

有机物料高温快速连续发酵除臭技术研究

张夫道, 张树清, 王玉军, 窦富根, 刘秀梅, 邹绍文

(中国农业科学院土壤肥料研究所, 北京 100081)

摘要: 采用 2 种除臭方法对畜禽粪便处理进行了研究: 方法 1 采用物理 – 化学除臭方法, 有机物料经 JH1000 型鸡粪烘干机处理后, 再依次降温、降尘、沸石吸附、水吸收, 然后加入亚硫酸氢钠和甘油水溶液除臭; 方法 2 采用生物 – 物理 – 化学除臭方法, 在工厂化高温快速连续发酵有机物料中预先混入 10% ~ 15% 的风化煤, 再加入 1% 马粪和 5% 5406 菌剂, 充分搅拌后用抽风机将臭气抽出, 在臭气进入烟囱前喷洒亚硫酸氢钠 – 甘油混合液, 同时在发酵过程中, 调节和控制发酵温度、水分、化学、生物等指标变化。经气相色谱检测分析表明, 2 种方法综合除臭效率分别为 64%, 89%, 均达到国家恶臭污染排放标准要求。生物 – 物理 – 化学方法除臭效果优于物理 – 化学方法, 适合在我国大、中型集约化畜禽养殖场推广应用。

关键词: 有机物料; 发酵; 除臭

中图分类号: X713 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2004)04 – 0796 – 05

Deodorization Techniques on Fleeting Continuous Zymosis of Organic Feces with High Temperature

ZHANG Fu-dao, ZHANG Shu-qing, WANG Yu-jun, DOU Fu-gen, LIU Xiu-mei, ZOU Shao-wen

(Institute of Soil and Fertilizer, CAAS, Beijing 100081, China)

Abstract: At present, there are some methods of deodorization during livestock excrements composting in domestic and abroad, such as water washing, water absorbing, oxidizing, chemical liquids and biologics etc, but all these methods exhibit certain problems to handle the odors, therefore it is very necessary to look for a kind of deodorization technique with efficiently, dependable and low cost. The present paper introduces two different deodorization – techniques for treatment of manure from livestock which were physical – chemical method and biological – physical – chemical method in factory. The result showed that the deodorization efficiency of two methods were 64% and 89% respectively by gas chromatographic analysis, and they both measure up to the national standard of smelly and contaminative exhaustion. The detailed process of the first method was that the organic – feces was dried by the chicken muck dryer, and then cool, getting rid of its dust, zeolite and water adsorbing its odor orderly, afterwards, adding in NaHSO₃ and glycerin solution. Additionally, the second method was that 1% horse muck and 5% 5406 bio – agent were put into the organic – feces with 10% ~ 15% airslaked coal at the same time, and mixing up the admixture sufficiently, then spraying the mixture of NaHSO₃ and glycerin solution before drawing the odor out by the exhaust fan. The biological – physical – chemical method was found to be better than the physical – chemical method in deodorization. Our methods may be applied to big and medium – sized intensive livestock farms in China.

Keywords: organic feces; zymosis; deodorization

随着畜禽养殖业向规模化、集约化方向的迅速发展, 大量畜禽粪便造成的地表、地下水污染以及空气恶臭愈来愈重。目前国内处理畜禽粪便较为普遍的方式: 一是沼气发酵, 二是烘干法处理生产有机肥料^[1~4]。清除畜禽粪便堆肥过程中产生的恶臭主要有

水洗法、吸收法、吸附法、氧化法、药液处理、生物法等
技术方法^[4~6, 8, 10~16]。但这些方法处理效果都存在一定的问
题, 可见寻找一种高效可靠低耗的畜禽粪便处理技术是十分必要的。为此, 2000 年在北京绿龙公司鸡粪处理场进行了有机物料高温快速连续发酵除臭效果试验研究, 以期
为畜禽粪便无害化、资源化处理和农产品安全生产提供质量技术保证。

1 材料与方法

1.1 试验原料及配比

收稿日期: 2003 – 10 – 29

作者简介: 张夫道(1943—), 男, 生物科学博士, 研究员, 长期从事城乡
废弃物农利用和新型肥料研究。

联系人: 张树清

在北京地区取各种畜禽粪便、小麦秸秆样品各 10 个,测定分析养分含量,其结果归纳见表 1。

以鸡粪、猪粪和羊粪为原料,占发酵有机物料的 55% ~ 60% (按质量比计算),加入秸秆 25% ~ 30% , 改性风化煤 10% ~ 15% , 水分含量在 55% ~ 60% 之 间,发酵时调 C/N 比至 25 ~ 30: 1。

表 1 有机肥原料养分含量(风干重)

Table 1 Nutrient contents of the organic manures tested in the present study (air – dry weight)

类型	有机质/g · kg ⁻¹	N/g · kg ⁻¹	P ₂ O ₅ /g · kg ⁻¹	K ₂ O/g · kg ⁻¹	C/N
鸡粪	430 ~ 550	28 ~ 40	25 ~ 34	16. 8 ~ 29. 5	9. 0 ~ 14
猪粪	450 ~ 580	20 ~ 36	20 ~ 30	15 ~ 20	11 ~ 21
羊粪	697 ~ 800	18. 6 ~ 21	14. 3 ~ 15. 5	6. 5 ~ 7	13 ~ 23
麦秸	820 ~ 898	4. 5 ~ 7. 4	0. 6 ~ 2	13 ~ 27	89. 1 ~ 104

1. 2 除臭效果试验方法

1. 2. 1 物理 – 化学方法除臭

采用 JH1000 型鸡粪烘干机处理尾气除臭。除臭设施包括散热片、沉降坑、吸附池、水吸收喷淋塔、氧化剂喷淋塔等设施。由于高温烘干条件下(500 ℃ ~ 600 ℃),有机物料中一些低分子有机化合物分解,产生臭气,造成二次污染。因此,在排气管道上制作许多散热片,使臭气温度迅速降低,然后将其通入 12 m × 3. 6 m × 1. 1 m(长 × 宽 × 高)的沉降坑及 60 m × 0. 6 m × 0. 6 m 的烟道,再经循环水喷淋降温降尘后,最后喷洒化学除臭剂而使恶臭气体脱臭。采用沉降坑的主要目的是可将粒径大于 40 μm 的灰尘收集起来,臭气通过吸附池后,烃类不饱和臭味物质被有效吸附,同时烘干机尾气中还含有氨、甲醇等能溶于水的恶臭物质,在循环水喷淋及由于温度下降产生的冷凝过程被水吸收而脱臭,最后经过管道散热片及长达 60 m 的烟道经水喷淋散热后,使尾气温度降低到 80 ℃ 左右,气体体积缩小,从而为药液喷淋除臭工序减轻负担。用于喷淋的水及化学药液均循环使用,3 ~ 5 d 更换一次,吸附材料采用沸石粉,吸附饱和后可掺入有机物料中利用。

根据高锰酸钾、次氯酸盐等氧化剂可将臭气中的恶臭物质分解、除臭的原理,在经过降温、降尘、沸石吸附及水吸收等阶段后,化学除臭药液选用亚硫酸氢钠和甘油混合水溶液等化学氧化剂作除臭剂,喷淋除臭。其原因为亚硫酸氢钠可与醛类臭味物质生成结合体,但亚硫酸氢钠在高温环境下稳定性差,易分解,加入少量甘油(亚硫酸钠用量的 3% 左右),可提高其热稳定性,除臭效率显著提高,见表 2。

1. 2. 2 生物 – 物理 – 化学方法除臭

采用工厂化高温快速连续发酵。发酵设备由半封闭式发酵棚、有机物料发酵槽、螺旋搅拌机、自动控制系统等 4 部分组成。在发酵槽进料端底部铺设 10 ~

15 m 长的钢板,烘干尾气被引入发酵槽下,以提高发酵物料初始温度。在生物 – 物理 – 化学综合除臭方法中,生物方法:在有机物料发酵菌剂中除了加入“1% 马粪 + 5% 5406 菌剂”外,还添加硫化细菌菌剂,其中马粪主要作用是发酵,5406 菌剂起到除臭作用;物理方法:在发酵物料中加入 10% ~ 15% 风化煤粉,并用抽风机将发酵过程中的臭气抽出;化学方法:在臭气进入烟囱前喷洒亚硫酸氢钠 – 甘油混合液。

1. 2. 3 发酵过程温度、水分、化学、生物等指标变化及调控

(1) 温度变化 有机物料发酵是复杂的好氧微生物分解过程,开始起主导作用的是高温纤维分解菌,在降温脱水阶段起主导作用的微生物为中温型放线菌和真菌。该发酵技术是以搅拌间隔时间控制通气量,在升温阶段耗氧量最高,物料搅拌器每隔 0. 5 h 搅拌一次。发酵物料进入发酵槽后 8 ~ 10 d,料温上升至 50 ℃ ~ 55 ℃;20 ~ 22 h,料温上升至 60 ℃ ~ 65 ℃,最高时可达 70 ℃。高温阶段维持 120 ~ 144 h,随后温度降至 50 ℃ ~ 55 ℃,8 ~ 10 d(从入料开始计算),温度降至 40 ℃ 左右。检测结果,70 ℃ 以上大部分微生物停止活动,呈“休眠”状态,只有芽孢杆菌存活。在高温持续阶段,为防止温度上升至 70 ℃ 以上,适当减少通气量,在该阶段每隔 1 h 搅拌 1 次。在降温脱水阶段,氧气需要量远小于前 2 个阶段,但为了加快水分的蒸发,保持 1 h 搅拌 1 次。

(2) 水分变化 以羊粪、鸡粪、猪粪、秸秆为原料的发酵物料,初始含水量为 55% 左右,升温阶段含水量下降 3% ~ 5%;高温持续阶段大约为 5 d,含水量下降 15% ~ 20%,平均每天下降 3% ~ 4%;降温阶段 2 ~ 3 d,含水量下降 8% ~ 10%,平均每天下降 3% ~ 4%。至发酵末端,含水量达到 25% ~ 30%。水分蒸发数量的变化以通气量或搅拌间隔时间调节。

(3) 化学变化 发酵物料 pH 变化,初始 pH 值为

7.8~8.2,发酵结束后为6.5~7.0。试验采用物理吸附的措施,发酵过程中仍然有氮的损失,达到30%~35%。腐殖化系数可以被看作为发酵腐熟程度的指标,发酵结束后测定有机质含量35%~40%,腐殖质碳含量6.4%~8.8%,换算成腐殖化系数为28%~32%。

(4)生物变化 蛔虫卵死亡率100%,粪大肠杆菌未检出,符合有关卫生学指标的要求^[17]。

1.3 臭气测定方法

气相色谱-质谱仪测定:在烟囱入口处采集气体,用真空泵抽入针筒(100 mL),注入装气容器特氟隆袋进行测定。闻臭法测定:由北京市环保监测站闻臭专家3人组成检测除臭效果。

2 试验结果

2.1 物理-化学方法除臭效果

色谱分析结果表明,恶臭气体的组成为三大类:氨(NH₃),硫化氢(H₂S)和低分子碳化合物。在低分子碳化合物中,又以2-甲基吡嗪、糠醛、二甲基乙二烯、苯腈、N-甲基苯胺、苯并噻唑、苯酚、对-甲酚含量较高。

不同的有机化合物,处置效率是不同的。苯、甲苯、十一烷、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、1,2,3-三甲苯、硫氰酸甲酯、三甲基苯、萘等有机化合物基本无处置效果,有的甚至处置后反而比处置前浓度高,说明单纯的物理-化学方法除臭效果不甚理想。苯乙酮、苯并噻唑处理效率为43.2%~45.4%。糠醛、1H-吡咯、2-甲基-1H-吡咯、苯腈、苯酚、N-甲基苯胺、甲基萘、对-甲酚的处置率较高,在78.8%~100%之间。总之,该综合臭味处理工艺效果比较好,根据北京市环境保护监测中心监测结果,综合除臭效率为64%,达到国家恶臭污染排放标准(GB14554—93),见表2、表3。

2.2 生物-物理-化学方法除臭效果

表4检测结果表明,萘无处理效果,苯乙酮处置率也不高,只有43.5%;苯乙烯、苯酚处置率在70%以上,苯、甲苯、糠醛、苯并噻唑处置率在80%以上,其它臭气成分处置率均在90%以上。在物理-化学方法中对苯类化合物无处置效果,生物方法对这类化合物的处置率较高(73.5%~100%),是5406放线菌的作用,还是硫化细菌的作用,或者是其它微生物的

表 2 物理-化学方法除臭 GC/MC 分析结果
Table 2 The deodorization results of the physical-chemical method (PC) by the GC/MC

序号	保留时间/min	化 合 物	废气进口	废气出口	处置率%
1	2.65	苯	7 497 653	8 567 864	—
2	4.14	甲苯	3 833 934	8 832 900	—
3	5.37	十一烷	193 165	239 356	—
4	5.89	乙苯	594 694	1 041 320	—
5	6.04	对二甲苯	165 494	180 674	—
6	6.17	间二甲苯	454 823	422 965	0.07
7	7.04	邻二甲苯	141 646	236 614	—
8	8.62	苯乙烯	1 038 262	1 356 197	—
9	8.95	1,2,3-三甲苯	186 693	219 892	—
10	9.26	硫氰酸甲酯	224 256	1 130 760	—
11	9.56	2-甲基吡嗪	266 139	<100	100
12	10.17	三甲基苯	105 732	105 732	—
13	13.06	糠醛	472 735	79 736	83.1
14	13.80	二甲基己二烯	141 629	…(<100)	100
15	13.97	1H-吡咯	2 131 609	384 590	82.0
16	14.45	未知峰	312 338	236 668	24.2
17	14.91	2-甲基-1H-吡咯	116 218	8 704	92.5
18	15.35	苯腈	199 111	19 885	90.0
19	16.17	苯乙酮	274 115	154 795	43.6
20	17.30	N-甲基苯胺	122 888	8 149	93.4
21	17.48	萘	193 767	197 567	—
22	19.09	甲基萘	110 792	…(<100)	100
23	20.60	苯并噻唑	230 408	125 868	45.4
24	21.24	苯酚	994 173	211 210	78.8
25	22.28	对-甲酚	500 349	—(<100)	100

表 3 臭味处理效率(单位:无量纲)

Table 3 The efficiency of the controlling odor by PC (No unit)

编号	采 样 位 置	臭 气 浓 度
1	处理前	11 000
2	处理前	6 500
3	处理前	20 000
4	处理后	650
5	处理后	6 500
6	处理后	6 500
除臭效率		64%

表 4 生物-物理-化学方法除臭处理废气 GC/MC 分析结果

Table 4 The deodorization results of biological-physical-chemical method (BPC) by the GC/MC

序号	保留时间/min	化合物	废气进口	废气出口	处置率%
1	2. 65	苯	7 497 653	1 394 560	81. 4
2	4. 14	甲苯	3 833 934	605 761	84. 2
3	5. 37	十一烷	193 165	<100	100
4	5. 89	乙苯	594 694	<100	100
5	6. 04	对二甲苯	165 494	<100	100
6	6. 17	间二甲苯	454 823	<100	100
7	7. 04	邻二甲苯	141 646	<100	100
8	8. 62	苯乙烯	1 038 262	275 140	73. 5
9	8. 95	1, 2, 3-三甲苯	186 693	<100	100
10	9. 29	硫氰酸甲酯	224 256	<100	100
11	9. 56	2-甲基吡嗪	266 139	<100	100
12	10. 17	三甲基苯	105 732	<100	100
13	13. 06	糠醛	472 735	79 736	83. 1
14	18. 80	二甲基己二烯	141 629	<100	100
15	13. 97	1H-吡咯	2 141 609	160 600	92. 5
16	14. 45	未知峰	312 338	31 200	90. 0
17	14. 91	2-甲基-1H-吡咯	116 218	8 704	92. 5
18	15. 35	苯腈	199 111	19 885	90. 0
19	16. 17	苯乙酮	274 115	154 795	43. 5
20	17. 30	N-甲基苯胺	122 888	8 149	93. 4
21	17. 48	萘	193 767	197 567	—
22	19. 09	甲基萘	110 792	<100	100
23	20. 60	苯并噻唑	230 408	25 868	88. 8
24	21. 24	苯酚	994 173	211 210	78. 7
25	22. 28	对-甲酚	500 349	<100	100

表 5 臭味处理效率(单位:无量纲)

Table 5 The efficiency of controlling odor by the method by BPC (No unit)

编号	采样位置	臭气浓度
1	处理前	8 500
2	处理前	7 000
3	处理前	6 500
4	处理后	1 200
5	处理后	600
6	处理后	500
除臭效率		89%

综合作用,需要进一步研究。生物-物理-化学方法综合除臭效率为 89%,除臭效果优于物理-化学方法(64%),在本研究的除臭试验中效果较佳,见表 5。国内外对畜禽场臭气成份测定方法普遍采用闻臭法,这种方法仅是定性分析。本研究采用闻臭和定量相结合的分析方法,是臭气成分分析的尝试,但由于臭气成分复杂,能搜集到的气体标样有限,有些臭气成分尚无法确定。

3 小结

畜禽粪尿在发酵过程中,散发出臭气成分各异,例如猪粪以散发低级脂肪酸臭气物质为主^[7~9];鸡粪中的 NH₃ 和 CH₃SSCH₃ 的含量特别高^[7~10],羊粪散发出的臭气成分与猪粪、鸡粪相比,成份分种类少、含量低。不同场合和不同养殖方式下,以及不同发酵条件下,这些臭气成分存在的状态、含量的高低也不尽相同。当前,用于畜禽粪便无害化处理的除臭技术很多,但单一使用物理、化学或生物的方法都不能解决问

题, 达不到理想的除臭效果。发展投资少、成本低、技术简便、易于推广的综合除臭技术, 更加适合我国大、中型集约化畜禽养殖场固体粪污治理。

参考文献:

- [1] 魏 辉, 罗永华, 郭 俊, 等. 利用畜禽粪便生产生物有机复合肥的发酵工艺研究[J]. 生物技术, 1999, 9(5): 30 - 34.
- [2] 李庆康, 吴 雷, 刘海禽, 等. 我国集约化畜禽养殖场粪便处理利用现状及展望[J]. 农业环境保护, 2000, 19(4): 251 - 254.
- [3] 李淑芹, 胡玖坤. 畜禽粪便污染及治理技术[J]. 可再生能源, 2003, 107(1): 21 - 23.
- [4] 常志州, 朱万宝, 叶小梅, 等. 畜禽粪便除臭及生物干燥技术研究进展[J]. 农村生态环境, 2000, 16(1): 41 - 43, 52.
- [5] 王 岩, 霍晓婷, 杨志丹, 等. 畜禽粪便堆肥化过程中的生物除臭及展望[J]. 河南农业大学学报, 2002, 36(4): 374 - 379.
- [6] 臭气对策研究协会. 臭气对策年鉴[M]. 东京: 东京出版社, 1996.
- [7] 安永义, 王新谋. 牧场臭气的成分与特点[J]. 家畜生态, 1995, (3): 39 - 44.
- [8] 日本中央畜产会. 畜产养殖场的臭气产生与防止对策[M]. 东京: 丸井工文社, 1990.
- [9] 傅政敏. 养猪场除臭气方法之探讨[J]. 畜牧半月刊, 1992, (3): 20 - 24.
- [10] 蒲德伦, 刘开容. 蛋鸡舍臭气浓度影响因素的灰色关联分析[J]. 家畜生态, 1997, (3): 31 - 34.
- [11] 汪植三, 李其谦. 畜禽粪便污水及废气净化的研究[J]. 农业工程学报, 1995, (4): 90 - 95.
- [12] 黑田和孝. 家畜粪尿处理中臭气处理对策[A]. 日本中央畜产会. 家畜粪尿处理、利用手册[C]. 东京: 日本农林弘济服务株式会社, 1998.
- [13] 王 岩, 王文亮, 霍晓婷. 家畜粪尿的堆肥化处理技术研究[J]. 河南农业大学学报, 2002, 36(3): 284 - 287.
- [14] 岳根华. 畜禽排泄物气味控制及研究进展[J]. 家畜生态, 1992, (2): 45 - 47.
- [15] 道宗直昭. 除臭方法、技术及设备装置[A]. 日本中央畜产会. 家畜粪尿处理、利用手册[C]. 东京: 日本农林弘济服务株式会社, 1998.
- [16] 石黑辰吉. 最新防脱臭技术集成[M]. 东京: 新科学技术出版局, 1997.
- [17] 赵京音, 姚 政, 等. 不同积制方式对有机肥无害化的影响[J]. 上海农业学报, 1997, 13(3): 41 - 44.