文献著录格式: 刘银秀,金娟,聂新军,等.养猪废水经规模化沼气工程厌氧发酵处理前后理化性状分析 [J].浙江农业科学,2018,59 (1):91-95.

DOI: 10. 16178/j. issn. 0528-9017. 20180133

养猪废水经规模化沼气工程厌氧发酵 处理前后理化性状分析

刘银秀¹,金 娟¹,聂新军¹,王 强²,叶 波¹,范志斌¹

(1. 浙江省农业生态与能源办公室,浙江 杭州 310012; 2. 浙江省农业科学院 农产品质量标准研究所,浙江 杭州 310021)

摘 要:在浙江省选择以养猪废水为原料的 20 个规模化沼气工程,对进入沼气工程进行厌氧发酵处理的养殖粪污(以下简称原液)及出水(以下简称沼液)的 COD_{cr} 、pH 值、有机质、总氮、总磷、总钾、总养分含量等进行调查和分析。结果表明,原液 COD_{cr} 浓度都较高,大部分 > 5 000 mg \cdot L $^{-1}$,但受养殖规模、管理水平、饲料种类、粪便清理方式及频次等因素影响,不同养殖场之间的原液 COD_{cr} 浓度差异性较大,无明显规律性;原液 pH 值波动范围较大,沼液 pH 值相对稳定,波动范围小;沼气工程厌氧发酵对含碳有机物质的处理效果较好, COD_{cr} 浓度大幅度降低,去除率均 \geq 70%,但原液中的总氮、总磷、总钾、铵态氮、总养分等营养物质在沼液中得以较好的保留,保留量大部分可以 \geq 60%。 沼液中 COD_{cr} 浓度仍然较高,未达到相关排放标准,但沼液中含有一定量的氮磷钾,可以作为有机液体肥施用于农作物,不同沼气工程沼液养分含量差异性较大,因此,沼液使用前,应根据实际情况进行肥效试验,待确定合理施用量、施用方法和频次后方可大面积推广使用,以免对农作物生长产生不良影响。

关键词: 沼气工程; 原液; 沼液; 有机质; 养分

中图分类号: S141 文献标志码: A 文章编号: 0528-9017(2018)01-0091-05

随着农业生产方式转变和农村劳动力转移,传统的分散养殖在畜禽养殖中所占比重越来越低,畜禽养殖逐渐由散养向规模化发展。农村沼气随着畜牧业转型升级,也逐渐由户用沼气、联户等小型沼气向规模化沼气工程转变[1]。以浙江省为例,户用沼气2007—2009年每年增长为2万户,2010年后开始逐年下降,2012年降至万户以下,2015年则降至百户以下。截至2016年底,浙江省规模化沼气工程达8000多处,总池容积为103.9万㎡。

2013 年 12 月浙江省吹响了 "五水共治" 的号角,提出了 "五水共治,治污先行" 的思路。2014 年浙江省又被列为全国唯一一个现代生态循环农业发展试点省。在推进生态循环农业试点省建设的过程中,全省逐渐形成了 "主体小循环、园区中循环、县域大循环" 的新格局。在农业生产经营主体内部,通过应用种养配套、废弃物循环利用等模式,实现主体小循环; 在现代农业园区和粮食生产功能区内,

通过建设沼液处理、畜禽粪便收集处理中心等节点 工程,推广环境友好型农作制度和生态循环农业集 成技术,实现园区中循环:在县域内,通过优化农 业产业布局、治理畜禽养殖污染、推行种植业清洁 化生产、推进农业废弃物循环利用等,整体构建生 态循环农业产业体系,实现县域大循环[2]。这种农 业生态循环模式的形成,沼气工程在其中发挥着功 不可没的纽带作用,沼气工程的功能定位也由早先 的以气为主转变为气肥并重。沼液作为沼气工程的 副产物,含有丰富的氨基酸、B族维生素、一些植 物激素,对病虫害有明显抑制作用[3],是各类农作 物、花卉、果树、蔬菜的优良有机肥料[4-5]。近几 年,浙江省在推进沼液资源化利用的过程中取得了 一定的成就,初步形成了就地消纳、异地配送等多 途径利用格局,但是在沼液利用过程中,仍然存在 着沼液连续性产生与季节性施用的时间矛盾以及种 养不配套的空间矛盾[6]。同时, 沼液养分含量不稳

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 浙江省科技厅重点研发计划项目 (2015 C03013); 浙江省 "三农六方"科技协作项目 (CTZB-F160728 AWZ-SNY1-20)

作者简介: 刘银秀(1977—),女,浙江江山人,高级工程师,硕士研究生,研究方向为农村能源与农业生态,E-mail: 151429677

@ qq. com.

定、差异性大,也是目前沼液利用所面临的一大问题。由于受养殖场清粪工艺、沼气工程运行效率等因素的影响,沼液养分含量差异性大在所难免。因此探索了解规模化沼气工程原液、沼液理化性质变化情况对摸清沼气工程现状,推进全省沼液资源化利用工作具有重要意义。为此,对浙江省20个农村规模化沼气工程进行了调查,对原液、沼液样品中的COD_{Cr}、pH值、有机质、总磷、总钾、总氮、氨态氮等7个指标进行了测定,以期为沼液利用提供基础数据和技术支撑,为全省生态循环农业发展和环境保护提供指导。

1 材料与方法

1.1 采样点分布及背景情况

2016 年 11 月 15 日至 12 月 5 日,在全省 9 个设区市的 19 个县(市、区) 挑选 20 个规模化猪场的沼气工程进行调查采样。采样期间全省最高气温 $5\sim25$ $^{\circ}$,最低气温 $2\sim18$ $^{\circ}$ 。

20 个规模化沼气工程均为生猪存栏量在 \geq 2 000头规模养殖场的配套工程。其中: 存栏量 \geq 5 000头的占 55%; 厌氧容积 \geq 800 m^3 的占 70%; 厌氧工艺为混合型厌氧反应器(CSTR)和上流式 厌氧污泥床反应器(UASB)2 种,CSTR 占 65%; 厌氧停留时间均 \geq 6 d, \geq 10 d 占 65%(表 1)。

养殖场有 17 个采用干清粪工艺,3 个采用水泡粪工艺,发酵原料均为猪粪尿+冲洗水。沼气工程取样期间正常运行。原液样品取自进水集水池,沼液样品取自厌氧发酵池出水口处。

校工 冶 (工作水) 自 水 间 / 0											
序号	养殖规模/头	猪场清粪工艺/个		发酵工艺/个		停留时间/个			运行年限/个		
		干清粪	水泡粪	CSTR	UASB	6 ~ 9 d	$10\sim19~\mathrm{d}$	≥20 d	1 ~4 a	5 ~ 9 a	≥10
1	2 000 ~4 999	6	2	6	2	1	2	5	6	2	0
2	5 000 ~7 999	7	1	5	3	3	3	2	1	7	0
3	>8 000	4	0	2	2	3	1	0	2	1	1

表 1 沼气工程采样点的背景情况

1.2 采样方式和样品

每个采样点在采样当天的 9: 00—10: 00、 11: 30—12: 30、 14: 00—15: 00 分别采集 3 份样品,每份样品量相同且不少于 300 mL。然后将 3 份样品均匀混合成 1 份样品,以供检测。供检样品装入 500 mL PVC 瓶中,密封、冷藏保存,24 h 内送往具有检测资质的第三方检测机构进行分析测定。如果指标无法一次性测完,剩余样品加入浓硫酸酸化,并于 $0 \sim 4$ $^{\circ}$ C 条件下保存。

1.3 测定项目与方法

原液、沼液样品的测定指标为 pH 值、 COD_{Cr} 、有机 质、总 氮 (N) 、铵 态 氮 $(NH_4^+ -N)$ 、总 磷 (P_2O_5) 、总钾 (K_2O) 等 7 项。

样品 pH 值测定采用电极法(NY/T 1973—2010), COD $_{\rm Cr}$ 测定采用快速消解分光光度法(HJ/T 399—2007), 有机质测定采用重铬酸钾-容量法 (NY 525—2012),总氮、总磷和总钾测定参照有机-无机复混肥料的测定方法(GB/T 17767—2010), 样品铵态氮测定采用蒸馏-滴定法(NY/T 1116—2014)。

数据采用 Excel 软件进行统计与分析。

2 结果与讨论

2.1 原液、沼液 CODc. 变化

由表 2 可以看出,本次调查采样的 20 个规模 化沼气工程原液 COD cr浓度为 1 432 ~ 64 059 mg • L^{-1} 。浓度 > 5 000 mg • L^{-1} 占 80% , 浓度较高 , 这 可能是因为有的养殖场采用水泡粪工艺,有的养殖 场干清粪不彻底导致粪尿进入沼气工程的数量较 大,有的养殖场人为地将粪尿大量排入沼气工程, 以制取更多沼气满足用能所需。 沼液样品中 COD cr 浓度为 424~6 410 mg • L⁻¹, 对原液 CODc 的去除 率为 70.1% ~ 96.8%。其中有 10 个沼气工程的 COD_{cr}去除率≥80%。由于受养殖规模、管理水 平、饲料种类、粪便清理方式及频次等因素影响, 不同养殖场沼气工程的原液和沼液 CODc.浓度差异 均较大,且无明显规律性。 沼液浓度仍然较高,未 达到相关排放标准,因此这些沼液不能直接排至环 境中,尚需进一步深化处理或者对其进行综合利 用,避免产生二次污染。

2.2 原液、沼液 pH 值变化

从图 1 可以看出,原液 pH 值为 6.0~8.8,且在 6.5~8.5 的有 17 个,占 85%。 沼液 pH 值为 6.75~7.85。结果表明,二者变化幅度都不大,但原液的 pH 值变化大于沼液,这主要可能是原液受养殖规模、管理水平、饲料种类、粪便清理方式及频次等因素影响较大的缘故。正常运行的沼气工程,其内部厌氧发酵环境相似且趋于稳定,从而使

序号	原液/	沼液/	去除率/	序号	原液/	沼液/	去除率/	序号	原液/	沼液/	去除率/
	(mg • L ⁻¹)	(mg • L ⁻¹)	%		(mg • L ⁻¹)	(mg • L ⁻¹)	%		(mg • L ⁻¹)	(mg • L ⁻¹)	%
1	6 828	1 855	72. 8	8	64 059	6 410	90.0	15	2 207	660	70. 1
2	7 088	1 082	84. 7	9	22 077	6 018	72.7	16	2 370	710	70.0
3	6 452	1 245	80. 7	10	8 517	2 395	71.9	17	38 041	1 202	96. 8
4	31 795	7 535	76. 3	11	16 190	2 183	86. 5	18	63 674	2 330	96. 3
5	9 621	2 887	70.0	12	1 432	424	70.4	19	9 085	1 696	81.3
6	7 188	1 786	75. 2	13	5 273	612	88. 4	20	58 478	5 774	90. 1
7	3 240	580	82. 1	14	10 570	3 150	70. 2				

表 2 原液、沼液的 COD_G含量变化

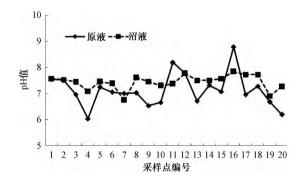


图 1 原液、沼液 pH 值的变化

得沼液的 pH 值相对稳定,波动不大。

2.3 原液、沼液有机质含量变化

从图 2 可以看出,原液中有机质含量为 0.1% ~ 3.5% ,其中有 16 个样品有机质含量 < 1.5% ; 沼液中有机质含量为 0.04% ~ 0.80% ,其中有 18 个样品的有机质含量在 0.1% ~ 0.5% 。图 3 显示,沼液有机质保留率 $\ge 60\%$ 的仅 3 个点,占调查总数的 15% ,保留率 $\ge 50\%$ 的有 8 个点。这说明,经过沼气工程厌氧发酵后,原液中的有机质被降解较多,这可能跟经厌氧发酵后, COD_{cr} 去除率较高,而有机质主要测定的是水中的碳有关。

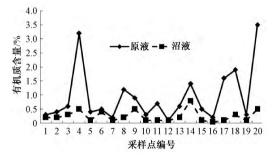


图 2 原液、沼液有机质含量的变化

2.4 原液、沼液总氮和铵态氮含量变化

由图 $4 \sim 7$ 可以看出,原液总氮含量为 $0.08\% \sim 0.46\%$,沼液全氮为 $0.02\% \sim 0.35\%$,沼液中总

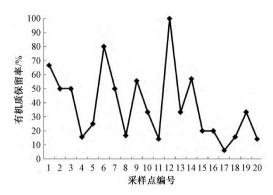


图 3 沼液有机质的保留率

氮保留率 \geq 60%的有13个点,占65%。原液铵态氮含量为0.07%~0.29%,沼液中铵态氮含量为0.02%~0.28%,沼液中铵态氮保留率 \geq 60%的有15个,占75%,其中有2个点的铵态氮含量甚至高于沼液,这可能是由于原液当中的部分含氮物质经沼气工程厌氧发酵处理后,氮转化成其他形式存在于沼液中。结果说明,沼气工程厌氧发酵对氮的去除量很少,若沼液经后续深化处理后排放,则还需进一步处理氮,但从沼液资源化利用角度出发,沼液中氮元素损耗少反而有利于其在农作物种植中的使用。

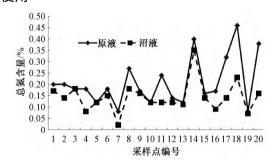


图 4 原液、沼液总氮含量的变化

2.5 原液、沼液总钾含量变化

由图 $8 \sim 9$ 可以看出,原液总钾含量为 $0.04\% \sim 0.149\%$,沼液中总钾含量为 $0.016\% \sim 0.134\%$,总

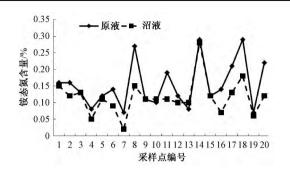


图 5 原液、沼液铵态氮含量的变化

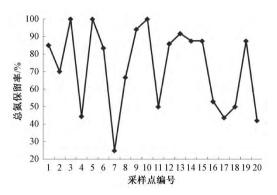


图 6 沼液总氮的保留率

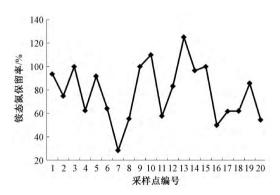


图 7 沼液铵态氮的保留率

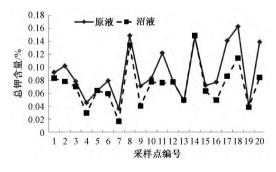


图 8 原液、沼液总钾含量的变化

钾保留率 \geq 60% 的点有 18 个,总钾保留率 \geq 80% 的点有 10 个。这说明通过沼气工程厌氧发酵,原

液中除部分钾元素随着颗粒物沉淀进入沼渣外,其余大部分得以保留在沼液中,这有利于沼液在农作物种植中作为肥料使用。

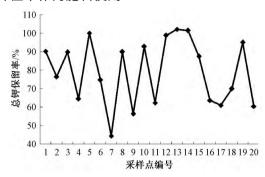


图 9 沼液总钾的保留率

2.6 原液、沼液总磷含量变化

由图 $10 \sim 11$ 可以看出,原液总磷含量为未检出(图中用 0 表示,以下类同) $\sim 0.34\%$,沼液中总磷含量为未检出 $\sim 0.05\%$,总磷保留率 $\geq 60\%$ 的点仅有 5 个,14 个点的总磷保留率 < 50%。这说明通过厌氧发酵,原液中的大部分磷元素随着颗粒物沉淀进入沼渣,少部分得以保留在沼液中。

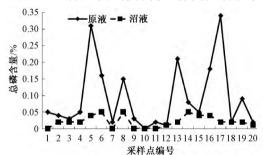


图 10 原液、沼液总磷含量的变化

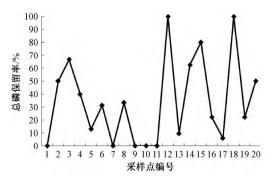


图 11 沼液总磷的保留率

2.7 原液、沼液总养分变化

总养分指总氮、总磷、总钾的总和。由图 12 ~ 13 可以看出,原液总养分含量为 0.13% ~ 0.96%,

沼液中总养分含量为 $0.06\% \sim 0.55\%$, 沼液中总养分保有量 $\geq 60\%$ 的有 12 个 , 占 60% , 这说明沼液对总氧分的保留较好。

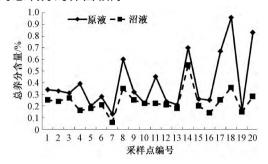


图 12 原液、沼液总养分含量的变化

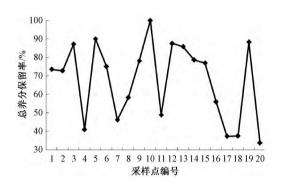


图 13 沼液总养分的保留率

3 小结

本次调查受条件限制,只对浙江省范围内的 20 个规模化沼气工程进行调查分析,因此只能做 出以下初步的定性结论。

20 个规模化沼气工程原液的 COD_{cr}浓度较高,且差异较大,经过沼气工程处理后,COD_{cr}浓度大幅度降低,去除率≥70%,但沼液中 COD_{cr}浓度仍然较高,未达到相关排放标准,原液和沼液中的COD_{cr}变化均无明显规律性。同时对于沼气工程是否发酵完全还需要进一步分析。多年的实践经验证明,经沼气工程厌氧发酵后的沼液需在贮肥池或厌

氧塘停留一定时间后才能用于种植业生产。

受养殖规模、管理水平、饲料种类、粪便清理 方式及频次等因素影响,规模化沼气工程原液 pH值波动范围较大,经沼气工程厌氧发酵后,沼液 pH 值相对稳定,波动不大。

规模化沼气工程厌氧发酵对含碳有机物质的处理效果较好,但沼液原液中的总氮、总钾、铵态氮等营养物质得到较好的保留,保留率均较高,大部分可以达≥60%,其中总钾、氨态氮保留率最高,总磷的保留率最低,这有利于沼液作为有机肥料进行综合使用。

沼液中含有一定量的氮磷钾,但总养分较低, 且不同养殖场沼气工程沼液养分含量差异性较大。 因此,沼液作为有机液体肥料施用于农作物种植时,应根据实际情况进行肥效试验,待确定合理使 用量及施用方法和频次后方可大面积推广使用,以 免对农作物生长产生不良影响。

参考文献:

- [1] 国家发展改革委 农业部.关于印发《全国农村沼气发展"十三五"规划》的通知:发改农经〔2017〕178号[EB/OL].(2017-01-25)[2017-08-25].http://www.ndrc.gov.cn/zcfb/zcfbghwb/201702/t20170210_837549.html.
- [2] 浙江省农业厅. 浙江省现代生态循环农业发展"十三五"规划浙农计发(2016)17号 [EB/OL]. (2016-08-02) [2017-08-22]. http://www.zj. gov. cn/art/2016/8/22/art_5495_2181193. html.
- [3] 曹汝坤,陈灏,赵玉柱,等. 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.
- [4] 唐微,伍钧,孙百晔,等. 沼液不同施用量对水稻产量及稻米品质的影响 [J]. 农业环境科学学报,2010,29 (12):2268-2273.
- [5] 庞喜定. 沼液在白脆瓜生产中的应用效果试验 [J]. 中国 沼气,2012,30(5):63-64.
- [6] 杨治斌,吕旭东. 浙江省沼液利用现状与推进机制探讨 [J]. 浙江农业科学,2014 (11): 1665-1668,1673.

(责任编辑: 吴益伟)