

外源吸收剂对沼液CO₂吸收及农业应用的影响

王文超, 贺清尧, 余歌, 刘璐, 晏水平

(华中农业大学工学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 作为生物质厌氧发酵产沼气的副产物, 沼液呈弱碱性, 并富含刺激植物生长的有益成分, 理论上可作为一种融合CO₂吸收和CO₂物储存的可再生吸收剂, 但沼液CO₂吸收性能需要强化。外源CO₂吸收剂的添加有助于提升沼液的CO₂吸收性能, 但也会影响沼液的植物生理毒性。因此, 本文在经典鼓泡式CO₂吸收装置中, 研究了6种典型外源吸收剂对沼液CO₂吸收性能及植物生理毒性的影响, 探究了沼液浓缩倍数和外源吸收剂添加量对沼液CO₂吸收性能的提升效果, 并从植物生理毒性及总磷含量角度探讨了其对沼液农业应用的影响。结果表明: 减压浓缩对沼液中主要有害物质氨氮具有脱除作用, 当沼液被浓缩到5倍时, 氨氮脱除率可达87.69%。

与直接向原沼液中引入低浓度外源吸收剂相比, 通过向浓缩沼液中添加高浓度吸收剂不仅可大幅提高单位体积沼液的CO₂携带量, 而且将富CO₂沼液稀释至浓缩前的体积后, 其种子发芽指数(GI值)也优于原沼液。同时, 外源吸收剂的添加对沼液中总磷具有一定脱除作用, 降低了沼液应用过程中磷对环境的潜在危害。6种外源吸收剂中, 乙醇胺(MEA)在提高沼液CO₂吸收性能及降低植物生理毒性等方面具有综合优势。

生物天然气或生物甲烷是指将沼气中以CO₂为主的杂质气体提纯净化后, 使CH₄含量提升至天然气标准的一种高品位能源, 是替代化石天然气的重要可再生能源之一^[1-2]。生物天然气制备的关键在于沼气CO₂高效低成本分离。在众多沼气CO₂分离技术中, CO₂化学吸收法具有高CO₂分离效率、低CH₄损失、高CH₄纯度和操作简便等优势, 是近期有望大规模推广应用的技术之一^[3-5]。沼气CO₂化学吸收法的瓶颈在于富CO₂吸收剂溶液(简称富液)的再生热耗高^[6]。如果在实际应用中能摒弃化学吸收法工艺的富液热再生部分, 只保留CO₂吸收分离部分, 将可能会降低化学吸收法成本。然而摒弃富液热再生的CO₂化学吸收工艺又衍生出了新的问题, 即对CO₂化学吸收剂的消耗量巨大。因此, 选择合适的吸收剂成为其是否可以成功应用的关键。沼液作为生物质厌氧发酵产沼气的副产物, 具有产量大、廉价、可再生和对植物生长有益等特点, 且为弱碱性, 具有吸收CO₂的能力^[7]。如能将其作为吸收剂进行沼气CO₂分离, 并使富CO₂沼液直接进行农业浇灌应用, 则可在规避富液热再生能耗的同时利用植物固定CO₂^[7-8], 理论上实现降低沼气提纯能耗和主要温室气体CO₂净负排放的双赢效果^[9]。

前期研究结果表明, 沼液具有一定的CO₂吸收能力, 但其CO₂净携带量太小, 需要进行强化^[5]。引入外源CO₂吸收剂可以有效提高沼液CO₂吸收性能^[8], 但由于各种吸收剂对生物具有不同程度的急性毒性^[10], 必须将外源吸收剂的添加浓度控制在很低的范围内, 以保证引入外源吸收剂后沼液依然具有可接受的植物生理毒性。因此, 如何提高添加浓度, 并保证沼液较低的植物生理毒性是外源吸收剂强化沼

液CO₂

吸收研究中亟需解决的问题。对沼液进

行浓缩,能在一定程度上提高沼液CO₂的吸收能力^[11]

。同时,在浓缩后的沼液中可添加更高浓度的吸收剂用

于CO₂吸收,并对富CO₂

浓缩沼液按浓缩倍数稀释后进行农业施用

,理论上能在提升沼液的总体CO₂

吸收性

能的基础上,

保证沼液较低的植物生理毒

性,不影响其农业生态应用。基于此,本文以沼液的饱

和CO₂

吸收负荷、种

子发芽指数和总磷含量为指

标,研究了不同沼液浓缩程度下,外源吸收剂种类对沼

液CO₂吸收性能的强化效果及富CO₂沼液农业生态应用的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料与测试仪器

沼液取自湖北省应城市曹大村大型沼气工程,该工程以猪粪为主要原料,在35℃下中温发酵。沼液在室温[(25±5)℃]下密封保存至不再产气后,采用TSZ5-WS型低速多管架自动平衡离心机(湖南湘仪离心机仪器有限公司)以4000r/min离心操作20min,取上清液储存储备用。沼液的电导率使用DDS-307A型电导率仪测试(上海仪电科学仪器股份有限公司),pH使用METTLER FE20型pH计测试(美国梅特勒公司),浊度使用WZT-1型光电浊度仪(上海劲佳科学仪器有限公司)测试,黏度使用NDJ-8S型旋转式黏度计(上海佑科仪器仪表有限公司)测试,COD采用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,沼液的硬度和氨氮含量采用SmartChem200型全自动间断化学分析仪(意大利AMS公司)测试。

1.2 沼液浓缩

沼液采用减压方式进行浓缩,具体试验过程可详见文献[11]。每次在RE-52AA型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)的旋转蒸发瓶中加入300mL沼液,调节转速保持旋转蒸发瓶在50℃的水浴锅内中速均匀旋转,旋转蒸发仪一端的冷凝管与SHZ-DIII型循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司)连接。调节真空泵,使旋转蒸发仪内部压力稳定在2kPa左右,蒸发出的气相部分在冷凝管中冷凝,冷凝液被回收后确定体积,进而通过原始沼液与剩余沼液的体积比来确定沼液浓缩倍数。冷凝管中通入由DL5B-5/25型低温冷却液循环泵(巩义市予华仪器有限责任公司)制备的-10℃低温酒精。

1.3 外源吸收剂

沼液中引入的外源吸收

剂选择目前应用最广的醇胺类吸收剂[12]和兼具环境

友好和高CO₂吸收性能的氨基酸类吸收剂^[13-15]

,包括乙醇胺(monoethanolamine, MEA)、二乙醇胺(diethanolamine, DEA)、三乙醇胺(triethanolamine, TEA)

、L-精氨酸(L-arginine, ARG)、精氨酸钾(potassium L-argininate, PA)和氨基乙酸钾(potassium glycinate, PG)。

其中PA和PG分别由精氨酸和甘氨酸与等物质的量KOH中和反应而制备。由于吸收剂对植物生长具有毒害作用,为保证施用沼液具有较低的植物生理毒性,外源吸收剂的引入浓度不宜太高。文献[16]曾做过关于部分吸收剂的生理毒性的研究,对于醇胺类吸收剂,保证原沼液低生理毒性的最适添加浓度为0.1mol/L,本文中氨基酸类吸收剂的最适添加浓度参照醇胺类吸收剂。因此,为保证沼液经过“浓缩-吸收剂强化吸收-按浓缩倍数稀释”过程后具有可接受的生理毒性,沼液中外源吸收剂的最终浓度均设定为0.1mol/L,即在原沼液、浓缩倍数为2的沼液(即浓缩后沼液体积为原沼液一半,简称为2倍浓缩沼液)、3倍浓缩沼液、4倍浓缩沼液和5倍浓缩沼液中添加的吸收剂浓度分别为0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L、0.5mol/L。

1.4 CO₂吸收试验

沼液的CO₂

吸收试验流程如图1所示。在三口烧瓶中加入200mL不同的沼液，调节DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器（巩义市予华仪器有限责任公司）保持CO₂

吸收试验所需的温度，调节磁力搅拌旋钮，使三口烧瓶中的磁力转子以约500r/min均匀转动。待温度稳定，打开质量流量控制器（MFC-

D07型，北京七星华创电子股份有限公司），调节CO₂流量为0.6L/min，CO₂

气体经过缓冲瓶进入水洗瓶，水饱和后的CO₂

气体进入三口烧瓶，通过鼓泡石通入沼液中进行CO₂

吸收，三口烧瓶中产生的挥发气体与CO₂

混合气体通过冷凝管冷却后排空，冷凝液体回流至

三口烧瓶。CO₂

负荷测试及计算方法可参见文献[17]。

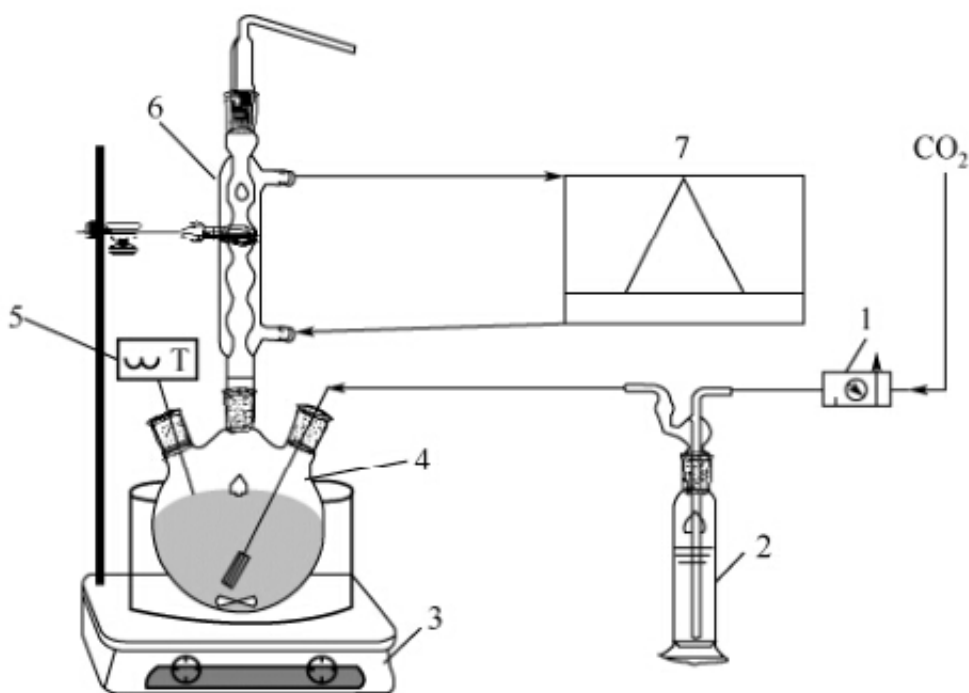


图1 沼液吸收CO₂试验流程图

1—质量流量控制器；2—水洗瓶；3—集热式恒温磁力搅拌器；

4—500mL 三口烧瓶；5—温度计；6—冷凝管；7—低温冷却液循环泵

1.5植物生理毒性测试

植物生理毒性试验中，所测试的

沼液、吸收剂强化沼液及吸收剂溶液均吸收CO₂

至饱和。不同浓缩倍数的沼液首先进行稀释后，再进行植物生理毒性测试。稀释倍数等于其对应的浓缩倍数，即2、3、4、5倍浓缩沼液预先分别稀释2、3、4、5倍，以保证稀释后的沼液中的外源吸收剂浓度相同（均为0.1mol/L）。富CO₂

的沼液、吸收剂强化沼液及吸收剂溶液的植物生理毒性用白菜种子的发芽指数评价。种子发芽试验中，取0.5mL沼液（原沼液、稀释后的浓缩沼液及吸收剂强化沼液）或吸收剂溶液样品用蒸馏水稀释至5.0mL制备成培养液，以蒸馏水作为空白组，并按标准方法进行大白菜的种子发芽试验，试验方法及种子发芽指数（germination index, GI）计算方法可参见文献[7]。每组种子发芽试验选取20颗白菜种子，并设置2组重复试验。植物生理毒性的大小可通过GI值来表征，GI值越高表明具有更低的植物生理毒性，当GI值高于0.8时表明水样对种子发芽无明显影响，可用来进行农业或园艺灌溉施用，而GI值低于0.6时表明水样具有明显抑制作用^[7]。

2结果与讨论

2.1减压浓缩对沼液理化特性参数的影响

表1反映了沼液中部分参数随浓缩程度的变化情况。原沼液CO₂初始负荷约为0.14mol/L，主要以HCO₃⁻和CO₃²⁻等形式存在^[11]。从沼液中CO₂总量角度来看，在减压浓缩过程中，CO₂不断被脱除，其中5倍浓缩沼液的CO₂脱除率可达74.19%。由于CO₂、挥发酸（volatile fatty acid，VFA）的脱除及OH⁻的富集，沼液pH随浓缩倍数增加而升高，沼液pH由初始7.76可提升至8.65（5倍浓缩沼液）。沼液浓缩过程中，pH升高和合适的温度均有利于沼液中NH₄⁺向自由氨（NH₃）的转化^[18]，而减压条件下又降低了气相中NH₃(g)分压及水蒸气分压，促进液相中NH₃(aq)向氨气NH₃(g)转化，进一步提高了氨氮的去除率。因此，沼液浓缩5倍后，氨氮含量最低（913.17mg/L），氨氮去除率为87.69%。从表1还可以看出，沼液的电导率（EC）随沼液浓缩倍数增加而升高，但并不呈线性关系，主要原因在于沼液浓缩提高沼液中Na⁺、K⁺、NH₄⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻等可溶性盐离子浓度的同时，也伴随着NH₄⁺和CO₂的损失。

表 1 不同浓度程度下的沼液相关理化性质

测试参数	原沼液	2 倍浓缩沼液	3 倍浓缩沼液	4 倍浓缩沼液	5 倍浓缩沼液
化学需氧量 COD/mg·L ⁻¹	3390.5±18.67	8842.2±75.59	13516.3±37.48	15370.0±47.38	16100.0±97.58
电导率 EC/mS·cm ⁻¹	16.39±0.32	18.68±0.22	22.91±1.06	22.49±0.21	25.36±0.21
黏度/mPa·s	3	5	7	8	11
浊度/NTU	1125.6±10.61	5125.3±56.57	4920.9±95.46	4640.8±81.32	5502.0±21.21
pH	7.76±0.005	7.87±0.014	8.01±0.005	8.13±0.007	8.65±0.012
氨氮/mg·L ⁻¹	1484.33±68.24	1472.17±95.11	1569.17±33.94	1012.50±3.54	913.17±19.80
CO ₂ 初始负荷/mol·L ⁻¹	0.136±0.003	0.145±0.003	0.175±0.005	0.153±0.009	0.175±0.001
硬度（Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ ） /mol·L ⁻¹	0.0068±0.0006	0.0081±0.0008	0.0117±0.0003	0.0153±0.0006	0.0202±0.0002
总磷 TP/mg·L ⁻¹	12.30±0.25	19.79±0.64	31.70±0.16	16.04±0.25	24.20±2.77

注：表中数据形式均为“平均值±标准差”，由于测试仪器精度所限黏度数据无标准差。

研究表明，当土壤浸提液的EC值超过2.5mS/cm时，敏感作物生长会受影响^[19]。而将浓缩沼液稀释至浓缩前体积，EC值远低于原沼液。沼液中NH₄⁺、EC、COD等指标的降低有利于综合减少沼液施用后对植物的毒性及环境的污染。因此，沼液浓缩将会更有利于沼液的施用。

2.2外源吸收剂对沼液CO₂吸收性能的影响

由表1可知，沼液浓缩倍数越高，黏度越大，CO₂在沼液中的扩散速率越低，不利于沼液的CO₂吸收，沼液达到CO₂吸收饱和所需的时间会更长。因此，在高浓缩倍数条件下更能反映出外源吸收剂种类对沼液CO₂吸收速率的影响。图2反映不同外源吸收剂强化后，5倍浓缩沼液在15 和35 下的CO₂吸收性能。15 条件下，PG和ARG强化后的沼液能在15min左右后达到CO₂吸收饱和，而TEA强化后的沼液在30min后才能基本达到吸收饱和。

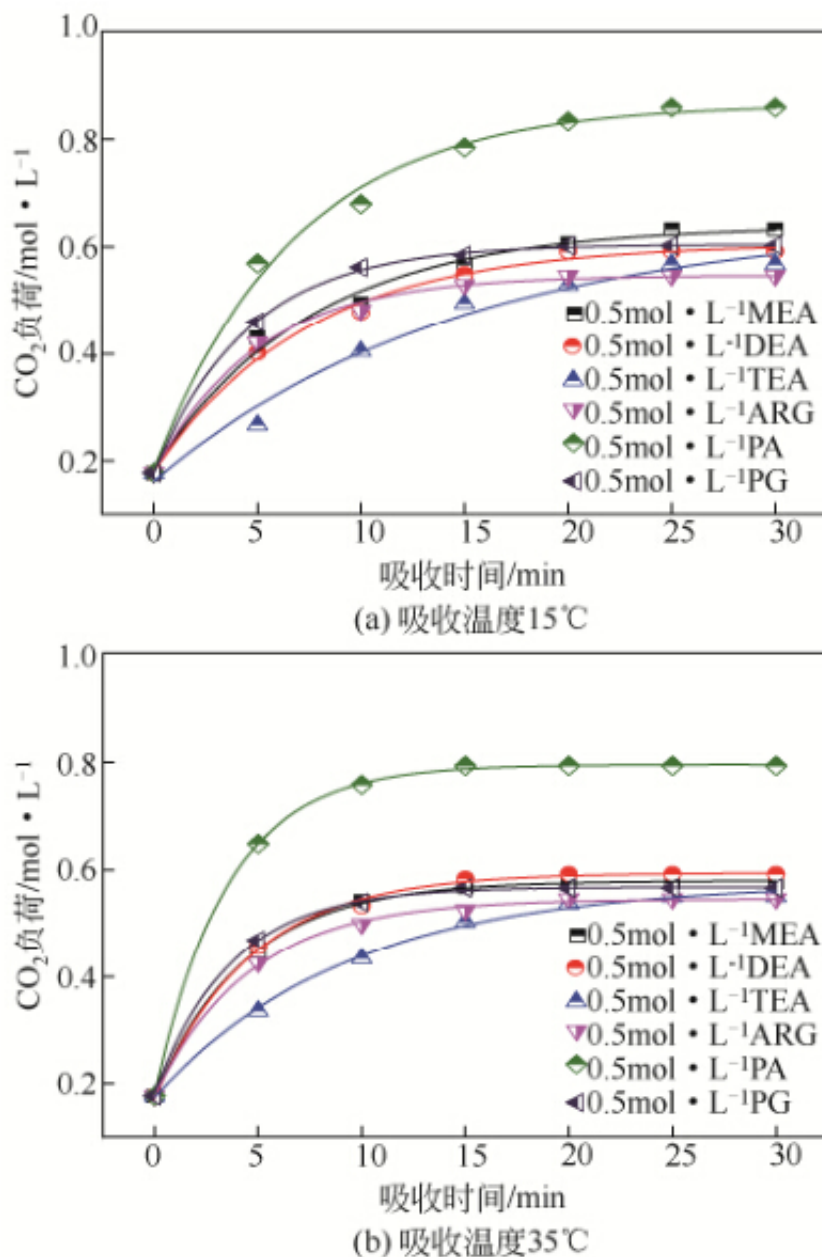


图2 不同温度下吸收剂强化后的沼液CO₂吸收性能
(5倍浓缩沼液)

很显然，外源吸收剂的CO₂

吸

收速

率对沼液

体系的吸收速率起

到决定性作用，而PG、ARG和PA吸收

剂较另外3种醇胺类吸收剂拥有更高的CO₂吸收速率^[20]，因而其能快速达到CO₂

吸收饱和。而作为三级胺的TEA吸收剂，其在CO₂吸收过程中主要是催化CO₂的水解反应，其CO₂

反应速率最低^[13,20]

，因此添加TEA的沼液需要更长的时间才能达到CO₂

反应平衡。从图2还可知，提高沼液体系的CO₂

吸收温度，有利于缩短体系达到CO₂

吸收饱

和所需的时间

，能将吸收饱和时间缩短5 ~

15min。其主要原因是吸收温度提高有利于增加吸收剂对

CO₂

的吸收反应速率，同时还能降低沼液体系的黏度，增加

了CO₂在体系中的扩散系数，有利于提高CO₂在体系中的传质速率。

研究中，从CO₂

净吸收量角度考虑了外源吸收剂对不同浓缩倍数沼液CO₂

吸收能力的影响，如表2所示。沼液经过浓缩对其CO₂

净吸收负荷有一定提升

作用（最高提升75.03%），而引入外源吸收剂

则可大幅提高沼液的CO₂净吸收负荷，其中PA强化沼液的CO₂

净吸收量较其他吸收剂具有明显

优势，如5倍浓缩沼液在15℃条件下吸收饱和时，CO₂

净吸收量可达到0.68mol/L，明显优于其他吸收剂的

强化效果（CO₂

净吸

收量主要

集中在0.37 ~ 0.42mo

l/L范围）。其主要原因在于PA分子结

构中含有多个氨基基团，拥有更多的CO₂

反应活性位点，较其他吸收剂具有更高的CO₂携带能力^[13,20]

。从表2中还可知，吸收剂强化后沼液的CO₂

净吸收量基本与沼液的浓缩倍数呈数线性相关，这主要是因为沼液中外源吸收剂的添加浓度随浓缩倍数成倍增加。尽管沼液对酸性和碱性物质均有一定缓冲作用^[11]，但其CO₂

饱和和负荷量受沼液成分影响一致，表明可以通过向高浓缩倍数沼液中添加高浓度吸收剂，大幅提升单位体积沼液的C

O₂携带量。在试验的温度范围内，温度对沼液CO₂吸收性能的影响并不显著。

表 2 外源吸收剂对不同浓缩沼液 CO₂ 净吸收量影响

外源吸收剂种类	吸收温度	CO ₂ 净吸收量/ mol·L ⁻¹ (均值±标准差)				
		原沼液 (0.1 mol/L)	2 倍沼液 (0.2 mol/L)	3 倍沼液 (0.3 mol/L)	4 倍沼液 (0.4 mol/L)	5 倍沼液 (0.5 mol/L)
无	15℃	0.018±0.0014	0.022±0.0012	0.022±0.0010	0.031±0.0021	0.026±0.0020
	35℃	0.018±0.0011	0.022±0.0013	0.022±0.0013	0.031±0.0016	0.027±0.0021
MEA	15℃	0.081±0.0057	0.181±0.0091	0.272±0.0326	0.349±0.0105	0.416±0.0319
	35℃	0.077±0.0092	0.177±0.0053	0.259±0.0181	0.340±0.0238	0.400±0.0200
DEA	15℃	0.087±0.0070	0.197±0.0039	0.274±0.0329	0.337±0.0270	0.422±0.0211
	35℃	0.084±0.0081	0.189±0.0151	0.270±0.0135	0.316±0.0253	0.414±0.0083
TEA	15℃	0.086±0.0095	0.185±0.0111	0.241±0.0193	0.312±0.0062	0.392±0.0353
	35℃	0.078±0.0062	0.178±0.0034	0.235±0.0194	0.293±0.0322	0.383±0.0225
ARG	15℃	0.095±0.0066	0.172±0.0155	0.248±0.0164	0.314±0.0270	0.370±0.0204
	35℃	0.088±0.0051	0.171±0.0147	0.247±0.0130	0.306±0.0214	0.366±0.0330
PA	15℃	0.145±0.0043	0.311±0.0174	0.452±0.0296	0.570±0.0127	0.680±0.0462
	35℃	0.133±0.0081	0.298±0.0066	0.399±0.0271	0.531±0.0159	0.632±0.0344
PG	15℃	0.094±0.0072	0.159±0.0124	0.239±0.0146	0.344±0.0313	0.420±0.0151
	35℃	0.087±0.0052	0.153±0.0130	0.227±0.0082	0.299±0.0223	0.396±0.0300

注：表中（）内为沼液中外源吸收剂的添加浓度。

2.3外源吸收剂对沼液植物生理毒性的影响

吸收CO₂

至饱和的浓缩沼液（富碳沼液）经过稀释（稀释倍数与浓缩倍数对应，即2、3、4、5倍浓缩沼液分别用水稀释2、3、

4、5倍）后统一进行植物生理毒性试验，图3反映了浓缩沼液的植物生理毒性。原沼液在2个吸收温度下的种子发芽指

数（GI值）均低于0.6，说明原沼液对白菜种子发芽有明显抑制作用。而经过“浓缩-稀释”过程的浓缩沼液表现出较

低的植物生理

毒性，其GI值均高于0.8，对

种子发芽无明显影响，甚至3、4倍浓缩沼液在15℃下吸

收CO₂

饱和后的GI值

高于1，具有促进种子发芽的

作用。沼液对种子发芽的抑制作用主要来自于沼液中的N

H₄⁺含量，其作为一种阳离子表面活性剂^[21]

可自由渗透植物细胞膜，毒害细胞并破坏正常功能^[22]

。由于沼液中氨氮在浓缩过程被脱除（表1），因

此浓缩沼液中NH₄⁺总量出现下降，而其被稀释后，NH₄⁺

浓度将远低于原沼液

，因此大幅降低了沼液的植物生理毒性。

在15℃和35℃两个温度下吸收CO₂饱和的沼液，其植物生理毒性差异并不明显。

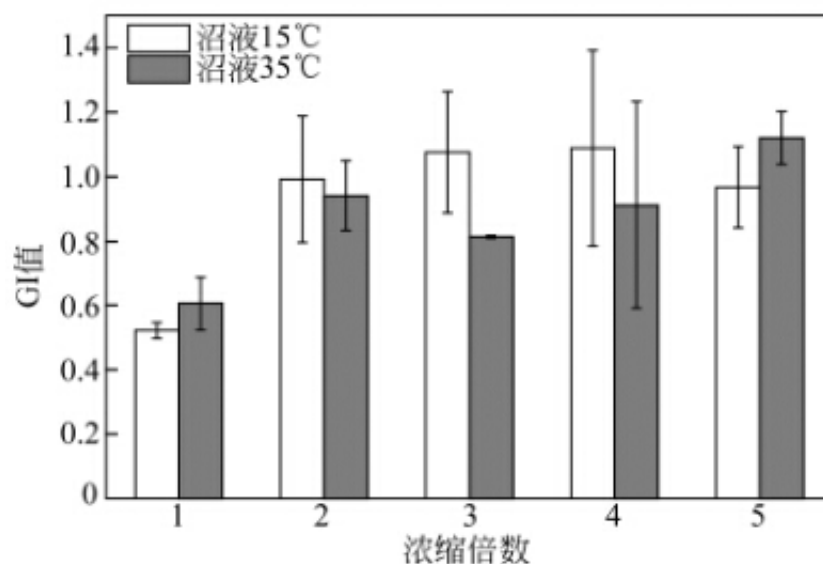


图3 富碳浓缩沼液的植物生理毒性

外源吸收剂强化的富碳沼液的植物生理毒性如图4所示。从图中可以看出，引入外源吸收剂后，依然是经过“浓缩-稀释”过程的浓缩沼液拥有更高的GI值。从图4(a)中可知，在吸收温度为15℃时，添加MEA与TEA的沼液GI值普遍高于其他吸收剂，MEA对低浓缩倍数的沼液毒性较低，而TEA则对高浓缩倍数的沼液毒性较低，原因是尽管MEA、TEA及自然型氨基酸类吸收剂自身的急性毒性都处于较低水平^[10]，但吸收CO₂

饱和后会形成毒性不同的两种产物。有机胺类吸收剂与CO₂

主要以氨基甲酸盐的形式结合^[23]，而氨基酸类吸收剂与CO₂反应生成氨基甲酸酯^[24]

，氨基甲酸酯对种子发芽及幼芽生长有极

强的抑制作用，是农药的主要成分^[25]

，所以引入醇胺类吸收剂的沼液的GI值均远高于引入氨基酸类吸收剂的沼液。从图4(b)来看，在吸收温度为35℃条件下，依然是MEA与TEA拥有较高的GI值，且TEA强化沼液的GI值要优于MEA。比较图4(a)和(b)，发现吸收温度的差异对MEA强化沼液的植物生理毒性影响较大，而对其他吸收剂并没有明显影响，这可能是由于试验误差所引起。

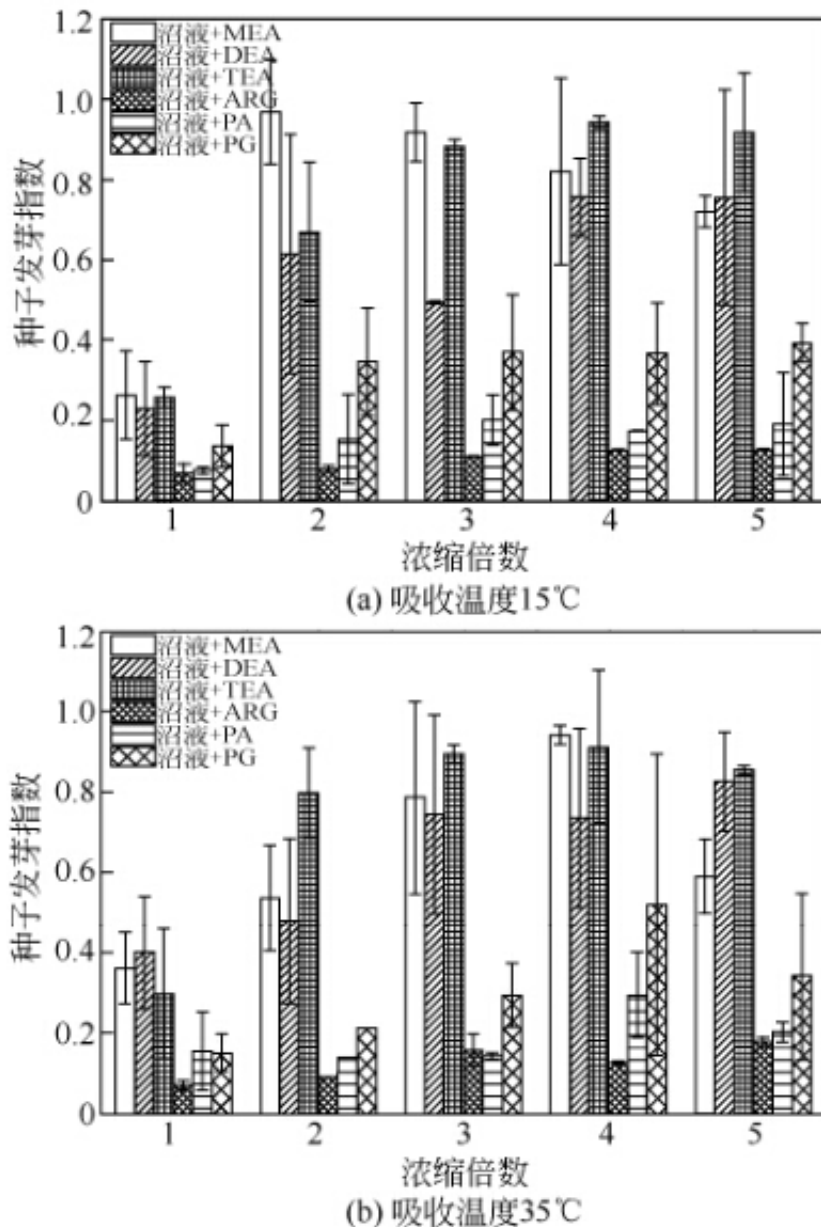


图4 吸收剂强化的富碳沼液的植物生理毒性

浓缩沼液经过稀释后，其中引入的吸收剂浓度均为0.1mol/L，而在此浓度下氨基酸类吸收剂对种子发芽具有很强的抑制

作用。因

此，需要继续探讨

氨基酸类吸收剂的最适添加浓度。图5

反映了3种氨基酸类吸收剂15℃下吸收CO₂

饱和后的植物生理毒性随浓度变化关系。从图中可以看出，在浓度高于0.02mol/L时，3种吸收剂的植物生理毒性出现较大差异，PG

的植物生理毒性最低，表明其

具有较高的临界添加浓度，如浓度为0.06mol/L时，富CO₂

的PG溶液GI值为0.8，对种子发芽无明显影响。但当浓度升高至0.1mol/L时，其GI值低于0.6，表现出明显的抑制作用

。而吸收剂PA、ARG分别在浓度达到0.035mol/L和0.025mol/L时，GI值低于0.8，即对种子发芽产生影响。而当ARG浓度达到0.04mol/L、PA添加浓度达到0.07mol/L时，将会对种子发芽产生明显的抑制作用。显然，从植物生理毒性角度

考虑，氨基酸类吸收剂中PG为最适添加吸收剂，且添加浓度不宜超过0.08mol/L。

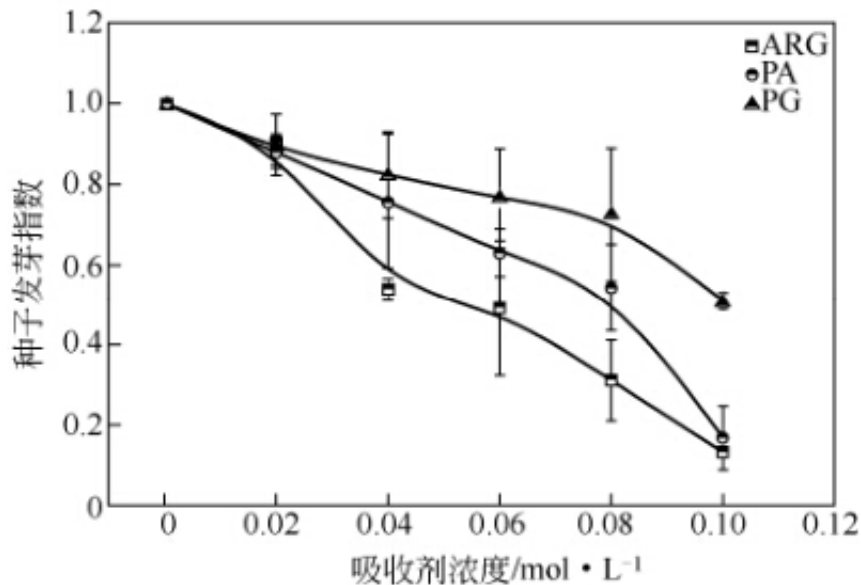


图5 富CO₂氨基酸类吸收剂的植物生理毒性随浓度变化

2.4外源吸收剂对沼液中总磷含量的影响

磷元素是植物生长必需

的营养元素，但沼液中过高的磷含量使其应用时极易造成水质污染^[26]。图6反映了浓缩对沼液中总磷（total phosphorus, TP）含量的影响。体积1L的原沼液中TP总量为12.30mg，经过浓缩后沼液中TP总量降低，浓缩过程对沼液中TP有一定脱除作用。浓缩程度高于4倍时，TP脱除效果明显，5倍沼液TP脱除率达到60.7%。沼液中的磷元素主要以无机磷的形式存在，包括正磷酸盐（total orthophosphate, PT）、磷酸氢根 HPO_4^{2-} 和磷酸二氢根 H_2PO_4^- ，而沼液中TP的脱除主要是PT、 HPO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

存在两种沉淀机制，
即形成磷酸镁沉淀和磷酸钙沉淀，pH是影响沼液中TP脱除机制的关键因素^[26]

。磷酸钙沉淀包括5种形式：羟磷灰石[HTP, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$]、白磷钙石[TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]、磷酸八钙[OCP, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、三斜磷钙石（DCP, CaHPO_4 ）和钙磷石（DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）

），其中最稳定且可能沉淀下来的是HTP^[27-28]

，HTP沉淀的形成是由一系列反应建立起来，如DCPD先行沉淀反应（需要pH处于较低范围），所以沼液浓缩过程中形成HTP沉淀的过程较为复杂困难^[28]，并不是最主要的TP脱除机制。形成磷酸镁沉淀的形式主要为：鸟粪石（ $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、镁磷石（ $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、磷酸三镁（ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ），其中镁磷石沉淀反应存在的条件为 $\text{pH} < 6.0$ ，而磷酸三镁在 $6 < \text{pH} < 9$ 的环境中沉淀速率非常慢，基本不会存在于沼液中^[28]。鸟粪石沉淀（ $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）的形成需要较高pH，在沼液中的反应如式(1)所示^[26]。

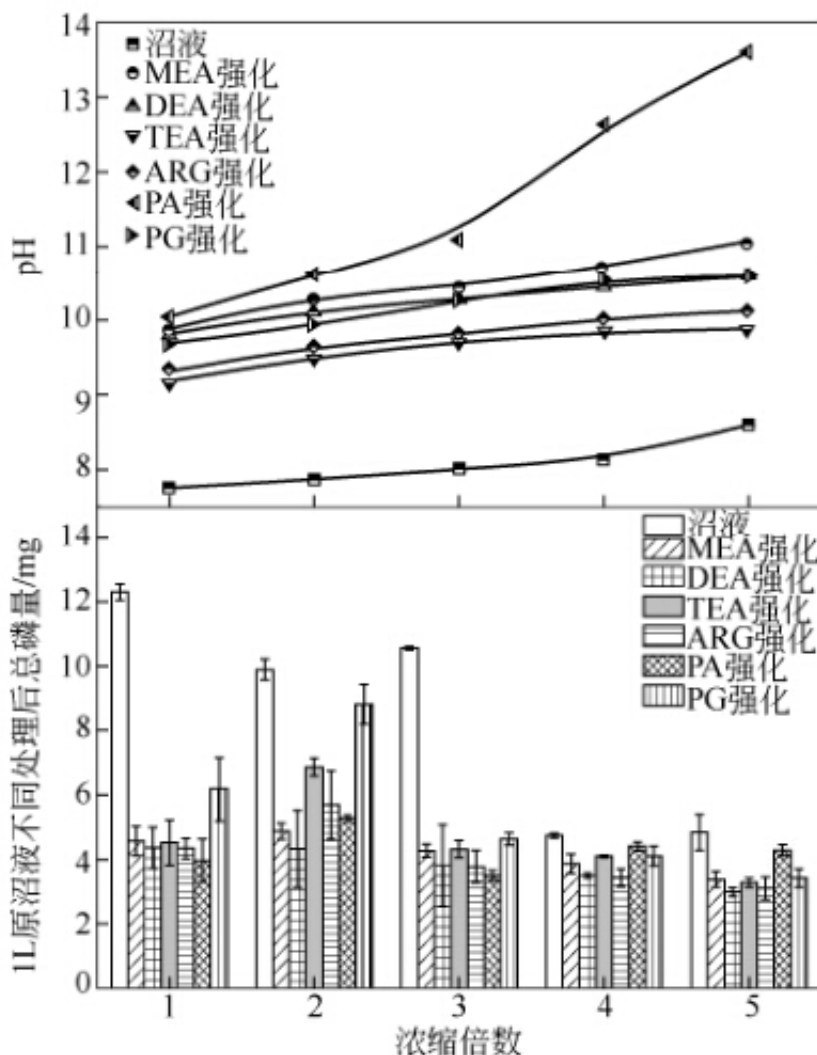


图6 浓缩及吸收剂添加对沼液总磷和 pH 的影响

由表1可以看出，沼液浓缩过程中pH可由7.

76提高到8.65，且其中的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子浓度明显增加，pH提高及 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}

离子富集均有利于沼液中磷酸镁和磷酸钙沉淀的形成，而形成鸟粪石沉淀是沼液中TP脱除的主要机制。

从图6中还可以看出，外源吸收剂的引入对原沼液及浓缩沼液均有明显的脱磷效果。主要是由于原沼液中引入各种吸收剂后，沼液pH被提升至9~10，均处于形成鸟粪石沉淀的适宜pH范围，因此TP总量下降明显。其中，PA强化后沼液体系的pH最高，TP脱除率可达到69.1%。外源吸收剂对原沼液、2倍及3倍浓缩沼液中的TP脱除效果明显，而对于更高浓缩程度的沼液效果却不明显。其原因在于尽管引入吸收剂的4、5倍沼液体系拥有更高的pH，但沼液中参与形成鸟粪石沉淀反应的 NH_4^+

浓度降低（表1），且从图6中可知，4倍和5倍浓缩沼液的TP含量大幅下降，从形成鸟粪石沉淀反应所需离子的角度来讲，很难实现TP进一步的脱除。浓缩及外源吸收剂的引入，均对沼液中TP具有一定脱除效果，在浓缩沼液中引入外源吸收剂将获得更高的TP脱除率，有利于沼液后期处理及应用。

2.5研究展望

通过引入外源吸收剂明显提高了沼液的CO₂负荷量，理论上可在沼气工程中利用吸收剂强化后的沼液将沼气中CH₄

含
量提

高至天然

气标准,可实现沼

气和沼液的高值化利用,是沼液资源

化利用的一种新途径。同时,沼液作为CO₂的载体,在农业施用过程中将CO₂转移、固定于植物机体中,这一碳捕集-固定的过程具有重要的环境意义。相

比传统的化学吸收工艺,利用沼液进行CO₂

单循环吸收规避了能耗最

高的再生部分,但增加了吸收剂的消耗量。目前工

业上使用的CO₂

化学吸收剂成本较高,如目前应用最广泛的MEA的价格约为20000元/t,因此后期还需重点对更低成本的吸收剂进行筛选。

另外,沼液浓缩过程伴随着氨氮的分离,如果回收、富集沼液浓缩过程中分离的氨氮,可在降低沼液氨氮的同时得到一

种主要的

吸收剂——氨水,

而在分离了氨氮的沼液中采用本文的

方法添加外源吸收剂,可实现总体沼液CO₂

吸收能力的大幅提升与吸收剂总消耗量的降低,可能会带来更好的经济性。

3结论

(

1) 通过

向浓缩沼液中添

加高浓度吸收剂与直接向原沼液

中引入吸收剂相比,大幅提高了单位体积沼液的CO₂

携带量。浓缩过程对沼液中以氨氮为主的有害物质脱除明显,当浓缩倍数达到5倍时,氨氮脱除率可达87.69%,在稀

沼液吸收速率下降,在CO₂吸收过程中可能需要更高的温度。

(2) 在相同添加浓度下,沼液中引入氨基酸类吸收剂的植物生理毒性远高于醇胺类吸收剂,尽管PA在高吸收负荷上具有一定优势,但其稀释后进行农业应用时,浓度须控制在0.035mol/L才能避免影响沼液应用,而此时其对于沼液CO₂

携带量的提升并没有实际优势。浓缩沼液中引入醇胺类吸收剂MEA在吸收负荷、吸收速率及植物生理毒性方面具有综合优势,

稀释后应用时,添加浓

度控制在0.1mol/L最为合适。MEA强化的5倍沼

液,35℃吸收饱和时CO₂负荷可达0.40mol/L,是5倍沼液的14.8倍,且吸收10min即达到CO₂负荷饱和。

(3) 浓缩过程及引入外源吸收剂均能提高沼液pH,使得沼液中磷元素以沉淀形式脱除,脱除率最高可达75.6%,大幅降低沼液施用时对环境带来的危害。

参考文献

[1]郑戈,张全国.沼气提纯生物天然气技术研究进展[J].农业工程学报,2013,29(9):1-8.

[2]MCLEOD A,JEFFERSON B,MCADAM E J.Biogas upgrading by chemical absorption using ammonia rich absorbents derived from wastewater[J].Water Research,2014,67C:175-186.

[3]贺清尧,蔡凯,晏水平,等.有机胺基氨

基酸盐混合吸收剂对沼液中CO₂的分离特性[J].化工进展,2015,34(3):857-862.

- [4]陈思铭, 张永春, 郭超,等.醇胺溶液吸收CO₂的动力学研究进展[J].化工进展, 2014, 33 (s1) : 1-13.
- [5]晏水平, 贺清尧, 蔡凯,等.有机胺基氨基酸盐吸收剂的沼气CO₂分离特性[J].农业机械学报, 2014, 45 (6) : 199-205.
- [6]YAN S P, FANG M X, WANG Z, et al.Economic analysis of CO₂ separation from coal-fired flue gas by chemical absorption and membrane absorption technologies in China[J].Energy Procedia, 2011, 4 (2) : 1878-1885.
- [7]YAN S P, ZHANG L, AI P, et al.CO₂ absorption by using a low-cost solvent : biogas slurry produced by anaerobic digestion of biomass[J].Energy Procedia, 2013, 37 : 2172-2179.
- [8]晏水平, 陈竞翱, 艾平, 等.低成本CO₂化学吸收法分离技术的研究进展[J].现代化工, 2012, 32 (10) : 25-28.
- [9]MA ' MUN S, SVENDSEN H F, HOFF K A, et al.Selection of new absorbents for carbon dioxide capture[J].Energy Conversion and Management, 2007, 48 (1) : 251-258.
- [10]EIDE-HAUGMO I, BRAKSTAD O G, Hoff K A, et al.Marine biodegradability and ecotoxicity of solvents for CO₂-capture of natural gas[J].International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012, 9 (7) : 184-192.
- [11]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 (2) : 200-207.
- [12]NOTZ R, ASPRION N, Clausen I, et al.Selection and pilot plant tests of new absorbents for post-combustion carbon dioxide capture[J].Chemical Engineering Research & Design, 2007, 85 (4) : 510-515.
- [13]晏水平, 陈竞翱, 徐明亮,等.自然型氨基酸及其钾盐的CO₂吸收和再生特性[J].环境科学, 2012, 33 (6) : 1971-1978.
- [14]ANDREIA S L GOUVEIA, LILIANA C TOM É, ISABEL M MARRUCHO.Towards the potential of cyano and amino acid-based ionic liquid mixtures for facilitatedCO₂, transport membranes[J].Journal of Membrane Science, 2016, 510 : 174-181.
- [15]HIREMATH V, JADHAV A H, LEE H, et al.Highly reversible CO₂ capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica[J].Chemical Engineering Journal, 2015, 287 : 602-617.
- [16]蔡凯.沼液的CO₂吸收机理及吸收性能强化研究[D].武汉: 华中农业大学, 2015.
- [17]晏水平, 陈竞翱, 贺清尧, 等.氨基酸盐吸收剂的沼气CO₂吸收特性[J].同济大学学报(自然科学版), 2012, 40 (2) : 127-133.
- [18]FANG M X, MA Q H, WANG Z, et al.A novel method to recover ammonia loss in ammonia-based CO₂ capture system ammonia regeneration by vacuum membrane distillation[J].Greenhouse Gases Science & Technology, 2015, 5 : 487-498.
- [19]李宇虹, 陈清.设施果类蔬菜土壤EC值动态及盐害敏感性分析[J].中国蔬菜, 2014 (2) : 15-20.
- [20]YAN S P, FANG M X, ZHANG W F, et al.Experimental study on the separation of CO₂, from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting[J].Fuel Processing Technology, 2007, 88 (5) : 501-511.
- [21]RICHTER E, ROLLER E, KUNKEL U, et al.Phytotoxicity of wastewater-born micropollutants-characterisation of three antimycotics and a cationic surfactant[J].Environmental Pollution, 2016, 208 : 512-522.
- [22]WANG Y, WANG J, ZHAO X, et al.The inhibition and adaptability of four wetland plant species to high concentration of ammonia wastewater and nitrogen removal efficiency in constructed wetlands[J].Bioresource Technology, 2015, 202 : 198-205.

[23]BATES E D , MAYTON R D , IOANNA NTAI A , et al.CO₂ Capture by a task-specific ionic liquid[J].Journal of the American Chemical Society , 2002 , 124 (6) : 926-927.

[24]周作明, 郭冰松, 吕碧洪,等.氨基酸离子液体水溶液吸收及解吸二氧化碳机理[J].中国科学：化学, 2015 (7) : 83-90.

[25]PADHY R N , RATH S.Probit analysis of carbamate- pesticide-toxicity at soil-water interface to N₂-fixing cyanobacterium cylindrospermum sp[J].Rice Science , 2015 , 22 (2) : 89-98.

[26]HUANG H M , LIU J H , WANG S F , et al.Nutrients removal from swine wastewater by struvite precipitation recycling technology with the use of Mg₃(PO₄)₂ as active component[J].Ecological Engineering , 2016 , 92 : 111-118.

[27]HAN C , WANG Z , YANG W , et al.Effects of pH on phosphorus removal capacities of basic oxygen furnace slag[J].Ecological Engineering , 2016 , 89 : 1-6.

[28]MUSVOTO E V , EKAMA G A , WENTZEL M C , et al.Extension and application of the three-phase weak acid/base kinetic model to the aeration treatment of anaerobic digester liquors[J].Water S A , 2000 , 26 (4) : 417-438.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/112554.html>