度时, 如 pH 值为 12.0, 吹脱温度为 25 °C 时, 将气液比从 1 800 提升

至 3 000, 氨氮去除效率仅从 79% 提升至 84.4%; 同样在吹脱温度为 45 °C, pH 值为 9.6 时, 氨氮去除率也仅从 65.5% 提升至 75.4%, 升幅都 $\leq 10\%$ 。这是因为气液比仅能从增强气液间传质系数方面来提升吹脱效果, 在低 pH 值与温度下, 沼液中还存在大量的铵根离子未被转化为自由氨, 沼液中能被吹脱出去的自由氨是有限的, 此时增大气液比无法有效提高吹脱效率。气液比受沼液 pH 值与温度的共同影响, 只有将沼液的 pH 值和温度都调至适宜范围, 气液比的提升才能发挥相应的效果。

综上, 当选定 5 g/L 浓度添加 CaO 为最佳选择时, 沼液 pH 值不低于 12.0, 沼液浊度、COD、TP 去除率分别为 88.1%、50.1%、93.8%。

2.2.2 不同吹脱条件的经济性分析

以每小时处理 10 t 猪粪沼液为例, 氨氮去除率达到 80% 为标准, 对氨吹脱工艺进行经济性分析。综合图 4 数据, 确定氨氮去除率为 80% 以上的具体工艺条件 (表 1)。

根据调查, 纯度在 90% 左右的 CaO 市场价为 350 元/t, 污水泵功率为 1.1 kW, 电费按农业用电标准 0.6 元/kWh。沼液初始温度为 25 °C, 沼液的加热热源来自蒸汽, 饱和蒸汽的热量为 2.7 GJ/t, 价格为 180 元/t。1 t 沼液升高 10 °C 所需要的热量为 4.2×10^4 kJ, 则加热成本为 2.8 元/t。

氨吹脱费用主要由 CaO 费用、加热费用、水泵及风机耗电费用等构成 (图 5)。

表1 氨氮去除率为80%以上的吹脱条件

Table 1 Stripping conditions with ammonia removal rate of more than 80%

组别 Groups	吹脱参数 Stripping parameter			时间 Time/h
	pH值 pH value	温度 Temperature/°C	气液比 Gas-liquid ratio	
1	12.0	35	1 800	8
2	12.0	45	1 800	4
3	12.0	25	2 400	8
4	12.0	35	2 400	6.5
5	10.8	45	2 400	5.5
6	12.0	45	2 400	3
7	12.0	25	3 000	7
8	12.0	35	3 000	6
9	10.8	45	3 000	3
10	12.0	45	3 000	3

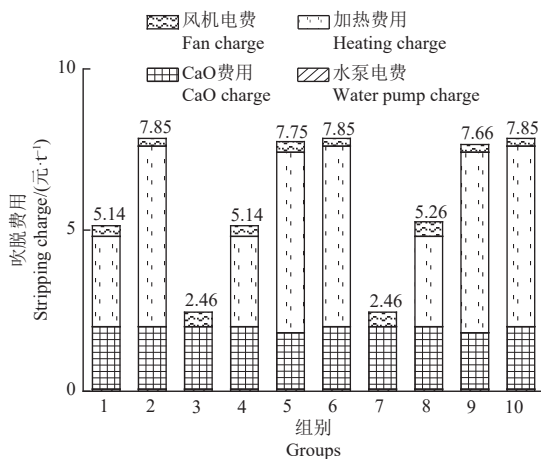


图5 不同条件下的猪粪沼液吹脱费用

Fig.5 Stripping costs of pig manure biogas slurry under diverse conditions

4种费用中, CaO碱剂与沼液加热费用为主要成本。沼液的加热成本要显著大于其他费用, 在需要加热的8组中, 沼液加热成本占总成本的54%~73%, 其次为CaO费用, 占23%~38%。水泵与风机电费占比较小, 在无加热费用时, 两者占总成本的21%, 而一旦计入沼液加热费用, 两者总计占比均不高于总成本的8%。在10组不同吹脱工艺中, 组3和组7所需吹脱费用最低, 均为2.46元/t, 而组7可达到的氨氮去除率更高(84.4%)。综合经济效益考虑, 最佳氨吹脱条件为: 温度25℃, pH值12, 气液比3 000。在此吹脱条件下无需对沼液进行加热, 在零加热费用下氨氮浓度可从1 130.77 mg/L降至176.4 mg/L, 成本为2.46元/m³, 而其他附有加热费用吹脱条件的成本在5.14~7.85元之间, 这与龚川南^[35]在保证沼液85%氨氮去除率时得出的处理成本为6.74元/m³相吻合。选用低成本碱剂CaO替代NaOH调节沼液pH值, 与温度驱动相比, 利用高pH值驱动氨吹脱而不加热的吹脱方式可减少52.1%~68.7%的吹脱成本。

2.3 太阳能耦合氨吹脱装置试验

当pH值大于等于10.8时, 沼液中大于等于90%的铵根离子已转化为自由氨, 而在上文结合经济性分析所得最佳工艺条件下, 当温度为25℃时, 即使pH值达到12也仅获得84.4%的氨氮去除率, 唯有温度升至45℃时才获得93.9%的氨氮去除率, 氨氮去除率的提升必须通过加热进一步提升, 但传统加热方式在氨吹脱过程中成

本占比最高(高于总成本的50%)(图5), 因此亟需探寻一种低成本加热方式替代传统加热进一步提高氨氮去除率。目前, 已有研究人员将目光转向太阳能加热上, 通过转化太阳辐射提供热能, 实现氨吹脱处理成本的降低。MELGACO等^[24]利用太阳能对餐厨垃圾产生的沼液进行加热节省大约56 kWh的加热能耗。湖北属于太阳能资源分布四类地区, 全年辐射量为4 200~5 000 MJ/m², 日照时数可达1 400~2 200 h^[36], 但不同季节与天气下的太阳能资源相差很大。基于此, 本节试验采用自行设计和加工的太阳能辅助加热的氨吹脱小试装置(图1), 致力于验证太阳能在夏季不同天气与冬季天气较好时对氨吹脱效率的提升, 为太阳能辅助加热氨吹脱的实际应用提供可行性依据。

在1.2 m²太阳能集热器加热的作用下, 夏季可将50 L沼液温度提升至40.7~48.2℃, 空气温度提升至43.6~61.5℃, 即使在冬季多云天气下, 加热后的平均空气与沼液温度分别可以达到37.6与31.4℃(图6), 说明使用太阳能辅助提供可观的加热效果。

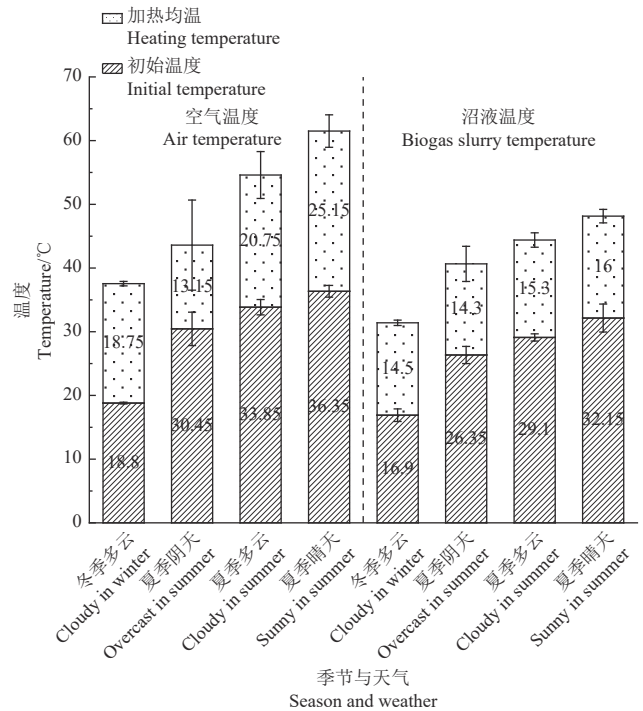


图6 不同季节、天气下的沼液和空气温度变化

Fig.6 Variation of biogas slurry and air temperature in diverse seasons and weather

夏季三种天气下的氨氮浓度与去除率曲线都十分相近, 在经过6 h吹脱后, 氨氮去除率均≥97.5%(图7), 这是因为夏季不同天气加热后的沼液与空气温度都大于40℃, 根据自由氨的转化关系, 近100%铵根离子转化为自由氨, 进而随吹脱载体空气逸出沼液, 实现氨氮去除率的显著提升。冬季多云下经过6 h吹脱后去除率也达到86.58%(图7)。综上, 在以10%石灰乳形态添加CaO直接对沼液进行预处理后, 通过太阳能辅助加热氨吹脱工艺可有效提高氨氮去除率, 即使在冬季, 也能保证氨氮去除率大于85%, 在夏季甚至可以将氨氮浓度降至10 mg/L左右。

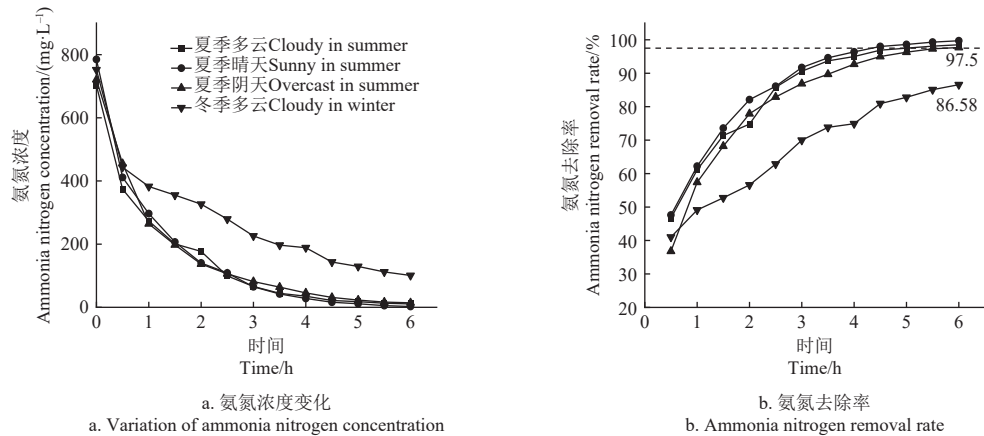


图 7 CaO 絮凝后不同天气、季节下的沼液氨氮浓度变化

Fig.7 Variation of ammonia nitrogen concentration in biogas slurry under diverse weather and seasons after CaO flocculation

3 结论

本试验使用 CaO 对猪粪沼液进行吹脱前的 pH 调节和絮凝，并将太阳能辅助加热替代传统加热与氨吹脱工艺耦合处理沼液。试验结果显示：

1) CaO 添加浓度不低于 5 g/L 时，可将沼液 pH 值调节至 12 以上。以 10% 石灰乳形态添加效果更佳，可减少 77~154 mg/L 的氨损失。以 5 g/L 浓度添加为最佳选择，絮凝效率可达 56.6%，能有效降低沼液的浊度、去除 COD、TP 等污染物，去除率分别达到 88.1%、50.1%、93.8%。

2) 氨吹脱效率影响因素的影响程度由强到弱依次为 pH、温度、气液比。对于低缓冲能力的猪粪沼液来说，应控制沼液 pH 值在 10.8 以上进行吹脱，保证不低于 70% 的氨氮去除率；在较高的沼液 pH 下提升温度才会对吹脱效率有显著促进；气液比同时受沼液 pH 与温度的影响，只有将沼液的 pH 和温度都调至适宜范围，气液比的提升才能发挥相应的效果。以氨氮去除率 80% 为标准，结合经济性分析可得：利用高 pH 值（12.0）驱动而不加热（25℃）的氨吹脱工艺最佳，成本为 2.46 元/t，与温度驱动相比，可减少 52.1%~68.7% 的吹脱成本。

3) 将太阳能辅助加热替代传统加热耦合氨吹脱工艺，可在低成本投入的情况下实现氨吹脱效率的显著提高。在太阳能集热器加热的作用下，在夏季沼液温度可提升至 40.7~48.2℃，空气温度提升至 43.6~61.5℃，获得不低于 97.5% 的氨氮去除率，即使在冬季多云天气下，加热后的平均空气与沼液温度分别可以达到 37.6 与 31.4℃，保证 85% 以上的氨氮去除率，形成了基于氨吹脱工艺的沼液低成本高效脱氮方案。

[参考文献]

- [1] 黄丽君. 沼气工程与异位发酵床技术在猪场粪污处理中的运用[J]. *福建畜牧兽医*, 2021, 43(6): 71-73.
- [2] 宋英今, 王冠超, 李然, 等. 沼液处理方式及资源化研究进展[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(12): 237-250.
SONG Yingjin, WANG Guanchao, LI Ran, et al. Research progress of biogas slurry treatment and resource utilization[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2021, 37(12): 237-250.

(in Chinese with English abstract)

- [3] 邹梦圆, 董红敏, 朱志平, 等. 畜禽场沼液处理及资源化利用的研究进展与展望[J]. *中国家禽*, 2020, 42(9): 103-109.
ZOU Mengyuan, DONG Hongmin, ZHU Zhiping, et al. Progress and prospect of treatments and resource utilization of biogas slurry on livestock and poultry farms[J]. *China Poultry*, 2020, 42(9): 103-109. (in Chinese with English abstract)
- [4] 肖艳春, 陈彪, 黄婧, 等. Fe₂O₃-TiO₂/UV/O₃+PSAF 协同处理猪场废水效果及其除碳脱氮机制[J]. *农业工程学报*, 2021, 37(13): 224-231.
XIAO Yanchun, CHEN Biao, HUANG Jing, et al. Effects and mechanism of carbon and nitrogen removal of wastewater using Fe₂O₃-TiO₂/UV/O₃+PSAF treatment on a swine farm[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2021, 37(13): 224-231. (in Chinese with English abstract)
- [5] 费银, 何律琴. 低碳背景下循环经济推动绿色物流发展路径研究[J]. *物流工程与管理*, 2022, 44(4): 11-13, 22.
FEI Yin, HE Lvqin. Research on the development path of green logistics promoted by circular economy under the background of low carbon[J]. *Logistics Engineering and Management*, 2022, 44(4): 11-13, 22. (in Chinese with English abstract)
- [6] LEDDA C, SCHIEVANO A, SALATI S, et al. Nitrogen and water recovery from animal slurries by a new integrated ultrafiltration, reverse osmosis and cold stripping process: A case study[J]. *Water Research*, 2013, 47: 6157-6166.
- [7] BOLZONELLA D, FATONE F, GOTTARDO M, et al. Nutrients recovery from anaerobic digestate of agro-waste: Techno-economic assessment of full scale applications[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 216: 111-119.
- [8] SIGURNJAK I, BRIENZA C, SNAUWAERT E, et al. Production and performance of bio-based mineral fertilizers from agricultural waste using ammonia (stripping)-scrubbing technology[J]. *Waste Management*, 2019, 89: 265-274.
- [9] 黄致祥, 崔文静, 刘婉岑, 等. 纳滤膜孔径对沼液超滤透过液养分富集与膜污染行为的影响[J]. *农业工程学报*, 2023, 39(8): 205-214.
HUANG Zhixiang, CUI Wenjing, LIU Wancen, et al. Effects of membrane pore size on nutrient enrichment and membrane

- fouling behavior in nanofiltration of ultrafiltration permeate from biogas slurry concentrator[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2023, 39(8): 205-214. (in Chinese with English abstract)
- [10] ZAREBSKA A, NIETO D R, CHRISTENSEN K V, et al. Ammonium fertilizers production from manure: A critical review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45: 1469-1521.
- [11] 邹梦圆, 董红敏, 朱志平, 等. 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.
ZOU Mengyuan, DONG Hongmin, ZHU Zhiping, et al. 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)
- [12] 艾平, 彭靖靖, 席江, 等. 温度及吹脱沼液中 CO₂ 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.
AI Ping, PENG Jingjing, XI Jiang, et al. Effect of temperature and CO₂ on biogas slurry stripping of ammonia ratio of stripping biogas[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2019, 35(1): 206-212. (in Chinese with English abstract)
- [13] 裴军, 洪阳, 胡小宇, 等. 吹脱和吸附协同降解高氨氮废水研究[J]. *广州化工*, 2021, 49(19): 73-74.
PEI Jun, HONG Yang, HU Xiaoyu, et al. Study on synergistic degradation of high ammonia nitrogen wastewater by stripping and adsorption[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(19): 73-74. (in Chinese with English abstract)
- [14] 刘兴. 二级吹脱+硫酸吸附工艺处理高氨氮废水[J]. *广州化工*, 2020, 48(8): 100-102.
LIU Xing. Treatment of high-concentration ammonia-nitrogen wastewater by two stage stripping+sulphuric acid adsorption process[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020, 48(8): 100-102. (in Chinese with English abstract)
- [15] 张炳良. 自来水厂投加烧碱和石灰调节 pH 的对比分析[J]. *净水技术*, 2014, 33(s2): 127-129.
ZHANG Bingliang. Comparison of pH adjustment effect by dosing NaOH and CaCO₃ in water plant[J]. *Water Purification Technology*, 2014, 33(s2): 127-129. (in Chinese with English abstract)
- [16] 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.
- [17] GEORGIU D, LILIOPOULOS V, AIVASIDIS A. Investigation of an integrated treatment technique for anaerobically digested animal manure: Lime reaction and settling, ammonia stripping and neutralization by biogas scrubbing[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 5: 127-133.
- [18] 刘良. 厌氧消化液氨氮吹脱和钙剂絮凝工艺研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
LIU Liang. Research on Ammonia Stripping and Calcium Flocculation Process of Anaerobic Digestate[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015. (in Chinese with English abstract)
- [19] 任露陆, 吴文成, 陈显斌, 等. 碳酸钙与氢氧化钙修复重金属污染土壤效果差异研究[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39: 22-27, 99.
REN Lulu, WU Wencheng, CHEN Xianbin, et al. Different effects of CaCO₃ and Ca(OH)₂ on heavy metals remediation in contaminated farmland soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39: 22-27, 99. (in Chinese with English abstract)
- [20] ZHAO Q B, MA J, ZEB I, et al. Ammonia recovery from anaerobic digester effluent through direct aeration: ScienceDirect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 31-37.
- [21] KEDA J, ANDREA P, SHABAN G G, et al. Valorization of bio-fertilizer from anaerobic digestate through ammonia stripping process: A practical and sustainable approach towards circular economy[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 278: 102414.
- [22] 周文兵, 武林, 肖乃东, 等. 基于太阳能加热的沼液负压蒸发浓缩研究[J]. *太阳能学报*, 2021, 42: 154-163.
ZHOU Wenbing, WU Lin, XIAO Naidong, et al. Study on concentration of anaerobic digestion effluent by negative pressure evaporation system via solar heating[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2021, 42: 154-163. (in Chinese with English abstract)
- [23] 吴树彪, 刘莉莉, 刘武, 等. 太阳能加温和沼液回用沼气工程的生态效益评价[J]. *农业工程学报*, 2017, 33: 205-210.
WU Shubiao, LIU Lili, LIU Wu, et al. Ecological effect evaluation of biogas project integrated with solar-ground source heat pump system and slurry recirculation[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2017, 33: 205-210. (in Chinese with English abstract)
- [24] MELGACO L, MEERS E, MOTA C R. Ammonia recovery from food waste digestate using solar heat-assisted stripping-absorption[J]. *Waste Management*, 2020, 113: 244-250.
- [25] 冯夫顺, 顾中杰. 平板型太阳能集热器性能研究分析[J]. *洁净与空调技术*, 2021 (2): 36-38.
FENG Fushun, GU Zhongjie. Research and analysis on performance of flat solar collector[J]. *Contamination Control & Air-Conditioning Technology*, 2021(2): 36-38. (in Chinese with English abstract)
- [26] JIANG A P, ZHANG T X, 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: 117-126.
- [27] 涂特, 冉毅, 贺清尧, 等. CaO/PAC 混合絮凝剂的沼液净化性能[J]. *化工进展*, 2018, 37(6): 2392-2398.
TU Te, RAN Yi, HE Qingyao, et al. Purification performance of biogas slurry by blended CaO/PAC flocculant[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(6): 2392-2398. (in Chinese with English abstract)
- [28] RODERO MD, MUNOZ R, LEBRERO R, et al. Harvesting microalgal-bacterial biomass from biogas upgrading process and evaluating the impact of flocculants on their growth during

- repeated recycling of the spent medium[J]. *Algal Research-Biomass Biofuels and Bioproducts*, 2020, 48: 101915.
- [29] FERRAZ F M, POVINELLI J, VIEIRA E M. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption[J]. *Environmental Technology*, 2013, 34: 2317-2326.
- [30] LIU B X, GIANNIS A, ZHANG J F, et al. Air stripping process for ammonia recovery from source-separated urine: modeling and optimization[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, 90: 2208-2217.
- [31] MARKOU G. Improved anaerobic digestion performance and biogas production from poultry litter after lowering its nitrogen content[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196: 726-730.
- [32] HASAR H, UNSAL S A, IPEK U, et al. Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171: 309-317.
- [33] 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)
- [34] ERRICO M, SOTOFT L F, NIELSEN A K, et al. Treatment costs of ammonia recovery from biogas digestate by air stripping analyzed by process simulation[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2018(7): 1479-1489.
- [35] 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)
- [36] 鹿浩伟. 太阳能秸秆沼气系统的热性能分析及实验研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
LU Haowei. Thermal Analysis and Experimental Research of Solar Heated Straw Biogas Fermentation System[D]. Nanjing: Southeast University, 2016. (in Chinese with English abstract)

Ammonia stripping process via solar assisted heating for swine manure biogas slurry based on CaO regulation

ZHANG Haorui¹, ZHANG Tangjuan², YIN Peng¹, WANG Yuanyuan¹, YAO Yiqing³, MENG Liang¹, AI Ping^{1*}

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. Wuhan Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430300, China; 3. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Biogas slurry treatment has transformed from 'pollutant removal' to 'nutrient recovery' in the context of 'sustainable development' and 'circular economy'. The ammonia stripping process can be expected to efficiently remove the ammonia nitrogen for the nitrogen transformation and the nutrient recovery from the biogas slurry. The cost of alkali addition (especially sodium hydroxide (NaOH) and heating) can account for more than 70% of the total cost in the stripping process, leading to higher operation costs. Therefore, this study aims to reduce the energy consumption in the ammonia stripping of swine manure biogas slurry. The calcium oxide (CaO) was used instead of NaOH to adjust the pH value of biogas slurry, due to its lower price. Solar heating was used to treat the biogas slurry, instead of the traditional heating coupled ammonia stripping. The results showed that the CaO adjusted the pH value of biogas slurry, indicating a certain flocculation effect. A better performance was then obtained in the form of calcium hydroxide. Once the added concentration was 5 g/L, the pH value of the biogas slurry exceeded 12.0, where the removal rates of turbidity, COD, and TP reached 88.0%, 50.1%, and 93.8%, respectively. The influencing factors were ranked in the descending order of pH, temperature, and gas-liquid ratio on the efficiency of ammonia stripping. In the swine biogas slurry with the low buffering capacity, the pH of the swine biogas slurry should be controlled above 10.8 for the stripping, in order to ensure $\geq 70\%$ ammonia nitrogen removal rate. Meanwhile, there was an increase in the temperature for the higher efficiency of ammonia stripping at the higher pH of the biogas slurry. Only when the pH and temperature of the biogas slurry were adjusted to the optimal ranges, the increasing gas-liquid ratio significantly promoted the ammonia stripping efficiency. The lowest running cost was achieved in the ammonia stripping process under the condition of a high pH value of 12.0 without heating (25 °C) was about 2.46 Yuan/m³. Compared with the temperature-driven ammonia removal rate, the cost was reduced by 52.1%-68.7% among various stripping parameters (ammonia nitrogen removal rate $> 80\%$). However, the heating further improved the ammonia nitrogen removal rate. The coupling of solar energy and ammonia stripping significantly increased the ammonia nitrogen removal rate. The biogas slurry was adjusted by CaO in the form of 10% calcium hydroxide with an additive concentration of 5 g/L. After that, the biogas slurry and air temperature increased to 40.7-48.2 °C and 43.6-61.5 °C using solar collectors, respectively. The ammonia nitrogen removal rate of $\geq 97.5\%$ was obtained by the self-developed solar-assisted heating ammonia stripping device in summer. Even in winter, the average air and biogas slurry temperatures after heating reached 37.6 and 31.4 °C, respectively. The removal rate of ammonia nitrogen reached more than 86%. This finding can provide a promising coupled solar application for the removal of low-cost ammonia nitrogen.

Keywords: solar energy; biogas slurry; CaO; flocculate; ammonia stripping