

沼液处理与资源化利用现状与展望

张春^{1,2,3,5}, 郑利兵^{2,3}, 郁达伟^{2,3}, 魏源送^{2,3,4}

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 水污染控制实验室, 北京 100085; 4. 江西省科学院能源所, 南昌 330096; 5. 北京石油化工学院, 北京 102617)

摘要: 畜禽养殖沼液具有污染成分复杂、浓度高、可生化性差及潜在风险不明等特点, 同时其富含营养元素、微量矿物质元素与生理活性物质, 具有较高的资源化利用价值。文章通过文献调研, 分析和总结了近年来沼液的处理技术(如生物处理工艺、自然生态处理及深度处理技术)与资源化利用途径(如浸种、营养液、改善土壤肥力、饲料)的研究进展与应用现状, 分析了当前处理工艺的不足以及资源化利用方面的限制因素, 并对其未来在深度处理、资源化利用及其结合方向的研究和应用发展趋势进行了展望。

关键词: 沼液处理; 资源化利用; SBR; A/O; MBR

中图分类号: S216.4; X713 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2018)05-0036-011

Current Situation and Prospect of Biogas Slurry Treatment and Its Resource Utilization / ZHANG Chun^{1,2,3,5}, ZHENG Li-bing^{2,3}, YU Da-wei^{2,3}, WEI Yuan-song^{2,3,4} / (1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Department of Water Pollution Control Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 4. The Research Institute of Energy Resources, Jiangxi Academy of Science, Nanchang 330096, China; 5. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Biogas slurry from animal industry not only has the characteristics of complex composition, high concentration of pollutants, poor biodegradability and unknown potential risks, but also it is rich in nutrient elements, trace mineral elements and physiological active substances, and has a high utilization value of resources. In this paper, the recent researches and application status on biogas slurry treatment technologies (biological treatment process, natural ecological treatment), deep treatment technology and resource utilization (seed soaking, nutrient solution, improving soil fertility, as feed) were summarized through literature review, and the shortages of current treatment technologies and the limitation factors of resource utilization are analyzed. And the future development trend in the advanced treatment, resource utilization and their combination were put forward.

Key words: biogas slurry treatment; resource utilization; SBR; A/O; MBR

改革开放以来,随着人民生活水平不断提高,我国畜禽养殖业朝着规模化、集约化的方向快速发展。但与此同时,规模化养殖场日产畜禽粪污量大,每年约产生 38 亿吨的畜禽粪污,其处理与储存成为限制养殖业发展的重要因素,对生态环境与人体健康存在显著的威胁^[1]。第一次全国污染源普查公告显

示^[2], 农业源排放总磷(TP)、总氮(TN)、化学需氧量(COD)分别达 29,271,1324 万吨,分别占各类污染源的 67%,57%,44%,是我国最主要污染源;其中畜禽养殖业的 TP,TN,COD 贡献量分别为 16,102,1268 万吨,占农业源中污染物的 56%,38%,96%。2015 年,中国农业源 COD、氨氮排放量分别

收稿日期: 2018-04-01 修回日期: 2018-06-10

项目来源: 国家“水体污染控制与治理”科技重大专项项目(2015ZX07203-005); 国家自然科学基金项目(21607167); 江西省科技计划项目(20151BBG70006)

作者简介: 张春(1994-),男,硕士,研究方向为畜禽养殖废水处理,E-mail: 2016210522@buct.edu.cn

通信作者: 魏源送,E-mail: ysw@cees.ac.cn

为 1068.6,72.6 万吨^[1]。有资料表明猪场废水的五日生化需氧量(BOD₅) 高达 2000 ~ 8000 mg · L⁻¹, COD 高达 5000 ~ 20000 mg · L⁻¹, 污染物含量较高^[1]。畜禽养殖业已成为污染物主要来源,特别是有机污染物,贡献率达到近 40%。因此,为减少畜禽养殖业的污染物排放量,特别是在国家出台《关于加快推进畜禽养殖废弃物资源化利用的意见》、《水污染防治行动计划》(简称“水十条”)等相关政策及污(废)水排放政策逐步严格的大背景下,针对畜禽养殖废水、固体废弃物的处理日益成为近年来畜禽养殖行业的热点。

以厌氧发酵为核心的处理技术是畜禽粪污有机物及其它污染物削减的重要手段^[5-7],在政府的推动下得到了广泛应用。沼液是厌氧发酵后的高浓度有机废水,具有污染成分复杂、浓度高等特点^[8]。厌氧发酵过程中,含碳有机物得到初步降解与去除,而大部分氮源得到保留,沼液碳氮比(C/N) 失调,生化性能下降,进一步加大了沼液的处理难度^[9-13]。沼液的不合理处置会带来多种环境与社会问题。同时沼液又富含大量的营养元素^[14]、微量矿物质元素^[15]与生理活性物质^[14, 16-17],具有优异的肥效与杀菌作用。因此采取有效的处理技术,实现沼液资源的回收利用,将对我国资源不足问题起到一定的缓解作用。

目前针对沼液的研究和应用主要集中于两大方向,达标排放与资源化利用。有机物与氨氮是沼液的主要污染物,也是影响沼液处理与达标排放的主要难点。在沼液资源化利用方面,大多数利用方式尚属于初级利用,利用率低,相关潜在利用风险未能进行有效把控与明确。因此本文重点从沼液的处理

与资源化利用两个方面对国内外相关研究与应用进行总结与归纳,以期对沼液的研究与应用提供有益的参考。

1 沼液来源与性质

沼液是以畜禽粪污等富含有机物物质为原料,经厌氧发酵过程产沼气后的残留液体,是一种高浓度的有机废水^[8],具有污染成分复杂、生化性差、潜在风险不明等特点^[13]。同时,畜禽粪污受不同的厌氧处理工艺、运行环境条件与操作条件影响,处理效果不同(见表 1),因此沼液水质存在一定的差异。厌氧发酵对含碳有机物具有较高的分解与削减效率,但对氮源的处理效果有限。污染物处理不充分的沼液富含氮磷钾等营养物质(可被植物直接吸收利用并且利用率高)^[10, 18]、微量矿物质元素 Fe, Zn, Mn(刺激种子发芽或提供微量营养元素供植物生长)^[16, 19]等以及十几种氨基酸与活性物质的高价值组分^[17, 20]。

2 沼液处理技术

富含氮磷沼液直接排放至江河湖泊会造成水体中浮游藻类的大量繁殖、导致溶解氧的急剧下降,威胁鱼类与其它水生生物的生存,造成富营养化现象^[21];排放至土壤中,会造成污染物(硝酸盐、磷)的沉积与转化^[22-23],经不同途径对地表水、地下水系统造成污染,最终经食物链作用对人体健康造成损害。目前国内外针对沼液的处理工艺主要分为两大类即生化处理工艺与自然生态处理技术,同时针对越来越严苛的废水排放标准与满足水回用要求,进一步的深度处理技术也得到越来越多的关注。

表 1 不同厌氧工艺处理后的沼液特性

工 艺	原 料	温 度	HRT	TN	COD 去除率
		℃	d	(mg · L ⁻¹)	%
AnMBR ^[24]	猪粪	37	6	—	>96
AD ^[25]	猪粪	55	—	463	82.0
USR ^[26]	猪粪	38	17	—	57.5
UMSR ^[27]	猪粪废水	35	0.34	371.8	77.1
CSTR ^[28]	猪粪	35	13	—	38
UASB ^[29]	猪粪废水	35	15→3.5	—	74 ~ 78.7
ASBR ^[30]	猪粪	20	1.2	—	89.5
ASBR ^[31]	猪粪废水	35	4	—	88
SGBR ^[32]	猪粪废水	16	0.7	—	68

注: AnMBR: 厌氧膜生物反应器(Anaerobic Membrane Bioreactor); AD: 厌氧发酵(Anaerobic Digestion); USR: 升流式固体厌氧反应器(Up-flow Solid Reactor); UMSR: 升流式微氧活性污泥反应器(Up-flow Microaerobic Sludge Reactor); CSTR: 全混合厌氧反应器(Continuous Stirred Tank Reactor); UASB: 上流式厌氧污泥床反应器(Up-flow Anaerobic Sludge Bed); ASBR: 厌氧序批式反应器(Anaerobic Sequencing Batch Reactor); SG-BR: 静态颗粒床反应器(Static Granular Bed Reactor)

2.1 生化处理工艺

当前针对沼液的生化处理工艺有缺氧好氧(Anoxic/Oxic, A/O)活性污泥法、序批式活性污泥法(Sequencing Batch Reactor Activated Sludge, SBR)与膜生物反应器(Membrane Bio-Reactor, MBR)等工艺。由于畜禽粪污沼液难降解及可供微生物利用的有机质较少且C/N失调等特点,致使单个处理工艺处理效果不理想,一般需要经过组合工艺的处理才能实现氨氮与有机物的去除,达到不同废水排放标准。近年来关于不同原料生化处理及其组合工艺处理效果如表2所示。

2.1.1 A/O工艺及其组合技术

A/O工艺是一种前置反硝化工艺,缺氧段反硝化细菌对废水中易降解有机物质进行反硝化反应;在好氧段,氨氮在硝化细菌与氧的参与下转变为硝酸盐,回流至厌氧段经反硝化作用达到脱氮除磷的目的。沼液C/N值较低、氨氮浓度高是影响处理效果的重要因素,张智^[3]等以间歇曝气方式的A/O工艺处理奶牛场低碳氮比($C/N = 1.41 \sim 2.32$)沼液,出水 COD_{Cr} 与SS分别为 $90, 29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,对悬浮物与有机物的去除效率较高,但出水氨氮浓度平均为 $52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,未能达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级排放标准。调节C/N值后,脱氮效果显著改善,系统运行稳定,氨氮与总氮的去除率分别提高到97.2%与79.1%,氨氮出水为 $12.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级排放标准,证实了C/N值的大小是影响处理效果的重要因素。有研究人员^[24]利用改良型两级A/O工艺处理某山地奶牛养殖场沼液($C/N = 1.7$),通过调节沼液与原水的比例使 $C/N = 5$,提高沼液可生化性,并以7:3的配比分别进入第一、二级缺氧池,经处理后,SS, COD , NH_3-N , TN, TP平均去除率为89.4%, 89.0%, 93.2%, 87.5%与98.8%,处理效果较好,达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级排放标准。A/O反硝化过程是完成脱氮的主要过程,研究表明 N_2O 产量是影响反硝化过程的重要因素,而亚硝氮相比硝态氮会产生更多的 N_2O ,亚硝态氮的降解速率大小是影响反硝化的重要因素^[24-35]。研究还发现亚硝态氮的降解速率随着C/N比的增大而增大;此外硝化过程会造成pH值的减小,较低的pH值不利于 N_2O 的进一步还原,维持较高的pH值与C/N值有利于生化反应的进行。近年来,为进一步提高A/O的处理效果,降低后续生

化处理负荷的预处理技术得到应用。与未经化学絮凝预处理沼液相比^[36],投加化学絮凝剂可降低猪场沼液中胶体与悬浮颗粒物含量,经A/O-MBR工艺处理后,COD从 $292 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $191 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,MLVSS/MLSS由0.43提高至0.76,污泥活性得到改善,同时膜污染程度也得到降低,预处理措施有效的降低了后续处理负荷,提高了核心工艺的处理效率。

A/O工艺在难降解有机质处理方面应用性强,处理效果好,但是可能存在部分好氧段硝化液流入沉淀池,使水质变差的情形。适用于中小规模、地下水位较低的场合,但也存在初期投资建设费用高、能耗高、运行费用高等不足^[3]。同时A/O工艺在处理不同组成与来源的沼液方面存在脱氮能力有限、灵活性不足、抗水量冲击性弱等缺陷。A/O工艺最大的问题在于高浓度氨氮抑制微生物活性、碳源不足而需要二次引入新的物质,存在潜在的污染以及厌氧池与好氧池之间的硝化反硝化协同问题。以上问题进一步限制了A/O工艺的大规模应用,但是鉴于其易改良性、处理效果相对较好且稳定等优点支撑了其进一步发展与创新。

2.1.2 SBR工艺及其组合技术

SBR工艺是一种采用间歇进出水,好氧、厌氧交替运行的活性污泥法,是目前处理沼液最为广泛的工艺^[37]。有研究人员通过常规的SBR工艺对猪场沼液进行处理^[38-39],发现处理效果较差,COD的去除率仅仅达到20%,出水浓度达 $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,氨氮的去除率保持在60%左右,但出水浓度仍然较高,经分析认为由于硝化过程消耗碱度使pH值下降,抑制了微生物的活性,阻碍了氨氮经反硝化进一步去除。通过投加碱提高pH值,氨氮的去除效果得到改善,出水氨氮浓度降至 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,证实了pH值过低对微生物的抑制作用。研究发现进水C/N与溶解氧DO值是影响SBR工艺生物脱氮的重要参数,有机碳源作为异氧好氧菌及反硝化过程的电子受体对反硝化过程有至关重要的影响,DO值不宜过高与过低,保持在 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右为宜。此外,曝气模式也是影响处理效果的重要因素。有学者^[40]进行了间歇曝气SBR(Intermittently Aerated Sequencing Batch Reactor, IASBR)与传统SBR工艺的比较研究,在进水 COD/TN 均为2.2,氨氮负荷在 $0.12 \pm 0.04 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 的条件下,IASBR对氨氮、TN与COD的去除率分别为 $97.2\% \pm 4.4\%$, 81.5%

$\pm 7.5\%$ 与 $88.5\% \pm 2.4\%$, 优于 SBR 的 $78.3\% \pm 19.6\%$ 、 $79.8\% \pm 4.9\%$ 与 $86.6\% \pm 3.2\%$, 曝气模式对去除效果的影响也得到佐证。当氨氮负荷提高至 $0.18 \pm 0.02 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ 时, IASBR 工艺对氨氮、TN、COD 的去除率下降, 但仍高于 SBR 的去除率。当氨氮负荷为 $0.20 \pm 0.01 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ 时, 提高进水 COD/TN 值为 3 时, IASBR 与 SBR 对沼液污染物的去除效果显著上升, 证实了高氨氮负荷与 COD/TN 值也是影响 SBR 处理效果的重要因素。总体上, IASBR 处理效果要优于传统 SBR 工艺处理效果, 且抗冲击负荷能力更强。1975 年, Voets^[41] 等提出短程硝化反硝化生物脱氮理论。1997 年, 荷兰 Delft 工业大学依据上述理论提出了这一新型的脱氮工艺 Sharon^[42], 即短程硝化反硝化工艺, 而其中的关键在于如何保持出水中亚硝酸盐的稳定增长。研究发

现^[42] 间歇曝气模式的参与改变了整个硝化过程中不同细菌的力量态势, 使氨氧化菌转变为优势菌, 有利于短程硝化的实现, 缩短了整个反应链, 提高了短程硝化反硝化的脱氮效率。

SBR 工艺直接处理沼液过程中会出现碳源与碱度不足问题, 导致处理效果一般, 外加碳源与补充碱度虽然能够提高处理效果, 但是沼液中难降解物质难降解特点并没有从根本上改变。SBR 工艺一般是作为整个组合工艺的核心, 常采取预处理工艺与深度处理工艺相结合的措施用以弥补单个工艺存在的不足, 降低 SBR 工艺的处理负荷, 提高 SBR 工艺的处理效果, 在整体上达到去除污染物的目的。该工艺相比其他工艺较为简单、运行费用少、耐冲击能力较强、运行方式简便灵活且脱氮除磷效果较好而日益受到广泛应用。

表 2 不同原料不同工艺处理后各指标处理效果

原料	工艺	进水 COD ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD 去除率 / %	TN 去除率 / %	$\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率 %	处理规模 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	运行费用 ($\text{元} \cdot \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$)	执行标准
猪场沼液 ^[43]	UASB-两级 A/O-混凝	2850 ~ 3000	94.0	—	92.5	100	2.3	GB18596-2001
猪场沼液 ^[44]	A/O-MBR	3955 $\pm$ 395	94.07	—	84.12	—	—	GB18596-2001
猪场沼液 ^[45]	多级 A/O	1878 $\pm$ 116	98.66	93.43	—	300 ~ 450	3.07 ~ 4.01	GB8978-1996
猪场沼液 ^[46]	A/O 生物膜-活性污泥	864.6 $\pm$ 213.1	77.89 $\pm$ 2.79	25.97 $\pm$ 3.42	98.84	—	—	GB18596-2001
猪场沼液 ^[47]	A/O-SBBR-氧化塘-人工湿地	1200 ~ 1489	85.93	—	94.78	400	1.46	GB18596-2001
猪场沼液 ^[48]	A/O-MBR	960 ~ 3500	70.6	<30	99.4 /	—	—	—
猪场沼液 ^[49]	BF-MBR	1101 $\pm$ 185	92.3 $\pm$ 2.4	—	97.5 $\pm$ 4.1	—	—	GB18596-2001
猪场沼液 ^[50]	IASBR	1210 $\pm$ 391	—	90	95	—	—	GB18596-2001
猪场沼液 ^[51]	MBR	1389	91.5	—	88.78	—	1.3	DB 33 / 593-2005
猪场沼液 ^[52]	BCO + SBBR	1200 ~ 1500	82.5	78.5	94.1	150	—	GB18596-2001
猪场沼液 ^[53]	BCO + SBBR + CW	568 ~ 1810	91.7	—	92.6	150	2.11	GB18596-2001
鸡场沼液 ^[54]	MAP-MBR-Fenton	2465 ~ 2650	99.71	—	98.22	—	—	DB 12 / 356-2008
鸡场沼液 ^[55]	鸟粪石-SBR-混凝	9200	96.95	—	98.87	—	—	GB18596-2001
奶牛场沼液 ^[56]	两级 A/O	1482	89	87.5	93.2	—	—	GB8978-1996

注: SBBR: 序批式生物膜反应器(Sequencing Batch Biofilm Reactor); BF-MBR: 生物膜式膜生物反应器(Biofilm Membrane Bioreactor); BCO: 生物接触氧化(Biological contact oxidation); CW: 人工湿地(Constructed Wetland); MAP: 磷酸铵镁沉淀(俗称鸟粪石) (Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation)

2.1.3 MBR 工艺及其组合技术

MBR 工艺是将膜分离技术与活性污泥法结合起来的技术, 首先通过活性污泥降解有机物, 再通过膜的截留作用达到泥水分离目的, 实现水质的净化与污染物的去除。朱建龙^[21] 等采取 MBR 工艺处理某养猪场沼液, 进水条件 COD, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度分别为 1389 和 $276 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水 COD, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度分别在 118, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 污染物含量大大降低, 去除率

较高, 出水水质达到我国《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB18596-2001), 取得较好的处理效果。宋小燕^[57] 等采用一体式 MBR 工艺进行养猪场沼液中试实验, 进水条件 C/N 为 3.2 ~ 0.66, COD 为 $513 \sim 7518 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 为 $208 \sim 1764 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 氨氮平均去除率分别为 90.4%, 97.1%, 满足《浙江省畜禽养殖业污染物排放标准》(DB33 / 593-2005) 地方标准。研究还发现 MBR 工艺对重金属 Cu, Zn,

Fe, Mn 的去除可取得较好的处理效果, 去除率分别为 87.5%, 94.1%, 92.7%, 94.2%。有研究人员^[59]对传统 MBR 工艺与 BF-MBR 工艺对沼液的处理效果进行了比较研究, 研究发现 C/N 比对两套处理系统的处理效果影响很大。当 COD/TN 值由 1.0 ± 0.2 提高到 2.3 ± 0.4 时, 两套处理系统的出水水质大幅度提高且系统运行稳定, 对 COD 与 NH_4^+-N 的平均去除率均能达到 90% 以上, 研究发现在生物填料区不同的 C/N 对 COD 的去除效果不同, 另外在 TN 和 TP 的去除方面, BF-MBR 工艺较 MBR 工艺对 TN 与 TP 的去除效果较好, 分别为 $36.7\% \pm 19.5\%$, $54.0\% \pm 18.9\%$ 。有学者指出较高的 C/N 值有利于形成一个较好的水体环境, 提高微生物的活性, 产生更多的胞外聚合物(EPS), 有利于生物膜的形成, 提高对生物填料区沼液的处理效果^[58-60]。

沼液的 C/N 与 pH 值是影响 MBR 处理效果的重要因素, 普遍需要采取一定的措施提高沼液的生化性与维持稳定的 pH 值改善其处理效果。MBR 工艺虽然能对难降解有机物质进行截留降解, 但是膜长期运行易受到污染问题不可避免, 致使处理效果下降, 从而需要进一步对膜进行更换与清洗, 提高了处理成本, 抑制了膜的广泛运用。随着有机膜制备成本的不断下降, 膜污染日益成为限制 MBR 进一步发展的主要因素。鉴于 MBR 系统内的污染因素复杂且污染机理多样, 膜污染的控制需要综合考虑多方面的影响, 膜污染的控制将会是未来的一个重要研究热点。同时 MBR 膜组件的布置与膜材料的开发将会是一个重要的发展方向。

2.2 自然生态处理

自然生态处理是指运用生态学原理对污染物进行处理和污水资源利用耦合的技术, 以土壤为介质的生态处理系统, 经不同学科的交叉作用综合处理沼液以及污水, 实现污水的达标排放与资源化利用^[61]。目前自然生态处理有人工湿地、稳定塘等处理技术。有研究人员^[62]开发以渗滤池、吸附浮床为核心的沼液生态处理工艺, 通过渗滤、生化处理、吸附、过滤等方式处理沼液, 最后经生物浮床的氧化塘处理实现了沼液的达标排放。有研究人员采用水平潜流人工湿地对沼液进行处理^[63], 也取得了较好的处理效果, 废水中 COD, TP, TN 和 NH_4^+-N 的平均去除率分别为 59.21%, 53.80%, 55.09% 和 55.57%。进入湿地系统中的氮通过湿地排水、氨的挥发、植物吸收、微生物硝化反硝化等过程实现沼液污染物的去除。研究表明^[64]表面流人工湿地对工业废水重

金属的去除存在较好的作用效果, 对 Pd, Cd, Fe, Ni, Cr 与 Cu 的去除率分别为 50%, 91.9%, 74.1%, 40.9%, 89% 与 48.3%。Harrington^[65]等对不同尺度人工湿地系统对猪粪厌氧发酵沼液的处理效果进行了研究, 不同尺度系统沼液在低流率条件下, 对不同类型的氮均有较好的去除作用, 但高流率进水条件下的氨氮的去除一直是一个难点, 对不同水力条件下的污染物的去除与转化研究将是促进人工湿地的大规模应用的关键。沼液的自然生态处理能够实现系统内各组分的新陈代谢活动, 促进系统内物质和能量的产生与循环。为了避免污染物的量超过系统的处理能力, 需充分评估系统的处理能力与确定污染物的危害程度, 再进行不同程度沼液预处理, 以使污染物在生态系统的处理能力范围内。自然生态净化技术不涉及化学试剂的投入与外在能量的供给, 能够在一定程度上实现沼液污染物的去除, 同时具有建设费用少、运行成本低等优势, 是一种经济绿色发展的处理技术。

2.3 深度处理技术

污水在在以 A/O, SBR, MBR 为主的生化技术处理后, 一般仍然会存在难降解有机质未能去除的问题。深度处理技术通常是作为微生物处理的后续深度处理措施以进一步去除难处理物质, 使水质达标排放, 深度处理通常有两个方向, 一个是以资源化利用为目的, 实现优质肥料组分的提取利用; 另一个即是以达标为方向, 实现沼液污染物的去除, 使水质达标。生化技术普遍存在因部分难降解有机物不能降解与分解而导致 COD 含量依然较高, 使水质不能达标排放的情况, 限制了其进一步应用, 需要采取进一步的深度处理技术。常用的深度处理技术有以截留为主的膜分离技术与氧化处理的高级氧化技术, 均能够达到使出水水质达标的目的。有研究利用反渗透膜技术实现沼液 COD, 氨氮, TP 分别为 99.2%, 94.11%, 95.67% 的去除率, 因氨的分子量较小, 对氨的去除效果相对不理想, 透过液可进一步回用, 浓缩液可作液体肥料^[66]。有研究采用纳滤膜^[67]处理牛粪与猪粪沼液, 在不同浓缩倍数条件下, 可实现 COD 最低去除率分别为 97.61%, 90.83%, 达到我国《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB18596-2001)。有研究人员^[68]采用鸟粪石沉淀法-厌氧-MBR-Fenton 高级氧化技术处理厌氧发酵沼液, MBR 段生物处理后, 出水 COD 值过高, 不能达到排放标准, 经 Fenton 高级氧化技术处理后 COD 值达到排放标准, 去除率达到 78%, 出水满足《城镇

污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)标准。Fenton 高级氧化技术对有机质的去除效果较好,而对氨氮的处理效果较差,一般用于后续的 COD 值过高情况的处理,对于氨氮浓度过高的情况,还有待进一步深入研究。

膜分离与浓缩技术虽然能够实现沼液的资源化、减量化、无害化利用,缓解沼液还田利用土地不足的问题,但膜分离与浓缩技术普遍存在膜污染问题,为了解决或缓解膜污染问题,减缓膜清洗频率,应根据沼液的实际状况确定与选择相匹配的预处理工艺。鉴于当前部分膜的制备成本相对高昂,且膜污染的问题更是在一定程度上限制了其大规模应用,膜污染控制及机理研究揭示对膜的进一步发展与应用起到促进作用。Fenton 高级氧化技术是一项新开发的新型氧化技术,在沼液及废水中难降解污染物处理问题方面具有广泛的应用潜力,但是因高级氧化技术在制备成本方面过于高昂而进一步制约了它的应用,寻求一种新型的制备路径,以降低制备成本,扩大高级氧化技术的应用面将会是未来的一个发展方向。

3 沼液资源化利用

沼液中富含农作物生长所必须的 N,P,K 等微量元素以及大量的腐殖酸、赤霉素等有机质活性物质、矿物质元素等有益成分。目前沼液利用主要应用在浸种及防治病虫害、营养液、作养殖饲料、改善土壤肥力等方面。

3.1 浸种及防治病虫害

沼液浸种过程中,种子细胞在生理活性物质与微量元素的二元激励作用下,刺激胚细胞分裂与生长,促进种子发芽与生长^[69]。沼液中丰富的氮磷钾元素为种子生长提供营养,以保障其生长所必须的组分需要。沼液稳定的适温环境保障了种子正常的生理代谢活动的进行,有利于其平稳萌发与生长,使种子健康生长。近年来的沼液浸种效果如表 3 所示,浸种效果在不同指标方面均有较大的提高。有研究人员^[70]对沼液与玉米种子的萌发及幼苗生长状况之间的关系进行了研究,以不同浓度的沼液浸种 24 h,以蒸馏水浸种为对照组,发现浓度为 5% 沼液浸种后的种子芽长、茎粗、根长分别是对照组的 2.55,1.55,2.87 倍,此外沼液还提高了二叶期至四叶期叶绿素的含量,一定范围内提高了作物的产量,表明沼液的浸种对种子生长是有利的。植物生长过程中会遭受害虫的攻击,沼液中氨盐、吡啶乙酸、乙

酸等物质可以杀灭病菌与虫卵,提高作物存活率。氨氮杀菌机理分为体内与体外作用两种^[71]: 1) 体内作用: 沼液灌溉或喷洒于植物,经植物吸收作用成为植物汁液的一部分,害虫刺破植物表面,吸取汁液,氨盐经食物链作用转移至害虫体内,在害虫体内溶解后,进一步转移至致毒位置,导致害虫死亡; 2) 据资料显示,由于氨态氮的熔沸点较低,经灌溉或喷洒后,部分氨态氮挥发至植物周围,经害虫呼吸作用进入体内,转移至致毒部位而死亡; 此外也存在由于刺激性气体阻挡住了害虫的呼吸道而窒息死亡的因素。农作物产率的提高除了沼液灭菌杀虫的原因外,也存在沼液提高了农作物抗病防虫能力的因素。

表 3 沼液浸种效果

作物	浸种浓度	浸种时间	效果(相对于清水)
	%	h	
玉米 ^[72]	5	24	芽长、茎粗、根长分别提高 1.55 倍,0.55 倍,1.87 倍。
高丹草 ^[73]	30	5.5	叶绿素、可溶性糖含量提高。
番茄 ^[74]	30	10	茎高、须根条数分别提高 27.81%,14.39%。
单季晚稻 ^[75]	—	24	发芽率提高 9.07%,产量提高 8.51%。
水稻 ^[76]	100	10	产量提高 6.78%,发病率降低。
露地辣椒 ^[77]	100	24	出苗率提高 5%。
陆地棉 ^[78]	100	8	出苗率最高为 85.5%。
甘蓝 ^[79]	25	—	发芽率提高 6.9%。
柴胡 ^[80]	60	24	发芽率提高 29.93%。

3.2 营养液

沼液富含的营养元素氮磷钾等以速效态的形式存在,吸收率高,是植物生长过程不可或缺的组分。沼液的过量直接利用会造成烧苗现象,因此需要对沼液进行稀释以有利于作物生长。近年来关于沼液营养液研究与应用如表 4 所示。有研究表明在沼液中添加适量的腐植酸后经适温发酵制备高效营养液,可弥补沼液中部分营养物质的不足,施肥于西红柿、黄瓜等作物,以清水作对照,产量分别提高 19.9% 与 15.9%,增产效果明显^[81]。研究发现随着沼液施加量的增加,油菜油料种子干物质的含量呈现出先增加后下降的趋势;当施加量为 157500 kg·hm⁻² 时,干物质含量最高达到 80.76%,沼液适量的施加对于油菜油料种子干物质含量的提高是有利的^[82]。此外,油菜油料种子的产量亦呈现出与干物质相同的变化趋势。沼液施加不仅在产量方面呈现出一定的促进作用,在作物生长作用增强方面也

表现良好,有研究表明玉米生长株高、茎围与叶面积随着沼液施加量的增加而增大,产量却呈现出先增加后减小的趋势^[82]。进一步说明沼液的施加要控制在一个合理的范围。研究发现沼液与传统化肥在小麦产出品质上无明显差异,而产量却比化肥明显要高,表明沼液的肥效较高^[83]。研究发现番茄产率的提高在于沼液对作物进行根部施肥时,使土壤中的根结线虫的含量减小,番茄受攻击程度降低,进一步提高了挂果率与产量^[84]。在作物生长后期,沼液经稀释后作叶面肥喷施于作物叶面,能够提高叶面中叶绿素的含量,增强光合作用,进一步提高叶绿素合成有机物能力,促进作物生长,提高产量。此外营养液还能够调节作物的生长代谢,使作物生长平稳有序,提高作物产量。

沼液作为营养液对于作物的生长促进作用是全方位的,供给营养元素、强化细胞分裂,对内提高作物抗性,对外杀菌抑制虫卵等交叉作用促进作物生长。同时沼液的增产机理与作用方式有待进一步明确与研究。

3.3 改善土壤肥力

由于化工行业的迅速发展,大量的化肥得以生产并受到广泛使用,农家肥的使用受到轻视,造成土壤中的碳氮比失调,有机质含量下降,造成土壤板结,土壤肥力下降^[85-86];此外因种植高产耗地作物量增加,而豆类等养地作物减少,此消彼长之下造成土壤肥力减小^[87]。沼液能够在不同程度上提高土壤 pH 值、氨态氮、速效钾与有机质的含量,显著地改善土壤肥力^[88],提高作物产量^[16, 17, 89-93]。微生物是土壤系统中重要的组成部分,是土壤养分循环释放、动植物残体降解循环的主要动力,是土壤肥力的重要指标,反映了土壤矿化与同化能力的大小,在 C 和 N 循环过程中具有重要意义^[91-93]。研究发现毛竹林经沼液施肥后土壤 pH 值显著升高,能够有效抑制因长期使用化肥造成的酸化趋势,改善酸碱环境,改善土壤肥力^[94]。有研究表明沼液的长期施用有利于微生物的生长和酶活性的提高,有利于土壤理化性质的改善^[95];但是在另一方面,沼液的长期施加打破了稳定的平衡微生物生态系统并且造成了一定威胁。相关研究发现经沼液与化肥联合施用的土壤相比只用化肥或者沼液的土壤,土壤的稳定性更好,土壤有机碳与总磷的浓度更高,证实了沼液的改良作用^[96]。有资料表明沼液的施加量与土壤中硝氮的含量在一定范围内呈现出正相关性,土壤

内硝酸盐的长期积累会对地下水造成环境污染的风险。此外沼液的灌溉可以抑制土壤氮的浸出作用,从而提高氮的固化率,有利于作物的发育与生长^[97]。研究发现氮固化率的提高的主要因素来自于 DOC/N,将 DOC/N 的值由 0.9 提高到 7.3,土壤氮的浸出率大约减少 91%,使土壤肥力得到改善。Marco^[98]等研究发现沼液提供速效氮于土壤,改善了土壤肥力,但是另一方面却降低了土壤的自我改善能力。

表 4 沼液营养液对作物产量的影响

营养液	作物	效果 (相对于清水)
沼液 + 腐植酸二次发酵 ^[99]	西红柿、黄瓜	产量分别提高 19.9%, 15.9%。
沼液 + 秸秆二次发酵 ^[99]	小麦	与使用尿素相比,增产 23.3%。
沼液 ^[100]	快菜	产量提高 38.24%。
沼液 ^[101]	生菜	产量提高 83.38%。
浓缩沼液 ^[102]	油菜	与新鲜沼液相比,产量提高 32.15%。
沼液 ^[103]	玉米	产量提高 11.75%。
沼液 ^[104]	油菜	产量提高 22.64%。

3.4 饲料

动物生长发育过程所必须的多种微量元素以及氨基酸等营养物质,通常都是依靠人工合成的饲料来供给的,尤其是在养殖业上广泛应用,如养鸡、养鱼等方面。通常人工合成的饲料存在营养成分与作用单一的特点,而沼液富含氮磷钾元素等营养元素以及多种微量元素组分,是一种潜在可利用待加工的饲料。

沼液养鱼是一种比较常见的利用方式^[105],沼液为水体中的浮游植物与生物提供营养物质,浮游植物的生长与繁殖进一步促进光合作用释放更多的氧气,改善鱼类的生活环境,有利于鱼类的生长;同时沼液中抗生素能有效抑制和杀灭水体中的病菌与虫卵,增强鱼类的抗病能力。龙胜碧^[106]等在稻田进行生态养鱼,经沼液处理过的两个稻田,鱼苗生长旺盛,每公顷鱼产量分别比对照组增产 45.5% 与 49.8%。另一方面,沼液的过量投加,过剩的氮磷钾元素进入水体造成水体富营养化,危及到鱼类的生存与发展。水体富营养化在某些情况下是有利的,珍珠的养殖需要大量的浮游生物,且富营养化现象越重越有利于珍珠的长大。研究表明通过沼液养殖珍珠^[107],可使珍珠蚌的死亡率下降 7%,且养殖水域中有益藻类和孢虫的数量得到增加,珍珠的产量

与品质均有不同程度的提高。

4 展望

当前,沼液研究与应用主要集中于处理达标排放与资源化利用两方面,并取得了一定的进展,但目前的处理工艺及资源化利用方式还存在效率、经济与环境问题,沼液的处理处置仍然是未来畜禽养殖行业污染物削减的重要问题,也是行业废水处理研究的热点。综合目前的研究和应用现状,未来针对沼液的处理处置将关注一下几个方面:

(1) 微生物活性抑制因素与机理理论揭示。基于微生物的生物降解与分解功能的生化处理技术将是未来重要的发展方向,保证污染物高效去除的关键因素在于微生物处于高活性状态。微生物活性抑制因素与机理理论的揭示有利于合理控制反应条件,使微生物处于高活性状态或活性可控状态,提高生化处置效率,此方面的研究未来将会是一个热点也是一个难点。

(2) 膜组合工艺开发与研究。为解决膜污染以及低寿命、高频率更换问题,促进工程应用,提高处理与利用效率,降低膜组件负荷,应进一步加强膜组合工艺的开发与研究。

(3) 生化技术的改进与创新。基于当前生化工艺处理效果受制于高氨氮抑制微生物活性问题,开发出能够适应于低碳氮比情况沼液的处理工艺。

(4) 深度处理技术的研究与开发。基于高级氧化剂对污水中难降解物质的较好的处理效果,为进一步推进高级氧化技术的广泛应用,应进一步加强高级氧化剂低成本路径开发与新型深度处理技术的研究。

(5) 高附加值营养液开发。基于沼液高含量的营养元素、矿物质元素等有益元素的存在,避免沼液初级利用带来的潜在不明风险,实现沼液资源的减量化、无害化与利用化,应进一步加强高附加值新型沼液营养液的开发与研究。

(6) 新型工艺的开发与研究。基于沼液污染物与营养物质并存特性,通过污染物的去除或转化为营养物质,实现沼液的资源化利用,进一步探索新型处理与资源化利用技术。

参考文献:

- [1] 关于印发《关于推进农业废弃物资源化利用试点的方案》的通知 [J]. 再生资源与循环经济, 2016, 10: 3 - 4, 7.
- [2] 孙秀艳. 第一次全国污染源普查结果发布 [N/OL]. http://epc. people. com. cn/GB/64093/82429/83083/

10962959. html ,2010 - 02 - 10.
- [3] 中华人民共和国生态环境部. 全国环境统计公报 (2015) [R]. 2017 - 02 - 23.
- [4] 桑磊, 周丽娜, 邓欢. 畜禽养殖业废水处理技术与应用 [J]. 中国资源综合利用, 2010, 28(2): 26 - 30.
- [5] Summers R, Bousfield S. A detailed study of piggery - waste anaerobic digestion [J]. Agricultural wastes, 1980, 2(1): 61 - 78.
- [6] Dague R, Pidaparti S. Anaerobic sequencing batch reactor treatment of swine wastes [J] //proceedings of the Proceedings of the Industrial Waste Conference (USA), 1992.
- [7] Nicholson F A, Groves S J, Chambers B J. Pathogen survival during livestock manure storage and following land application [J]. Bioresource technology, 2005, 96(2): 135 - 143.
- [8] 郭新双. 高氨氮难降解猪粪沼液的处理工艺探究 [J]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [9] Zhang L, Lee Y W, Jahng D. Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater [J]. J Hazard Mater, 2012, 199: 36 - 42.
- [10] M?ller K, Müller T. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review [J]. Engineering in Life Sciences, 2012, 12(3): 242 - 257.
- [11] Singh K, Lee K, Worley J et. al. Anaerobic digestion of poultry litter: a review [J]. Applied engineering in agriculture, 2010, 26(4): 677 - 688.
- [12] Iannotti E L, Porter J H, Fischer J R, et. al. Changes in swine manure during anaerobic digestion [J]. Dev Ind Microbiol, 1979, 20.
- [13] 刘昊. SBBR - BAF 工艺对沼液深度处理研究 [J]. 重庆: 西南大学, 2016.
- [14] 葛昕, 李布青, 丁叶强, 等. 沼液利用现状和潜在风险分析 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(30): 14897 - 14898.
- [15] 孟庆国, 周静茹. 厌氧消化残留物的再利用及其中微量元素的测定 [J]. 农业环境科学学报, 1998, 17(2): 81 - 83.
- [16] Yu F B, Luo X P, Song C F et. al. Concentrated biogas slurry enhanced soil fertility and tomato quality [J]. Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Plant Soil Science, 2010, 60(3): 262 - 268.
- [17] Wenke L, Lianfeng D, Qichang Y. Biogas slurry added amino acids decreased nitrate concentrations of lettuce in sand culture [J]. Acta Agriculturae Scandinavica, Section B-Plant Soil Science, 2009, 59(3): 260 - 264.
- [18] 闫园园, 李子富, 程世昆, 等. 养殖场厌氧发酵沼液处理研究进展 [J]. 中国沼气, 2013, 31(5): 48 - 52.

- [9] Pathak H, Kushwaha J, Jain M. Eyaliation of manurial value of Biogas spent slurry composted with dry mango leaves, wheat straw and rock phosphate on wheat crop [J]. Journal of the Indian Society of Soil Science, 1992, 40(4): 753 – 757.
- [20] 刘荣厚, 郝元元, 叶子良, 等. 沼气发酵工艺参数对沼气及沼液成分影响的实验研究 [J]. 农业工程学报, 2006, (s1): 85 – 88.
- [21] Schulze E D, De Vries W, Hauhs M et. al. Critical loads for nitrogen deposition on forest ecosystems [J]. Water Air and Soil Pollution, 1989, 48(3 – 4): 451 – 456.
- [22] Amlinger F, G? tz B, Dreher P et. al. Nitrogen in bio-waste and yard waste compost: dynamics of mobilisation and availability—a review [J]. European Journal of Soil Biology, 2003, 39(3): 107 – 116.
- [23] Cang L. Heavy metals pollution in poultry and livestock feeds and manures under intensive farming in Jiangsu Province, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, 16(3): 371 – 374.
- [24] Padmasiri S I, Zhang J, Fitch M et. al. Methanogenic population dynamics and performance of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) treating swine manure under high shear conditions [J]. Water Research, 2007, 41(1): 134 – 144.
- [25] Deng X Y, Gao K, Zhang R C, et al. Growing Chlorella vulgaris on thermophilic anaerobic digestion swine manure for nutrient removal and biomass production [J]. Bioresour Technology, 2017, 243: 417 – 425.
- [26] 汪国刚, 赵明梅, 郎咸明, 等. 改进型升流式固体反应器处理猪粪污新工艺研究 [J]. 环境工程学报, 2009, 3(5): 919 – 922.
- [27] Meng J, Li J, Li J et. al. Effect of reflux ratio on nitrogen removal in a novel upflow microaerobic sludge reactor treating piggery wastewater with high ammonium and low COD/TN ratio: Efficiency and quantitative molecular mechanism [J]. Bioresour Technology, 2017, 243: 922 – 931.
- [28] Bu F, Du S, Xie L, et al. Swine manure treatment by anaerobic membrane bioreactor with carbon, nitrogen and phosphorus recovery [J]. Water Science Technol, 2017, 76(8): 1939 – 1949.
- [29] Song M, Shin S G, Hwang S. Methanogenic population dynamics assessed by real-time quantitative PCR in sludge granule in upflow anaerobic sludge blanket treating swine wastewater [J]. Bioresour Technology, 2010, 101(1): S23 – S28.
- [30] Massé D. The effect of temperature fluctuations on psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors treating swine manure [J]. Bioresource Technology, 2003, 89(1): 57 – 62.
- [31] Ndegwa P M, Hamilton D W, Lalman J A et. al. Effects of cycle-frequency and temperature on the performance of anaerobic sequencing batch reactors (ASBRs) treating swine waste [J]. Bioresour Technology, 2008, 99(6): 1972 – 1980.
- [32] Lim S J, Fox P, Ellis T G. A kinetic evaluation of anaerobic treatment of swine wastewater at two temperatures in a temperate climate zone [J]. Bioresour Technology, 2011, 102(4): 3724 – 3729.
- [33] 张智, 毕生兰, 余薇薇. 两级 A/O 工艺处理奶牛养殖低 C/N 沼液试验研究 [J]. 给水排水, 2012, 48(01): 134 – 137.
- [34] 李鹏章, 王淑莹, 彭永臻, 等. COD/N 与 pH 值对短程硝化反硝化过程中 N₂O 产生的影响 [J]. 中国环境科学, 2014, 34(8): 2003 – 2009.
- [35] Zhao W, Wang Y, Liu Set. al. Denitrification activities and N₂O production under salt stress with varying COD/N ratios and terminal electron acceptors [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215: 252 – 260.
- [36] 冯亮, 赵明, 周礼杰等. 化学絮凝预处理对 A/O-MBR 处理养猪沼液的影响 [J]. 工业水处理, 2013, 33(2): 16 – 19.
- [37] 毕生兰. 两级 A_N/O 工艺用于奶牛养殖低 C/N 值沼液处理 [D]. 重庆: 重庆大学, 2011.
- [38] 方炳南, 王志荣, 黄武, 等. SBR 处理猪场沼液运行工况优化研究 [J]. 中国沼气, 2011, 29(5): 47 – 50.
- [39] 方炳南, 顾欣欣, 朱亮. 常规 SBR 工艺对猪场沼液的处理性能研究 [J]. 中国沼气, 2012, 30(01): 27 – 30.
- [40] 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.
- [41] Voets J P, Vanstaen H, Verstraete W. Removal of Nitrogen from Highly Nitrogenous Wastewaters [J]. Journal (Water Pollution Control Federation), 1975: 394 – 398.
- [42] Helmer C, Kunst S, Juretschko S et. al. Nitrogen loss in a nitrifying biofilm system [J]. Water Science and Technology, 1999, 39(7): 13 – 21.
- [43] 万金保, 付煜, 余郭龙. 改良 UASB—两级 A/O—混凝工艺处理猪场沼液 [J]. 工业水处理, 2017, 37(12): 94 – 97.
- [44] 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(05): 136 – 138.
- [45] 吴浩楠, 张智, 廖建华, 等. 多级 A/O 工艺短程 SND 处理养猪沼液的工程调试 [J]. 中国给水排水, 2017, 33(13): 35 – 39.
- [46] 潘松青, 徐颖, 吴杰, 等. A/O 生物膜-活性污泥复合工艺处理猪场沼液研究 [J]. 中国沼气, 2016, 34(4): 19 – 24.

- [47] 万金保, 付煜, 邓觅, 等. A/O—SBBR—氧化塘—人工湿地处理猪场沼液 [J]. 工业水处理, 2017, 37(8): 101—104.
- [48] 赵明. A/O—MBR 工艺处理养猪沼液的研究 [J]. 工业水处理, 2012, 32(8): 27—29.
- [49] 税勇, 川岸朋树, 宋小燕, 等. 两种膜生物反应器处理养猪沼液的比较研究 [J]. 环境科学, 2015, (9): 3319—3328.
- [50] 宋小燕, 刘锐, 税勇, 等. 间歇曝气 SBR 处理养猪沼液的短程脱氮性能 [J]. 环境科学, 2016, (5): 1873—1879.
- [51] 朱建龙, 王丽亚, 郑炜, 等. MBR 工艺处理规模化畜禽养殖沼液的工程应用 [J]. 科技资讯, 2011, 34: 41—43.
- [52] 万莉. 规模化养猪场废水(沼液) BCO + SBBR 好氧处理新工艺研究 [J]. 南昌: 南昌大学, 2016.
- [53] 章洪涛, 万莉, 万金保, 等. 猪场沼液处理的应用研究 [J]. 工业水处理, 2015, 35(4): 89—91.
- [54] 张德强, 段鲁娟, 吴志国, 等. MAP/MBR/Fenton 组合工艺处理发酵沼液的研究 [J]. 中国给水排水, 2015, 31(19): 80—83.
- [55] 王峰, 严潇南, 杨海真. 鸡粪厌氧发酵沼液达标处理工艺研究 [J]. 农业机械学报, 2012, 43(5): 84—90.
- [56] 余薇薇, 张智, 毕胜兰, 等. 改良型两级 A/O 工艺处理畜禽养殖场的沼液研究 [J]. 中国给水排水, 2011, 27(1): 8—11.
- [57] 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.
- [58] Czarczyk K, Myszkak K. Biosynthesis of extracellular polymeric substances (EPS) and its role in microbial biofilm formation [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2007, 16(6).
- [59] Feng S, Zhang N, Liu H, et al. The effect of COD/N ratio on process performance and membrane fouling in a submerged bioreactor [J]. Desalination, 2012, 285: 232—238.
- [60] Miqueleto A P, Dollosic C C, Pozzi E, et al. Influence of carbon sources and C/N ratio on EPS production in anaerobic sequencing batch biofilm reactors for wastewater treatment [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(4): 1324—1330.
- [61] 孙铁珩. 污水生态处理技术体系及发展趋势 [J]. 水土保持研究, 2004, 11(3): 1—3.
- [62] 曹玉成, 张妙仙, 单胜道, 等. 畜禽养殖污物沼液生态处理装置和方法 [J]. CN101343134. 2009—01—14.
- [63] 杨旭, 李文哲, 孙勇, 等. 人工湿地系统对含沼液畜禽废水净化效果试验研究 [J]. 生态环境学报, 2012, 21(03): 515—517.
- [64] Khan S, Ahmad I, Shan M T, et al. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(11): 3451—3457.
- [65] Harrington C, Scholz M. Assessment of pre-digested pig-gery wastewater treatment operations with surface flow integrated constructed wetland systems [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(20): 7713—7723.
- [66] 梁康强, 阎中, 魏泉源, 等. 基于反渗透技术的沼液浓缩研究 [J]. 中国沼气, 2012, 30(2): 12—14.
- [67] 徐国锐. 沼液纳滤膜浓缩技术及其液体有机肥开发研究 [J]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [68] 段鲁娟. 鸟粪石沉淀法与 MBR 结合工艺处理发酵沼液的研究 [J]. 天津: 天津科技大学, 2015.
- [69] 唐才禄, 范承彦, 张荣清, 等. 生姜沼液浸种催芽效果研究 [J]. 中国沼气, 2014, 32(2): 48—51.
- [70] 吴玉红, 郝兴顺, 崔平, 等. 沼液浸种对玉米种子萌发及幼苗生长的影响 [J]. 中国沼气, 2017, 35(5): 70—74.
- [71] 李正华. 厌氧发酵液的抗病防虫机理及其应用技术研究 [J]. 郑州: 河南农业大学, 2002.
- [72] 瞿中俄, 姜奕圻, 王文国, 等. 沼液浸种对高丹草种子萌发及幼苗生理的影响 [J]. 中国沼气, 2017, 35(1): 80—83.
- [73] 杨柳, 张俊鹏, 高小松, 等. 沼液浸种对番茄种子发芽的影响 [J]. 农技服务, 2017, 15: 008.
- [74] 张国听, 尤滨乾. 单季晚稻沼液浸种试验 [J]. 安徽农学通报, 2017, 23(5): 58—65.
- [75] 杨红霞, 莫开孟, 龙先勇. 沼液浸种对水稻产量的影响试验 [J]. 农技服务, 2016, 33(6): 91—91.
- [76] 张红, 万舒, 李桂平. 沼液浸种和追施对露地辣椒栽培产量的影响 [J]. 农技服务, 2015, 32(11): 71—191.
- [77] 杨闯, 徐文修, 李钦钦, 等. 沼液浸种对陆地棉生长及产量的影响 [J]. 新疆农业科学, 2009, 46(1): 138—141.
- [78] 孙岩, 吕彦超, 侯秀明, 等. 沼液对甘蓝出芽率、产量和 VC 含量的影响 [J]. 现代农业科技, 2015, (2): 85.
- [79] 雍山玉, 桑得福. 不同浓度沼液浸种对柴胡种子发芽率的影响 [J]. 中国沼气, 2013, 31(6): 57—58.
- [80] 高同国, 陈楠, 李伟群, 等. 新型高效沼液营养液在蔬菜产量及品质上的效果 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(21): 12684—12686.
- [81] Wu J, Yang Q, Yang G, et al. Effects of biogas slurry on yield and quality of oil-seed rape [J]. Journal of Plant Nutrition, 2013, 36(13): 2084—2098.
- [82] Islam M R, Rahman S M E, Rahman M M, et al. The effects of biogas slurry on the production and quality of maize fodder [J]. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 2010, 34(1): 91—99.

- [83] Lv W L, Wu J, Gou S Z, et al. The Research of Biogas Slurry on Yield and Safety [J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 71: 3142–3146.
- [84] Jothi G, Pugalendhi S, Poornima K et. al. Management of root-knot nematode in tomato *Lycopersicon esculentum*, Mill., with biogas slurry [J]. Bioresource Technology, 2003, 89(2): 169–170.
- [85] 陈福兴, 秦道珠, 谢良商. 长期施用有机肥对土壤养分平衡及增产作用——肥料效应监测试验结果 [J]. 中国土壤与肥料, 1990, 5: 13–16
- [86] 沈 宏, 曹志洪. 长期施肥对不同农田生态系统土壤有效碳库及碳素有效率的影响 [J]. 热带亚热带土壤科学, 1998, 7(1): 1–5.
- [87] Soane B D, Van Ouwerkerk C. Chapter 1–Soil Compaction Problems in World Agriculture [C]. SOANE B D, VAN OUWERKERK C. Developments in Agricultural Engineering. Elsevier, 1994: 1–21.
- [88] 李文涛. 沼液对土壤改良作用研究 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2013.
- [89] Liu X G, Li B Z, Zhang L S, et al. Effect of Biogas Slurry on Fruit Quality and Leaf Physiological Activity Index of Fuji Apple [J]. Acta Agriculturae Boreali – Occidentalis Sinica, 2007, 3: 026.
- [90] Yu F, Guan X, Zhao Z, et al. Application of biogas fermentation residue in *Ziziphus jujuba* cultivation [J]. Ying yong sheng tai xue bao = The journal of applied ecology, 2006, 17(2): 345–347.
- [91] 何振立. 土壤微生物量及其在养分循环和环境质量评价中的意义 [J]. 土壤, 1997, (2): 61–69.
- [92] Porazinska D L, Bardgett R D, Blaauw M B, et al. Relationships at the aboveground-belowground interface: plants, soil biota, and soil processes [J]. Ecological Monographs, 2003, 73(3): 377–395.
- [93] Spehn E M, Joshi J, Schmid B, et al. Plant diversity effects on soil heterotrophic activity in experimental grassland ecosystems [J]. Plant and Soil, 2000, 224(2): 217–230.
- [94] 俞文仙, 陈双林, 郭子武, 等. 沼液施肥对毛竹林竹子生长和土壤化学性状的影响 [J]. 东北林业大学学报, 2017, 45(9): 58–61.
- [95] 冯丹妮, 伍 钧, 杨 刚, 等. 连续定位施用沼液对水旱轮作耕层土壤微生物区系及酶活性的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8): 1644–1651.
- [96] Zheng X, Fan J, Xu L, et al. Effects of Combined Application of Biogas Slurry and Chemical Fertilizer on Soil Aggregation and C/N Distribution in an Ultisol [J]. PLoS One, 2017, 12(1): e0170491.
- [97] Cheng J, Chen Y, He T, et al. Soil nitrogen leaching decreases as biogas slurry DOC/N ratio increases [J]. Applied Soil Ecology, 2017, 111: 105–113.
- [98] Grigatti M, Di Girolamo G, Chincarini R, et al. Potential nitrogen mineralization, plant utilization efficiency and soil CO₂ emissions following the addition of anaerobic digested slurries [J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(11): 4619–4629.
- [99] 陈 楠, 高同国, 姜 峰, 等. 高效稳定沼液营养液对冬小麦产量及土壤养分的影响 [J]. 中国沼气, 2011, 29(4): 47–50.
- [100] 吴冬青, 刘明池, 李 明, 等. 沼液营养液对快菜生长和生理特性的影响 [J]. 北方园艺, 2012, (8): 27–29.
- [101] 杨 鑫, 王文娥, 胡笑涛, 等. 沼液浓度对水培生菜营养液特性及产量、品质的影响 [J]. 中国沼气, 2016, 34(6): 110–114.
- [102] 魏泉源, 魏晓明, 梁康强, 等. 浓缩沼液在油菜上的应用效果研究 [J]. 中国沼气, 2011, 29(5): 51–54.
- [103] 余东波, Xiang Jun H, 胡向军, 等. 沼液对甜玉米幼苗素质、产量和品质影响的试验研究 [J]. 可再生能源, 2006(2): 42–45.
- [104] 乔一飞, 洪坚平. 沼液配施对水培油菜产量及品质的影响 [J]. 山西农业科学, 2008, 36(6): 53–55.
- [105] 荆丹丹, 陈一良, 戴 成, 等. 沼液养鱼的研究现状及发展趋势 [J]. 湖北农业科学, 2016, 55(22): 5886–5890.
- [106] 龙胜碧, 张玉梅, 姚元海, 等. 沼液稻田生态养鱼试验初报 [J]. 广西农业科学, 2006, 37(6): 728–730.
- [107] 单胜道, 王志荣, 宋成芳. 沼液珍珠养殖高值资源化利用 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(27): 13399–13400.