

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.S0.037

# 沼液贮存中甲烷和氨气排放规律实验\*

黄丹丹<sup>1</sup> 罗皓杰<sup>2</sup> 应洪仓<sup>2</sup> 汪开英<sup>1</sup>

(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310058; 2. 浙江省环境监测中心, 杭州 310012)

**【摘要】** 对猪场沼液贮存中的  $\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3$  排放规律进行研究, 使用多点气体采样系统(GSS)对沼液贮存箱中排放的  $\text{CH}_4$  进行采样并输送到 TEI55i 型甲烷分析仪进行检测, 使用大气采样仪和分光光度计对  $\text{NH}_3$  进行间隔采样并分析, 同时检测沼液 pH 值变化。实验结果表明  $\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3$  排放主要集中在贮存前期, 其中  $\text{CH}_4$  浓度在贮存的前 12 天不断增加并达到峰值, 随后呈下降趋势, 至第 32 天  $\text{CH}_4$  的排放量只有  $1.44 \text{ mg/m}^3$ ; 而  $\text{NH}_3$  浓度在贮存前期急剧增加, 在后期排放量减少并趋于稳定, 至第 40 天后  $\text{NH}_3$  质量浓度降至  $3 \text{ mg/m}^3$  以下。因此对实验中所用猪场发酵后的沼液贮存中的  $\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3$  的有效减排措施分别主要针对贮存的前 30 天和 40 天为宜。

**关键词:** 沼液 甲烷 氨气 排放规律

**中图分类号:** X713; X506 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2012)S0-0190-04

## Methane and Ammonia Emissions Patterns during Digested Slurry Storage

Huang Dandan<sup>1</sup> Luo Haojie<sup>2</sup> Ying Hongcang<sup>2</sup> Wang Kaiying<sup>1</sup>

(1. School of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

2. Zhejiang Environmental Monitoring Center, Hangzhou 310012, China)

### Abstract

Measurements of gas emissions ( $\text{CH}_4$  and  $\text{NH}_3$ ) during pig digested slurry storage were carried out by using a dynamic chamber system. Gas emission patterns were obtained. Methane was continuously sampled with gas sampling system (GSS) and analyzed with gas analyzer TEI55i. Ammonia was collected with atmospheric sampling instrument and analyzed with chemical analysis at intervals. The result showed methane and ammonia concentration were both higher at the early days of the storage period. The methane concentration increased in the first 12 d, then began to reduce to only  $1.44 \text{ mg/m}^3$  on the 32th day. The ammonia concentration increased sharply in the first 12 d, but was not evident in the last two weeks, and reduced to less than  $3 \text{ mg/m}^3$  after the 40th day. Abatement of methane and ammonia emissions should be effective if mitigation options were implemented in the first 30 days and 40 days of digested slurry storage.

**Key words** Digested slurry, Methane, Ammonia, Emissions patterns

### 引言

畜牧业是农业活动温室气体和氨气( $\text{NH}_3$ )的主要排放源之一,大量的畜禽粪污在处理过程中会产生数量巨大的温室气体和  $\text{NH}_3$ , 温室气体导致全球气候变暖, 而  $\text{NH}_3$  不仅是恶臭气体的主要成分, 污

染环境危害人畜健康, 且降低肥效。在当前倡导温室气体减排及环境污染严重的全球大背景下, 将畜禽废弃物进行有效化、资源化利用而同时尽可能降低处理过程中的温室气体和  $\text{NH}_3$  排放成为当前国际上关注的热点问题。

目前对于畜禽粪污的处理方式主要有堆肥、液

收稿日期: 2012-06-30 修回日期: 2012-07-16

\* 国家自然科学基金资助项目(30571357)和浙江省科技厅重大科技专项资助项目(2009C14018)

作者简介: 黄丹丹, 硕士生, 主要从事农业空气质量监测与控制研究, E-mail: happydandan23@163.com

通讯作者: 汪开英, 副教授, 主要从事农业空气质量监测与控制研究, E-mail: zjuwky@zju.edu.cn

态粪便贮存和厌氧发酵产生沼气。厌氧发酵技术处理畜禽粪便,在厌氧发酵、沼液贮存及农田施用过程中与无处理畜禽粪便相比均体现出高的温室气体减排潜力<sup>[1]</sup>。但目前对沼液贮存中的温室气体和 $\text{NH}_3$ 排放研究鲜有报道。畜禽粪污贮存过程中的 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 等气体的产生与挥发受各种环境因素(包括温度、pH值、风速、粪污处理类型及覆盖物等)的综合作用<sup>[2-5]</sup>,很多科学家都将pH值<sup>[6-7]</sup>、覆盖物<sup>[8-10]</sup>、添加剂等<sup>[11-13]</sup>作为重要影响因素来研究其对粪污贮存过程中气体排放的影响,并提出各种减排方法。但由于沼液与普通畜禽粪污的成分仍有不同,相同条件下气体的排放规律和减排效果无法参考。因此,沼液贮存过程中的温室气体排放特征及规律仍需开展更多研究进行分析获取,在此基础上更为经济、有效的减排方法与技术亟待进一步探索。

本文对沼液贮存中的 $\text{CH}_4$ 和 $\text{NH}_3$ 排放规律进行初探,以为后续沼液的温室气体 $\text{CH}_4$ 和 $\text{NH}_3$ 减排、保氮技术研究提供理论依据。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料

实验所用材料由浙江省上虞市某生态养殖猪场提供。该猪场年处理粪污6万t,年产沼气6.13万 $\text{m}^3$ ,产生的沼液用于灌溉周边竹林果园66.67 $\text{hm}^2$ 。于沼气罐充分发酵产气后排出沼液时取出足够沼液作为研究对象并立即送往实验室进行贮存。

### 1.2 实验方法和装置

实验在农业部农业环境与智能装备重点实验室内进行,实验室的环境温度由空控制在22~26 $^{\circ}\text{C}$ 范围内。

实验设计了一种由内外2个PVC塑料桶组成

的沼液贮存箱结构,以模拟沼液在外界自然条件下的贮存情况,如图1所示。内、外两桶的体积分别为100 L和150 L,内桶置于外桶中用于贮存沼液,外桶加盖密封后即形成动态采样箱结构。在外桶侧边的底端附近、顶端附近分别设置进气口和出气口,分别用于输入新鲜空气和对沼液贮存箱内气体采样分析;另在外桶密封盖上设置2个开孔,其中一个开孔作为排气口用于将箱内多余气体排出室外,防止箱内气体累积;另一个用于放置温度探头、pH计探头及 $\text{NH}_3$ 采样,不进行pH值测量和 $\text{NH}_3$ 采样时保持密封。

如图2所示,实验中空压机输出端的气体流量先通过气流调节阀进行控制,再通过针阀和流量计将采样箱进气口的输入气体流量进行调节,保证整个实验过程中的输入气体流量在7.2~8.2 L/min之间,以满足多点采样系统和气体分析仪对采样气体流量的需求,及维持沼液贮存箱内气流的稳定。

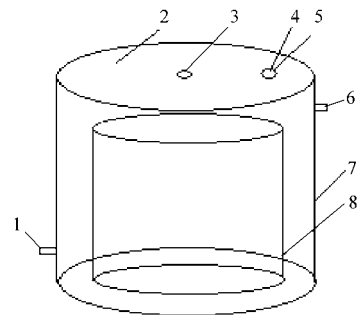


图1 沼液贮存箱结构示意图

Fig. 1 Structure of digested slurry storage chamber

1. 进气口 2. 密封盖 3.  $\text{CH}_4$  采样口 4. pH 计探测口 5.  $\text{NH}_3$  采样口 6. 排废气口 7. 外桶 8. 内桶

共设立3组平行的沼液贮存气体排放实验,每组贮存箱的沼液初始贮存体积均为75 L,初始条件完全相同,采样与分析方法完全相同,实验周期共为46 d。

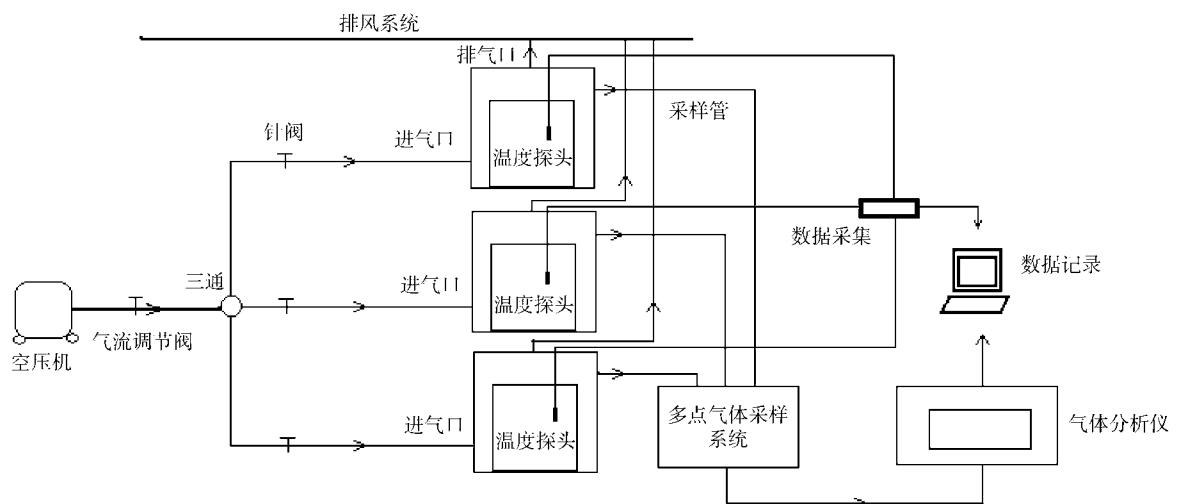


图2 气体采样与分析系统

Fig. 2 Gas sampling and analyzing system

### 1.3 采样与分析方法

#### 1.3.1 气体采样与分析

CH<sub>4</sub> 采样与分析采用自行研制的多点气体采样系统(GSS)实现对沼液贮存箱和环境中的 CH<sub>4</sub> 的连续采样,并输送到 TEI55i 型甲烷分析仪对气体中的 CH<sub>4</sub> 浓度进行连续检测。NH<sub>3</sub> 的采样在前期每隔 2 天由大气采样仪(崂应 2020 型,青岛崂山)以 1 L/min 的流量采样 10 min,并使用纳氏试剂比色法(HJ 533—2009)分析,在后期不定期采样一次。

#### 1.3.2 沼液理化指标采样与分析

在实验开始和结束时分别对贮存沼液采样进行理化指标的分析,包括总氮(TN)含量、总磷(TP)含量、氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)含量、总固体(TS)含量、挥发性固体(VS)含量和灰分(Ash)含量。TN 含量采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定(GB 11894—89);TP 含量采用钼酸铵分光光度法测定(GB/T

11893—89);NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量使用分光光度计(T6 新世纪,普析通用)进行测定;TS、VS 和 Ash 含量使用干燥箱、马弗炉和万分之一天平进行恒质量法测定;COD 采用重铬酸钾盐法(5B-1 型,连华科技)进行测定。pH 值使用 pH 探头(PB-10, PB-21, 赛多利斯科学仪器)间隔测定,并与 NH<sub>3</sub> 的采样同步进行。实验数据通过 Excel 软件进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 沼液理化指标变化

沼液贮存前后的成分变化如表 1 所示,可看出沼液贮存后各理化指标均有所下降。其中沼液中有有机氮在微生物作用下分解产生 NH<sub>3</sub> 和氮氧化物,损失了一部分氮,导致 TN 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的质量浓度分别下降了 32% 和 29%。而沼液中微生物降解和一些有机物的自身分解则是 COD 降低的主要原因。

表 1 沼液贮存前后理化指标  
Tab.1 Properties of digested slurry

时间	理化指标							
	沼液贮存 体积/L	TN 质量浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 质量 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	TP 质量浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	COD/mg·L <sup>-1</sup>	TS 质量 分数/%	VS 质量 分数/%	Ash 质量 分数/%
第 1 天	75.0	697.45	563.74	62.85	945.3			0.095 5
第 46 天	74.5	477.00	397.98	22.83	464.7	0.164	0.069	0.095 2

从表 1 看出,沼液在贮存 46 d 后的理化指标包括 COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 质量浓度和 TP 质量浓度均超过 GB 18596—2001《畜禽养殖业污染物排放标准》<sup>[14]</sup> 中集约化畜禽养殖业水污染物最高允许日平均排放浓度,也没有达到 GB 5084—2005《农田灌溉水质标准》<sup>[15]</sup> 中的水质要求,因此沼液需经长时间贮存达标后方可还田,或经一定处理后才能作为液态肥施用。

### 2.2 沼液贮存中 pH 值的变化

沼液中 pH 值的变化受水体中酸碱离子浓度的影响。在 Ni<sup>[16]</sup> 等的研究中测量了畜禽粪便不同深度的 pH 值,考虑到沼液不同贮存高度的 pH 值也将存在梯度问题,本实验中 pH 计探头置于沼液贮存高度的中间附近。从图 3 中可以看出,沼液贮存第 1 天的 pH 值为 7.18,其原因是沼液中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 较高而导致水体偏碱性。前 12 天沼液的 pH 值基本稳定在 7.2 ~ 7.3 之间,随后缓慢上升,并在贮存 35 d 后变化较小趋于稳定。在贮存结束时的第 46 天达到 7.89。而这一结果也与 Clemens 等对牛粪发酵后的沼液贮存中的 CH<sub>4</sub> 排放研究结果一致<sup>[1]</sup>。

### 2.3 沼液贮存中的 CH<sub>4</sub> 日平均排放浓度变化

从图 4 中可以看出,沼液贮存中 CH<sub>4</sub> 质量浓度于实验开始的前 12 天一直在不断增加,在第 11 天

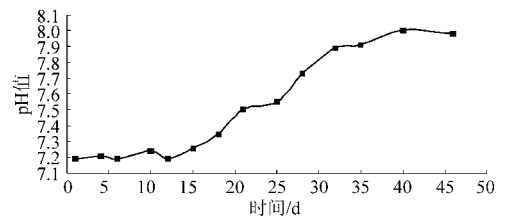


图 3 沼液贮存中的 pH 值变化曲线

Fig.3 pH value of digested slurry during storage

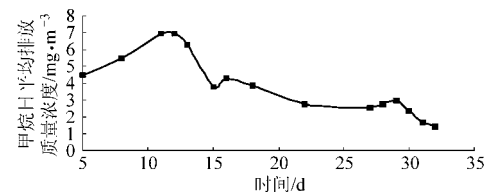


图 4 沼液贮存中的 CH<sub>4</sub> 日平均排放质量浓度变化曲线

Fig.4 Daily mean CH<sub>4</sub> concentration of digested slurry during storage

至 12 天呈缓慢增加趋势,并在第 12 天浓度最高,达到 6.95 mg/m<sup>3</sup> 左右。第 12 天至第 15 天迅速下降,在贮存后期存在波动,缓慢降低并趋于稳定。至第 32 天 CH<sub>4</sub> 质量浓度降低至 1.44 mg/m<sup>3</sup>。这与 Dinuccio 等关于猪粪贮存中的气体排放研究结果中 CH<sub>4</sub> 质量浓度在贮存至 30 天的变化趋势接近<sup>[8]</sup>。另外,实验中发现沼液贮存箱的输入气体流量和密

封性也是影响气体采样分析结果的因素。

## 2.4 沼液贮存中的 $\text{NH}_3$ 日平均排放质量浓度变化

在整个沼液贮存过程中,可从图5看出  $\text{NH}_3$  质量浓度在刚开始贮存的12 d内以很快速度上升并达到  $22.97 \text{ mg/m}^3$  左右,至第12天到第15天增长变的缓慢,随后又呈上升趋势并在第18天增至峰值  $28.48 \text{ g/m}^3$ ,之后的一个星期  $\text{NH}_3$  浓度迅速降低至  $10 \text{ mg/m}^3$  以下。从第40天至第46天测得的数据可看出  $\text{NH}_3$  质量浓度在贮存后期排放较低(小于

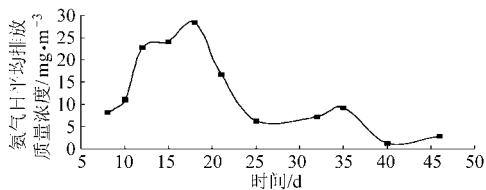


图5 沼液贮存中的  $\text{NH}_3$  日平均排放质量浓度变化曲线

Fig. 5 Daily mean  $\text{NH}_3$  concentration of digested slurry during storage

$3 \text{ mg/m}^3$ )并趋于稳定。这一结果也与 Dinuccio<sup>[8]</sup>等研究中  $\text{NH}_3$  质量浓度在贮存的前10天显著上升,随之下降并在小范围内波动的结论相类似。

## 3 结论

(1)沼液 pH 值在贮存的前12天基本在7.2~7.3范围内波动,其后随贮存时间不断增大,并在贮存至35天后变化较小趋于稳定。

(2)  $\text{CH}_4$  与  $\text{NH}_3$  排放主要集中在沼液贮存前期,二者在贮存前12天排放迅速增加,在贮存后期下降并趋于稳定。至第32天  $\text{CH}_4$  排放质量浓度只有  $1.44 \text{ mg/m}^3$ ,而  $\text{NH}_3$  在此后排放的质量浓度均小于  $10 \text{ mg/m}^3$ ,至第40天后降至  $3 \text{ mg/m}^3$  以下。因此对本实验所用猪场发酵后的沼液贮存中的  $\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3$  的减排关键时间分别在贮存的前30天和40天左右。

(3)不同气候条件(如温度、风速等)对沼液贮存中的  $\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3$  排放影响需要进一步探索。

## 参 考 文 献

- Joachim Clemens, Manfred Trimborn, Peter weiland, et al. Mitigation of greenhouse gas emissions by anaerobic digestion of cattle slurry [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2006, 112(2~3): 171~177.
- Kazutaka Umetsu, Yoshiaki Kimura, Junichi Takahashi, et al. Methane emission from stored dairy manure slurry and slurry after digestion by methane digester [J]. Animal Science Journal, 2005, 76: 73~79.
- 李娜. 猪场贮存污水温室气体排放研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2008.
- Seren O P, Amon B, Andreas Gatterger. Methane oxidation in slurry storage surface crusts [J]. Journal of Environment Quality, 2005, 34: 455~461.
- Sommer S G, Peter S O, Sogaard H T. Greenhouse gas emission from stored livestock slurry [J]. Journal of Environment Quality, 2000, 29: 744~751.
- Werner Berg, Reiner Brunsch, Imre Pazsiczki. Greenhouse gas emissions from covered slurry compared with uncovered during storage [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2006, 112(2~3): 129~134.
- Saqib Mukhtar, Amir M Samani Majd, Borhan M S, et al. An investigation of ammonia extraction from liquid manure using a gas-permeable membrane [C]. 2011 ASABE Annual Heating, ASABE Paper 1111178, Kentucky, 2011.
- Dinuccio E, Berg W, Balsari P. Gases emissions from the storage of untreated slurries and the obtained after mechanical separation [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(10): 2448~2459.
- Amon V, Kryvoruchko G, Moitzi T, et al. Greenhouse gas and ammonia emission abatement by slurry treatment [J]. International Congress Series, 2006, 1293: 295~298.
- Hansen M N, Sommer S G, Henriksen K. Methane emissions from livestock manure-effects of storage conditions and climate [M]//Søren P, Jørgen O. DIAS report. Danish Institute of Agricultural Sciences, 2002: 45~53.
- Amon Barbara, Kryvoruchko Vitaly, Amon Thomas, et al. Ammonia, methane and nitrous oxide emissions during storage of cattle and pig slurry and influence of slurry additive, effective micro-organisms (EM) [R]. Vienna: Central Institute of Meteorology and Geodynamics, 2004.
- Martinez J, Guiziu F, Peu P, et al. Influence of treatment techniques for pig slurry on methane emissions during subsequent storage [J]. Biosystems Engineering, 2003, 85(3): 347~354.
- Sakamoto N, Tani M, Umetsu K. Effect of novel covering digested dairy slurry store on ammonia and methane emissions during subsequent storage [J]. International Congress Series, 2006, 1293: 319~322.
- GB/T 18596—2001 畜禽养殖业污染物排放标准[S]. 2001.
- GB/T 5084—2005 农田灌溉水质标准[S]. 2005.
- Ni J Q, Heber A J, Sutton A L, et al. Mechanisms of gas releases from swine wastes [J]. Transactions of the ASABE, 2009, 52(6): 2013~2025.