

王 宇, 金生威, 鞠天琛, 等. 沼液中挥发性有机物去除技术及肥效验证[J]. 华南农业大学学报, 2015, 36(4): 50-54.

沼液中挥发性有机物去除技术及肥效验证

王 宇¹, 金生威², 鞠天琛³, 栾晓晨¹, 冯连双¹, 王玉军¹

(1 吉林农业大学 资源与环境学院, 吉林 长春 130118; 2 长春市环境保护局 净月经济开发区分局, 吉林 长春 130122;
3 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:【目的】筛选具有应用价值的去除沼液挥发性有机物(VOCs)的方法。【方法】通过热处理、活性炭、通气处理、有机溶剂萃取等方法去除沼液中的 VOCs。【结果和结论】不同处理方法的 VOCs 去除效果最好的条件分别为:热处理 70 ℃, 去除率 57.7%; 200 mL 沼液用 12 g 活性炭处理, 去除率 69.9%; 200 mL 沼液采用硫酸、氢氧化钠、过氧化氢处理效果最好时的用量均为 20 mL, 去除率分别为 36.4%、39.2% 和 39.3%。通氮气、空气和臭氧的 VOCs 去除率分别为 53.0%、67.3% 和 81.7%; 三氯甲烷 + 石油醚萃取, 去除率 87.4%; 通臭氧和有机溶剂萃取处理相结合, 沼液中 VOCs 去除率达到 94.1%, 效果十分明显, 且未影响沼液的肥效, 是沼液除味的有效措施。

关键词:沼液; 挥发性有机化合物; 臭氧; 有机溶剂; 萃取
中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-411X(2015)04-0050-05

Removal technology of volatile organic compounds from biogas slurry and fertilizer efficiency test

WANG Yu¹, JIN Shengwei², JU Tianchen³, LUAN Xiaochen¹, FENG Lianshuang¹, WANG Yujun¹

(1 College of Resource and Environment Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;
2 Environmental Protection Bureau of the Changchun Jingyue Economic Development Zone, Changchun 130122, China;
3 School of Environment Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract:【Objective】To screen out the optimal applicable method to remove volatile organic compounds (VOCs) from biogas slurry. 【Method】Heat treatment, activated carbon, air treatment and organic solvent extraction were adopted to remove VOCs from biogas slurry. 【Result and conclusion】Treatment conditions and the removal rates for different treatment methods with the best removal efficiency were as follows: the temperature for the heat treatment was 70 ℃ and the removal rate of VOCs from biogas slurry was 57.7%; the dosage of activated carbon was 12 g for 200 mL biogas slurry and the removal rate was 69.9%; the dosages of sulfuric acid, sodium hydroxide, hydrogen peroxide, were all 20 mL for 200 mL biogas slurry, while the removal rates were 36.4%, 39.2% and 39.3% respectively; the removal rates for the treatments of nitrogen, air and ozone were 53.0%, 67.3% and 81.7% respectively. The removal rate of chloroform + petroleum ether extraction could reach 87.4%. The VOCs removal rate could reach 94.1% by combining VOCs ozone with organic solvent extraction, which was effective without affecting fertilizer efficiency. The combined treatment of ozone and organic solvent extraction is the most effective measure for the deodorization of biogas slurry.

Key words:biogas slurry; volatile organic compound; ozone; organic solvent; extraction

有机废弃物厌氧处理可减轻或消除环境污染,而且可以得到清洁能源——沼气;同时,厌氧发酵过程中产生的沼液含有丰富的以速效养分存在的氮、磷、钾等大量营养元素和铜、锌、铁、锰等微量元素^[1-3],养分利用率高,是不可多得的多元速效液体肥料的原料^[4-5]。但是,要想把沼液加工成液体肥料并销售,就必须去除沼液中的渣质性物质,并控制其所散发的异味。渣质性物质属于固体颗粒物,可以采用滤料或筛网过滤等物理方法去除,但沼液恶臭气味无法得到有效控制^[6]。虽然,沼液散发的异味对农田中的作物并不一定有明显的毒害作用,但人会不愉快^[7]。沼液散发恶臭气味的问题不解决,就达不到商品液体肥料的质量安全要求。

在沼液中已检测出21种易挥发有机物,包括有机胺、含硫有机物、苯系物、卤代烃和烷烃等^[2,8],其中部分物质具有较强的异味。本文针对沼液中挥发性有机物(Volatile organic compounds, VOCs)的成分特点,研究了去除VOCs的方法,确定各方法中的最佳条件及VOCs的去除率,并进行了去除VOCs沼液的营养成分分析和肥效验证。

1 材料与方法

1.1 材料

沼液取自吉林省九台市农户自家沼气池,产气原料为畜禽粪便、秸秆和废弃物等。沼液发酵45 d,新鲜沼液从沼气池中取出,去除沼液中的砂粒、粪便颗粒和秸秆等杂物。将过滤后的沼液样品密闭,作为供试沼液备用。

试剂:硫酸,氢氧化钠,过氧化氢,三氯甲烷,石油醚(沸程为60~90℃)为分析纯试剂。氮气,纯度为99.999%。

仪器:CF-YG10型臭氧机(北京山美水美环保高科技有限公司),SPY5型震荡机(上海市离心机械研究所有限公司),6890N气相色谱仪配FID检测器(美国Aglient公司),UDK142型自动凯氏定氮仪(意大利VELP公司),M410型火焰光度计(英国Sherwood Scientific公司),1901型紫外可见分光光度计、TAS-990型原子吸收分光光度计由北京普析通用仪器有限责任公司生产。

1.2 方法

1.2.1 不同处理去除沼液中的VOCs 加热处理:取沼液样品200 mL于500 mL三角瓶中,恒温水浴对沼液进行加热(不加塞密封),温度分别为30、40、50、60、70℃,恒温加热180 min后,取样测定沼液中的VOCs。

化学试剂处理:取沼液样品200 mL于500 mL三角瓶中,将硫酸、氢氧化钠和过氧化氢分别配制成0.1

mol·L⁻¹的溶液,加入到沼液样品中,加入量设定为1、5、10、15、20 mL,将三角瓶加塞密封,在磁力搅拌器的搅拌下持续180 min后,取样测定沼液中的VOCs。

活性炭处理:取沼液样品200 mL于500 mL三角瓶中,加入干燥粒径为1 mm的活性炭,加入量设定为4、6、8、10和12 g,加塞密封后在25℃恒温水浴中振荡180 min后,过滤后取样测定沼液中的VOCs。

通气处理:取沼液样品3 L,在液面下的不同高度布置10个球形散气石以保证气体与沼液充分混合。通入气体分别为氮气、空气和臭氧。气体通入量为2.4 L·min⁻¹;通气为间歇式,第1次通气20 min,停10 min,从第2次至第5次充气时间均为10 min,间隔10 min。取样测定沼液中的VOCs。

有机溶剂萃取:取沼液样品200 mL于500 mL三角瓶中,加三氯甲烷25 mL,加塞密封,室温下振荡30 min,转移至分液漏斗中,静止至分层,弃去有机相,全部沼液再加20 mL三氯甲烷按照上述步骤继续萃取。然后用石油醚代替三氯甲烷重复上述步骤后,取样测定沼液中的VOCs。

通臭氧与有机溶剂萃取组合处理:取通臭氧处理后的沼液样品200 mL再进行有机溶剂萃取。

以上每个处理均重复3次。对照处理:取沼液样品10 mL于20 mL顶空瓶中,采用顶空-气相色谱法测定VOCs^[8]。

1.2.2 沼液中营养元素成分分析及肥效验证 分别测定沼液样品和通臭氧+有机溶剂萃取处理后的沼液中的N、P、K、Cu、Zn、Fe、Mn等养分指标。

肥效验证采用田间小区试验。供试土壤为黑土,土壤主要理化性质:有机质37.51 g·kg⁻¹、总氮3.17 g·kg⁻¹、有效磷48.65 mg·kg⁻¹、速效钾176.37 mg·kg⁻¹、pH 6.14。供试蔬菜为大白菜(北京大牛心)和甜椒(中椒4号)。小区面积为8.0 m²。设置3个处理:处理1施用沼液样品,处理2施用通臭氧+有机溶剂萃取处理的沼液,处理3施用井水(对照),各处理施用量均为4.37 L·m⁻²,进行常规田间管理。每个处理重复3次。

大白菜播种时间为2012年7月25日,按照5穴·m⁻²播种;8月15日定植,每穴1株;分别于8月19日、9月4日、9月19日分3次施入沼液或井水,第1次施用量为1.25 L·m⁻²,第2、3次均为1.56 L·m⁻²;10月5日收获,测定产量及维生素C的含量。

甜椒采用苗床育苗、小区定植的方式进行栽培。于2012年4月15日育苗,定植前的苗期管理措施均相同;于6月15日按照5株·m⁻²的密度在小区定植,分别于6月25日、7月14日、8月3日分3次施入沼液或井水,第1次施用量为1.25 L·m⁻²,第2、3次均为1.56 L·m⁻²;于7月31日、8月10日和8月

28 日分 3 次收获,测定产量,并取第 3 次收获样品测定维生素 C 的含量.

1.2.3 样品分析 前处理方法:取体积为 20 mL 的顶空瓶,准确加入 10.0 mL 沼液,加入 2.0 g NaCl,混匀,盖塞,50 ℃ 恒温水浴平衡 10 min,用气体进样针取 0.5 mL 顶空瓶中气体供气相色谱仪分析^[8].

色谱分析条件:DB-MTBE 石英毛细管色谱柱 (30 m×0.53 mm×3 μm,Aglient 公司),载气为高纯氮气(纯度>99.999%),载气流量为 2 mL·min⁻¹;进样口温度 100 ℃,柱箱温度为 80 ℃,FID 检测器温度为 250 ℃;氢气流量为 40 mL·min⁻¹;空气流量为 450 mL·min⁻¹;不分流进样^[8]. 出峰时间定性,峰面积定量.

有效 N、P、K 含量分别采用蒸馏后滴定、钼钼黄比色、火焰光度法测定^{[9]342},水溶性 Cu、Zn、Fe 和 Mn 均采用原子吸收分光光度法测定^{[9]395}.

蔬菜中维生素 C 采用 2,6-二氯靛酚滴定法测定^{[9]469-473}.

1.3 数据处理

采用 DPS 软件 3.01 进行数据分析,采用新复极差法进行差异显著性检验.

去除率 = (未除 VOCs 处理的峰面积 - 去除 VOCs 处理的峰面积) / 未除 VOCs 处理的峰面积 × 100%.

2 结果与分析

2.1 不同处理对去除沼液中 VOCs 的影响

如图 1 所示,随沼液加热温度的上升,对沼液中 VOCs 的去除率不断上升. 当温度从 30 ℃ 升温至 50 ℃,VOCs 去除率提高 24.7%;温度从 50 ℃ 升温至 70 ℃,VOCs 去除率提高 8.2%,增幅较小. 当温度达到 70 ℃ 时,VOCs 的去除率最高,但仅为 57.7%,还不能满足沼液中 VOCs 的去除要求.

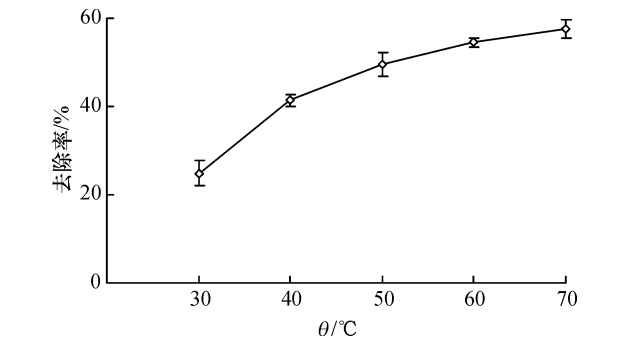


图 1 热处理对沼液中 VOCs 的去除影响
Fig. 1 Effects of heat treatments on the VOCs removal from biogas slurry

通过向沼液中分别加入硫酸、氢氧化钠、过氧化氢,研究酸性、碱性试剂和氧化剂对沼液中 VOCs 的去除影响. 随着化学试剂用量的增加,VOCs 去除

率逐渐升高(图 2). 在加入量 1~10 mL 阶段,随着试剂量的增加,去除率上升迅速,超过 10 mL 后,VOCs 的去除率逐渐趋于平衡,且最高值分别为 36.4%、39.2% 和 39.3%,不能满足沼液中 VOCs 的去除要求.

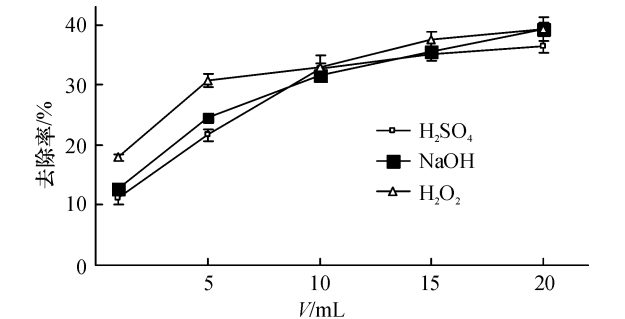


图 2 化学试剂对沼液中 VOCs 的去除影响
Fig. 2 Effects of different chemical reagents on the VOCs removal from biogas slurry

如图 3 所示,随着活性炭用量的增加,沼液中 VOCs 去除率逐渐升高,当 200 mL 沼液活性炭用量达到 12 g 时,VOCs 的去除率达 69.9%,效果较好.

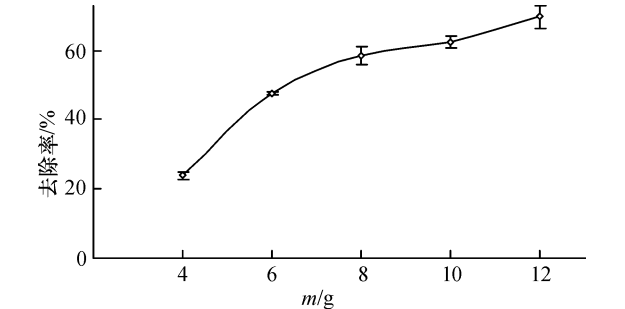


图 3 活性炭吸附对沼液中 VOCs 的去除影响
Fig. 3 Effects of activated carbon adsorption on the VOCs removal from biogas slurry

分别向沼液中通入氮气、空气和臭氧,并对沼液进行曝气处理,沼液中 VOCs 的去除结果见图 4. 通臭氧、空气和氮气的 VOCs 去除率分别为 81.7%、67.3% 和 53.0%. 氮气仅具有吹脱作用,而空气和臭氧均具有氧化性,除了挥发作用,还能通过氧化挥发性有机物促使沼液中 VOCs 含量迅速降低. 扣除吹脱作用的影响,通臭氧和空气处理的纯粹氧化作用对沼液中 VOCs 的去除率分别为 28.7% 和 14.3%. 通臭氧和空气处理明显优于通氮气处理,处理效果臭氧要优于空气.

根据“相似相溶”原理,三氯甲烷和石油醚萃取可以分别去除中等和弱极性的有机物质,从而减少沼液中的 VOCs. 沼液经有机溶剂萃取、静止分层、弃去有机相之后,沼液中 VOCs 峰面积为 1 629,而 VOCs 原样品处理的峰面积为 12 930,VOCs 去除率达到 87.4%,效果较为理想.

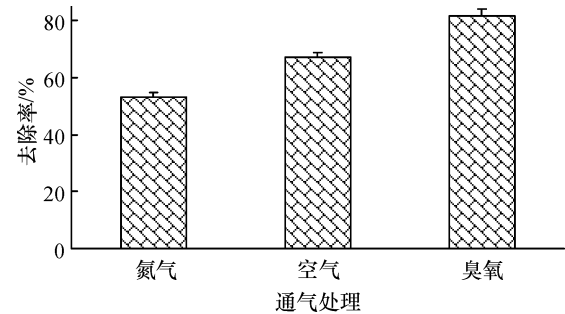


图4 氮气、空气、臭氧对沼液中 VOCs 的去除效果

Fig. 4 Effects of nitrogen, air and ozone on the VOCs removal from biogas slurry

将前述去除沼液中 VOCs 效果较好的通臭氧处理和有机溶剂处理按顺序进行组合,VOCs 的峰面积降至 762(图 5),总去除率达到 94.1%,明显高于 2 种单项处理技术.

2.2 组合技术对沼液肥效的影响

表 1 数据显示,通臭氧 + 有机溶剂萃取组合技术去除沼液中 VOCs 后,主要植物营养指标的含量无显著变化,无机养分物质含量几乎没有损失,能够很好地保证肥效.

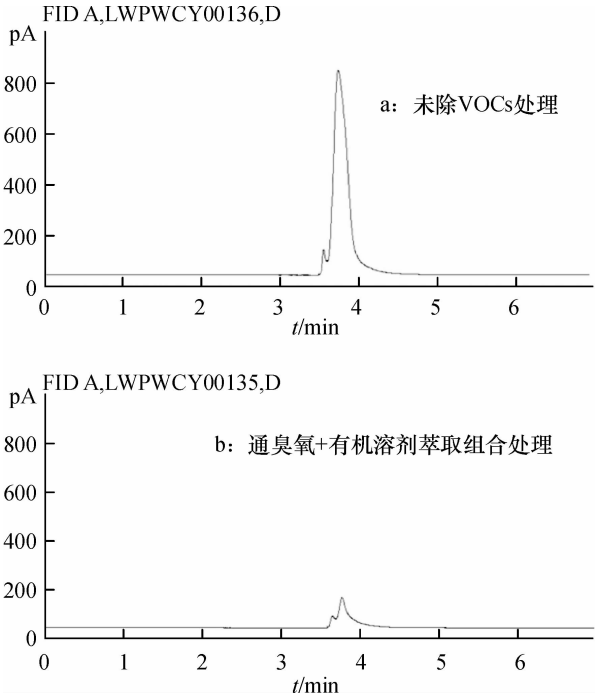


图5 沼液中 VOCs 的色谱图

Fig. 5 Chromatogram map of VOCs from biogas slurry

表 1 去除 VOCs 对沼液中植物营养元素含量的影响¹⁾

Tab.1 Effects of VOCs removal on plant nutrient in biogas slurry								$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
处理	有效 N	有效 P	有效 K	水溶态 Cu	水溶态 Zn	水溶态 Fe	水溶态 Mn	
沼液样品(CK)	1 740 ± 17a	32.6 ± 0.7a	722 ± 8a	0.17 ± 0.01a	1.64 ± 0.06a	1.18 ± 0.05a	1.42 ± 0.05a	
通臭氧 + 有机溶剂萃取	1 753 ± 24a	32.9 ± 0.9a	738 ± 16a	0.18 ± 0.01a	1.61 ± 0.11a	1.11 ± 0.06a	1.31 ± 0.05a	

1) 同列数据后凡具有一个相同字母者表示差异不显著($P>0.05$,新复极差法).

图 6 可以看出:与对照相比,施用沼液后大白菜和甜椒的产量均有所增长,大白菜的增产达到 35%,甜椒的增产高于 27%,说明沼液有提高土壤肥力和促进作物增产的积极作用.但无论是否对沼液去除 VOCs,土壤肥力和作物增产均未见显著性差异,说明 VOCs 去除对沼液的肥效没有明显影响.

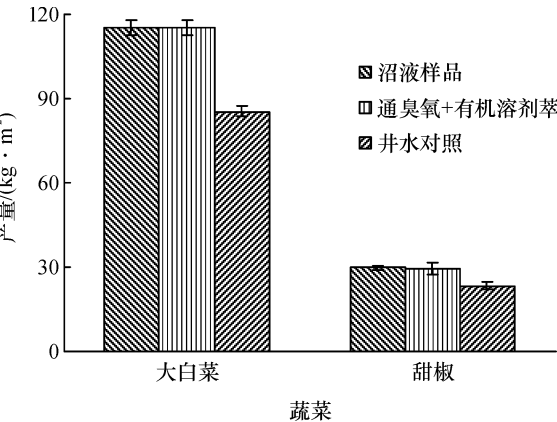


图6 沼液对 2 种蔬菜产量的影响

Fig. 6 Effects of biogas slurry on the yields of vegetables

由图 7 可以看出:施用沼液样品和通臭氧 + 有机溶剂萃取处理与井水对照相比,大白菜和甜椒 2 种蔬菜中维生素 C 的含量未见显著性差异.表明沼液去除 VOCs 后,对蔬菜品质没有影响.

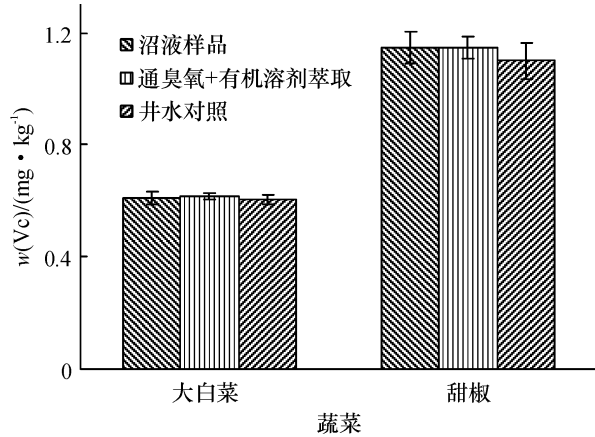


图7 沼液对 2 种蔬菜中维生素 C 含量的影响

Fig. 7 Effects of biogas slurry on vitamin C contents of vegetables

3 讨论与结论

研究表明,加热有助于沼液中 VOCs 的挥发,但耗能较多^[10];化学试剂可能会引起沼液化学成分的变化并影响作物生长^[11-13];活性炭的吸附是无选择性的,对沼液中植物营养元素同样具有明显的吸附而影响肥效^[14],本文研究表明,上述这3种处理的 VOCs 去除率均较低。

氮气是一种惰性气体,一般不与有机物发生反应,若将氮气通入沼液中,沼液中的易挥发性物质就会随氮气从液相中挥发^[15],但效果较差;若用臭氧替换氮气,臭氧除了有助于沼液中 VOCs 的挥发,还具有氧化作用。研究表明,通臭氧可有效降低沼液中 VOCs 含量,而且臭氧并不会影响到沼液中的矿质元素含量,不影响沼液的肥效^[16];另外,臭氧还具有杀死少量虫卵和有害微生物的功能,可在一定程度上降低沼液有害成分的浓度^[17]。目前,臭氧机的使用已经进入民用阶段^[18],其价格较为便宜且使用成本不高,从去除效果和生产成本考虑,用臭氧去除沼液中的 VOCs 是较为理想的技术措施。

有机溶剂对沼液中的矿质元素含量影响很小,对 VOCs 去除效率较高。因此,有机溶剂萃取也是生产中可以采纳的方法。萃取所用的有机溶剂与沼液分离之后,可进行蒸馏处理之后循环利用,既降低成本,又降低对环境的污染风险。由于三氯甲烷的水溶性和毒性都略大于石油醚,萃取过程中,一定是三氯甲烷萃取后再进行石油醚萃取,这样残余在沼液中的三氯甲烷就会被石油醚溶解,进入有机相,残留在沼液中有机溶剂的量会大大减少。

沼液先进行通臭氧处理之后再进行有机溶剂萃取处理,有机溶剂的用量会大幅度降低;2种处理技术按顺序组合在一起,沼液中 VOCs 去除率高达94.1%,去除效果十分明显。此组合技术只是将沼液中的易挥发性有机物质移出沼液,其中的无机营养元素不会被臭氧破坏,也不会被有机溶剂溶解,肥效验证试验很好地证明了这一点。该组合技术能够在保证肥效的前提下有效地去除沼液中的 VOCs,实现有效去除异味的目标,为沼液液体肥进入商品流通环节提供技术支持。

参考文献:

- [1] 宋成芳,单胜道,张妙仙,等. 畜禽养殖废弃物沼液的浓缩及其成分[J]. 农业工程学报, 2011, 27(12): 256-259.
- [2] WANG Y J, FENG L S, ZHAO X S, et al. Characteristics of volatile compounds removal in biogas slurry of pig

manure by ozone oxidation and organic solvents extraction[J]. J Environ Sci, 2013, 25(9):1800-1807.

- [3] 张云,文勇立,王永,等. 养殖场沼液矿物元素的 ICP-OES 测定[J]. 西南民族大学学报:自然科学版, 2013, 39(5): 671-673.
- [4] DAHIYA A K, VASUDEVAN P. Biogas plant slurry as an alternative to chemical fertilizers[J]. Biomass, 1986, 9(1): 67-74.
- [5] 周倩倩,王有科,李捷,等. 施用沼液对景电灌区枸杞生长及品质的影响[J]. 华南农业大学学报, 2013, 34(1): 12-17.
- [6] ORZI V, CADENA E, D'IMPORZANO G, et al. Potential odour emission measurement in organic fraction of municipal solid waste during anaerobic digestion: Relationship with process and biological stability parameters[J]. Bioresource Technol, 2010, 101(19): 7330-7337.
- [7] NICELL JIM A. Assessment and regulation of odour impacts[J]. Atmos Environ, 2009, 43(1): 196-206.
- [8] 冯连双,王玉军,姜忠武. 顶空-气相色谱法测定沼液中总挥发性有机物[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(4): 111-115.
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社, 2000.
- [10] 史昱,赵志坚,于少华. 五效蒸发在废水处理中的应用[J]. 无机盐工业, 2012, 44(8): 55-56.
- [11] 陈航宇,郑育元,郭宗英,等. 贵金属修饰的 TiO₂ 催化剂湿式氧化处理有机酸废水[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(4): 325-329.
- [12] 金劲武,王黎,巴琳顿. 戊胺和苯胺废水污染的微生物 PN1001 修复(英文)[J]. 沈阳化工大学学报, 2013, 27(1): 88-96.
- [13] 冯俊生,陶静,付益伟. 磁强化 Fenton 处理苯酚废水的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(6): 177-180.
- [14] 卫志宏,吕兴菊,王正芳. 载铁活性炭的制备及对水中 P(V)的吸附性能研究[J]. 昆明理工大学学报:自然科学版, 2012, 37(2): 72-77.
- [15] PODDAR T K, MAJUMDAR SO, SARKAR K K. Removal of VOCs from air by membrane-based absorption and stripping[J]. J Membrane Sci, 1996, 120(2): 221-237.
- [16] 宋世龙,张志强. 基于臭氧氧化的垃圾渗沥液处理技术[J]. 环境卫生工程, 2012, 20(4): 40-44.
- [17] 段然,王刚,杨世琦,等. 沼肥对农田土壤的潜在污染分析[J]. 吉林农业大学学报, 2008, 30(3): 310-315.
- [18] 贾燕南,魏向辉,刘文朝. 农村供水臭氧消毒副产物溴酸盐生成的初步研究[J]. 中国农村水利水电, 2013(2): 41-44.

【责任编辑 霍欢】