

牛粪沼渣水热炭化温度与停留时间对水热液理化特性的影响研究

徐艺铭 蔡亚然 殷浩哲 滕越 张万里*

沈阳航空航天大学能源与环境学院

DOI:10.32629/eep.v9i3.3100

[摘要] 本研究以牛粪厌氧发酵产生的沼渣为原料,考察了不同水热温度(180、220、260℃)及停留时间(2、4、8 h)对其水热炭化液相产物(即水热液)理化特性的影响。研究发现,水热温度对牛粪沼渣水热液理化性质的影响比停留时间更显著。水热液pH值介于5.83–7.68,并随水热温度的升高和停留时间延长而降低。水热液化学需氧量(COD)介于4085.05–21292.38 mg/L之间,氨氮浓度为85.62–749.51 mg/L,且两者均随水热温度升高和停留时间延长而上升。

[关键词] 牛粪; 沼渣; 水热炭化; 水热液

中图分类号: S156.7 文献标识码: A

Study on Effects of Hydrothermal Temperature and Time on Characteristics of Hydrothermal Liquid of Cow Manure Digestate

Yiming Xu Yaran Cai Haozhe Yin Yue Teng Wanli Zhang*

School of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University

[Abstract] In this study, cow manure digestate was used as the raw material of hydrothermal carbonization and effects of hydrothermal temperature (180, 220, 260 °C) and time (2, 4, 8 h) on characteristics of hydrothermal liquid were investigated. The results showed that the influence of hydrothermal temperature on the physicochemical properties of hydrothermal liquid was more significant than that of retention time. The pH value of the hydrothermal liquid ranged from 5.83 to 7.68 and it decreased with the increase of hydrothermal temperature and the extension of retention time. The chemical oxygen demand (COD) of hydrothermal liquid ranged from 4085.05 to 21292.38 mg/L, and the ammonia-N concentration was 85.62 to 749.51 mg/L. Both COD and ammonia-N concentrations increased with the rise of hydrothermal temperature and the extension of retention time during hydrothermal carbonization of cow manure digestate.

[Key words] Cow manure; Digestate; Hydrothermal carbonization; Hydrothermal liquid

1 引言

作为农业大国,我国平均每年产生约38亿吨畜禽粪便,产量巨大,其资源化利用迫在眉睫。近年来,厌氧消化技术已成为畜禽粪便资源化利用的主流技术之一,其主要产物为甲烷,实现了畜禽粪便能源化,但与此同时也产生了大量沼渣。沼渣中仍残留了大量有机成分,若不加处理或处理不当,不仅会造成资源浪费,且会对生态环境产生严重污染。水热炭化技术是一种以水为反应介质,在一定的温度和压力下,将有机物经水解、脱水 and 脱羧、缩聚和芳香化生成水热生物炭的热化学转化工艺。牛粪厌氧发酵后的沼渣的含水率约85%,是一种高含水有机固体废物,是水热炭化的理想原料。但是,牛粪沼渣水热炭化过程中还会产生大量副产物—水热液,其为高浓度有机废水,处理难度大。因此,水热液的处理处置与资源化利用难题是制约牛粪沼渣水热炭化技术推广应用的重要因素。本研究考察了不同水热温度(180、

220、260 °C)及停留时间(2、4、8 h)对牛粪沼渣水热液理化特性的影响,明确了不同反应条件下水热液的特性演变规律,以期牛粪沼渣水热炭化液相产物后续资源化利用提供借鉴。

2 材料与方法

2.1 实验材料

本研究所采用牛粪沼渣取自内蒙古某牛粪厌氧发酵厂的沼渣出料间,其元素成分如表1所示。

表1 牛粪沼渣的元素成分

参数	单位	数值
C	%, db	37.11 ± 0.04
H	%, db	4.54 ± 0.01
O	%, db	35.56 ± 0.08
N	%, db	1.44 ± 0.02
S	%, db	0.39 ± 0.03

2.2 实验装置与实验步骤

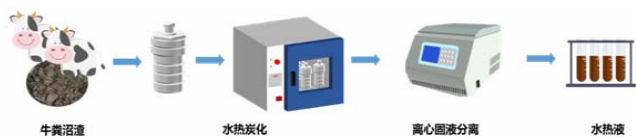


图1 牛粪沼渣水热炭化实验步骤

本研究中牛粪沼渣水热炭化实验装置为水热反应釜和高温烘箱。反应釜的釜体为304不锈钢材质,内衬采用可耐酸碱的聚四氟乙烯制成。反应釜体积为500 mL,最大承受压力为3 MPa,最高承受温度为260℃。牛粪沼渣水热炭化实验步骤如图1所示,实验条件如表2所示。水热炭化温度分别为180、220、260℃,停留时间分别为2、4、8 h。反应结束后,将混合产物经离心固液分离,所得液相产物即水热液。

表2 牛粪沼渣水热炭化实验设计

水热温度/℃	停留时间/h
180	2
	4
	8
220	2
	4
	8
260	2
	4
	8

2.3 分析方法

本研究中牛粪沼渣的元素成分由元素分析仪(德国, Unicube)测定。水热液的pH值采用pH计(德国, 赛多利斯pH-10)测定。水热液COD采用分光光度法,利用COD消解仪和水质分析仪(中国, 恒美HM-T02)测定。水热液氨氮(NH₄⁺-N)浓度采用纳氏试剂分光光度法,利用水质分析仪测定。

3 结果与讨论

3.1 水热炭化温度与停留时间对牛粪沼渣水热液酸碱特性的影响

不同水热温度和停留时间下所得牛粪沼渣水热液的pH值如图2所示。可以发现,牛粪沼渣经水热炭化后,其水热液的pH随水热温度的升高和停留时间的延长而降低。这是因为在水热炭化的过程中,牛粪沼渣中的有机物不断分解生成有机酸,促使水热液的pH降低,大致呈现微酸性。当水热停留时间为2 h时,水热液的pH随着水热温度的升高而先升高后降低。当水热时间提升至4和8 h,随着水热温度的升高,水热液的pH值逐渐降低。温度的升高促使有机物质释放并不断溶解,其中脂肪水解成甘油和脂肪酸,蛋白质水解成多肽、二肽、氨基酸,氨基酸水解成小分子有机酸、氨及二氧化碳等,导致水热液酸度增强^[1-2]。当水热温度为180和260℃时,随着停留时间的延长,水热液的pH逐渐降低;在220℃下,水热液的pH随停留时间的延长呈略微上升而后降低的趋势。在较高的水热温度及较长的反应时间下,牛粪沼渣水热液的pH值表现出更低的水平。特别是,在260℃、8 h水热条件下,水热液的pH值最低,仅5.83。

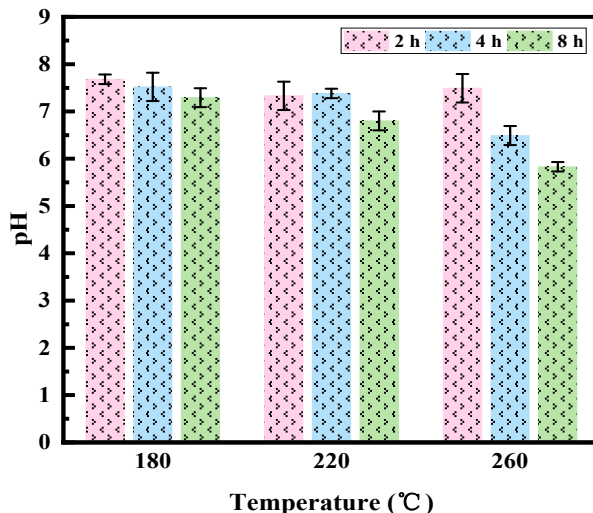


图2 不同水热炭化温度和停留时间下所得牛粪沼渣水热液的pH值

3.2 水热炭化温度与停留时间对牛粪沼渣水热液有机物浓度的影响

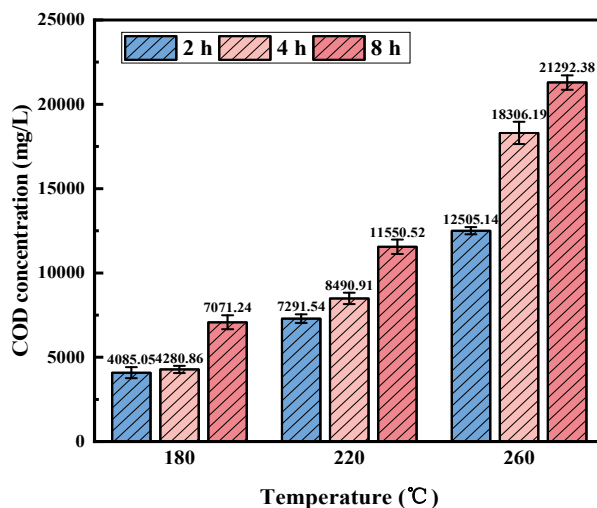


图3 不同水热炭化温度和停留时间下所得牛粪沼渣水热液的COD浓度

不同水热条件下牛粪沼渣水热液的COD含量如3所示。可以发现,牛粪沼渣水热液具有高浓度的COD,且随着水热温度的升高及停留时间的延长,水热液COD浓度逐渐升高。可见,牛粪沼渣水热液的COD浓度受到水热温度和停留时间的影响非常显著。在260℃、8 h水热条件下,水热液COD浓度高达21292.38 mg/L,约为180℃、2 h条件下水热液COD浓度(4085.05 mg/L)的4倍。水热液COD浓度的升高主要归因于牛粪沼渣水热炭化过程中纤维素、半纤维素、聚合物、蛋白质等大分子转化为氨基酸、挥发性脂肪酸、酚类等可溶性有机物^[3-4]。随着水热温度不断升高,炭化反应进程不断加快,促使牛粪沼渣中的有机质进入水热液中,COD浓度增长。综合来看,水热温度对水热液COD浓度的影响比停留时间更显著。

3. 3水热炭化温度与停留时间对牛粪沼渣水热液氨氮浓度的影响

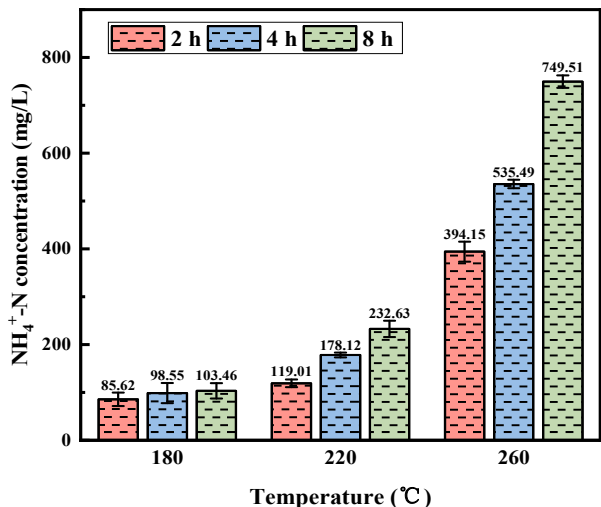


图4 不同水热炭化温度和停留时间下所得牛粪沼渣水热液的氨氮浓度

不同水热温度和停留时间下所得的牛粪沼渣水热液的氨氮浓度如图4所示。可见，牛粪沼渣水热液的氨氮浓度，随水热条件改变也表现出显著的变化。总体来看，随着水热温度的升高和停留时间的延长，水热液的氨氮浓度整体呈现升高的趋势。水热液氨氮浓度升高的本质是牛粪沼渣中的有机氮不断转化为氨氮的过程。牛粪沼渣中蛋白质水解成氨基酸并进一步脱氨和开环生成氨氮，使水热液中的氨氮浓度升高。当水热温度为180℃时，水热液氨氮浓度较低，且随停留时间的变化不明显，但在较高的水热温度(220、260℃)下，水热液氨氮浓度较高，且随停留时间的延长显著升高。特别是在260℃、8 h水热条件下，水热液氨氮浓度最高为749.51 mg/L，达180℃、2 h水热条件下水热液氨氮浓度(85.62 mg/L)的8.75倍。总体而言，水热炭化温度对水热液氨氮浓度的影响大于停留时间。

4 结论

水热温度对牛粪沼渣水热液理化性质的影响比停留时间更显著。水热液pH值介于5.83-7.68，并随水热温度的升高和停留时间延长而降低。在260℃、8 h水热条件下，牛粪沼渣水热液的pH值最低，仅5.83。水热液COD主要来源于牛粪沼渣水热炭化过程中纤维素、半纤维素、聚合物、蛋白质等大分子转化为氨基酸、挥发性脂肪酸、酚类等可溶性有机物，且在260℃、8 h水热条件下，水热液COD浓度高达21292.38 mg/L，约为180℃、2 h条件下水热液COD浓度(4085.05 mg/L)的4倍。水热液中的氨氮主要来源于牛粪沼渣中的有机氮水解，且在260℃、8 h水热条件下，水热液氨氮浓度最高为749.51 mg/L，达180℃、2 h水热条件下水热液氨氮浓度(85.62 mg/L)的8.75倍。

[参考文献]

[1]Chen H,Rao Y,Cao L,et al.Hydrothermal conversion of sewage sludge: Focusing on the characterization of liquid products and their methane yields[J].Chemical Engineering Journal,2019,357:367-375.

[2]Gao Y,Liu Y,Zhu G,et al.Microwave-assisted hydrothermal carbonization of dairy manure:Chemical and structural properties of the products[J].Energy,2018,165:662-672.

[3]Ahmed M, Fonseca Acosta N, Garcia Hernandez H, et al. Comprehensive assessment of cow manure hydrothermal treatment products for land application and energy recovery[J].Journal of Environmental Management,2024,368:122168.

[4]Cao Z,Hülsemann B, Wüst D, et al. Valorization of maize silage digestate from two-stage anaerobic digestion by hydrothermal carbonization [J]. Energy Conversion and Management, 2020,222:113218.

作者简介:

徐艺铭(2005--),女,汉族,辽宁大连人,本科在读,主要研究方向:环境工程。