

改性膨胀蛭石覆盖对沼液贮存氨气和温室气体排放影响

王悦, 刘婧怡, 张佳男, 郭赫, 朱志平, 李新荣, 邹国元

引用本文:

王悦, 刘婧怡, 张佳男, 等. 改性膨胀蛭石覆盖对沼液贮存氨气和温室气体排放影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 902–912.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1073>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同改良剂对旱地苹果园温室气体排放的影响

李钊, 刘帅, 丁艳宏, 孙文浩, 高晓东, 赵西宁

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 227–236 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0846>

生物基包膜抑制型尿素对土壤温室气体排放及小青菜产量的影响

刘楚桐, 陈松岭, 邹洪涛, 叶旭红, 陈春羽, 雷洋, 张玉龙

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 677–684 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0658>

稻鸭共作中 CH_4 和 N_2O 排放规律及影响因素

温婷, 赵本良, 章家恩

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1442–1450 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1389>

稻麦轮作下秸秆不同利用方式还田对稻田甲烷排放的影响

张熙栋, 严玲, 周伟, 吴秋玲, 杨波, 马煜春

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 685–692 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1003>

不同水稻品种甲烷排放与土壤酶的关系

周文涛, 戈家敏, 王勃然, 龙攀, 徐莹, 傅志强

农业环境科学学报. 2020, 39(11): 2675–2682 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0517>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王悦, 刘婧怡, 张佳男, 等. 改性膨胀蛭石覆盖对沼液贮存氨气和温室气体排放影响[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4): 902–912.

WANG Yue, LIU Jing-yi, ZHANG Jia-nan, et al. Ammonia and greenhouse gas mitigation from biogas slurry storage using a modified expanded vermiculite cover[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(4): 902–912.



开放科学 OSID

改性膨胀蛭石覆盖对沼液贮存氨气和温室气体排放影响

王悦¹, 刘婧怡², 张佳男¹, 郭赫², 朱志平³, 李新荣¹, 邹国元^{1*}

(1.北京市农林科学院植物营养与资源研究所, 北京 100097; 2.北京城市学院城市建设学部, 北京 101399; 3.中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

摘 要: 畜禽养殖污水贮存是重要的氨气(NH₃)和温室气体(GHG)排放源, 本文以奶牛场沼液贮存气体排放为研究对象, 探索采用不同酸性盐溶液改性膨胀蛭石后再覆盖对气体减排效果的影响。研究比较了硫酸铜改性蛭石(CuSO₄-VM)、氯化锌改性蛭石(ZnCl₂-VM)、未改性蛭石(UN-VM), 以及不加覆盖(CK) 4种条件下奶牛场沼液贮存 32 d 过程中 NH₃、甲烷(CH₄)、二氧化碳(CO₂)和氧化亚氮(N₂O)排放情况, 分析了不同改性处理蛭石覆盖对各气体排放的影响及其原因。研究发现, 改性处理后可使蛭石覆盖对 NH₃ 和 CH₄ 的减排效果增强, ZnCl₂-VM、CuSO₄-VM 和 UN-VM 对 NH₃ 减排效果分别为 90%、81% 和 34%; 对 CH₄ 减排效果分别为 58%、21% 和 14%; 对于 CO₂ 的减排效果分别为 -8%、2% 和 20%。蛭石改性后呈酸性, 其覆盖后对污水的酸化是 NH₃ 减排效果提高的关键因素; 而蛭石改性后产生的对污水有机物的絮凝作用以及形成的良好覆盖是促使 CH₄ 减排效果提高的主要原因。但是酸性的提高会降低改性蛭石覆盖对 CO₂ 的减排效果。研究中较低的温度条件造成 N₂O 排放较低, 不能判断改性对 N₂O 排放的影响。研究表明, 改性膨胀蛭石覆盖可能是一种有效的污水贮存 NH₃ 和 CH₄ 的减排方法。

关键词: 氨气; 温室气体; 减排; 改性膨胀蛭石; 覆盖

中图分类号: X71 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2021)04-0902-11 doi:10.11654/jaes.2020-1073

Ammonia and greenhouse gas mitigation from biogas slurry storage using a modified expanded vermiculite cover

WANG Yue¹, LIU Jing-yi², ZHANG Jia-nan¹, GUO He², ZHU Zhi-ping³, LI Xin-rong¹, ZOU Guo-yuan^{1*}

(1. Institute of Plant Nutrition and Resources, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 2. Urban Construction School, Beijing City University, Beijing 101399, China; 3. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Animal slurry storage is an important source of ammonia(NH₃) and greenhouse gas emissions. This study aimed to explore the effects of modified vermiculite covers on gas mitigation from dairy slurry storage. Four treatments of dairy biogas slurry storage were set in this study, including two treatments using expanded vermiculite modified with acid-metal solutions, namely copper sulfate-modified vermiculite (CuSO₄-VM) and zinc chloride-modified vermiculite (ZnCl₂-VM), and an unmodified vermiculite cover (UN-VM) and the control with no cover(CK). The emission concentrations of NH₃, methane(CH₄), nitrous oxide(N₂O), and carbon dioxide(CO₂) from 32 d of slurry storage were measured continuously. The mitigation effects (MEs) for each specific gas under different cover treatments were compared, and the reasons were analyzed. The results showed that the modification of vermiculite enhanced the MEs on NH₃ and CH₄.

收稿日期: 2020-09-15 录用日期: 2020-12-07

作者简介: 王悦(1989—), 女, 浙江丽水人, 博士, 副研究员, 主要从事畜牧环境工程研究。E-mail: yuewang2008@126.com

*通信作者: 邹国元 E-mail: gyzhou@163.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0213303); 北京市农林科学院创新能力建设专项项目(KJCX20200433); 北京城市学院 2019 年度实培计划项目; 北京市新世纪百万人才工程(2019A08); 中国农业科学院国际农业科学计划(CAAS-ZDRW202110)

Project supported: The National Key R&D Program of China(2018YFC0213303); The Innovation Plan of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences(KJCX20200433); The 2019 Annual Graduation Practice Training Program of Beijing City University; The New Century Talents Project of Beijing(2019A08); International Science & Technology Innovation Program of Chinese Academy of Agricultural Sciences(CAAS-ZDRW202110)

ZnCl₂-VM, CuSO₄-VM, and UN-VM reduced the NH₃ emissions by 90%, 81%, and 34%, respectively; the corresponding MEs on CH₄ were 58%, 21%, and 14%, and those on CO₂ were -8%, 2%, and 20%. The modified vermiculite became acidic, which resulted in a slurry acidification effect when applied to the slurry surface, thereby contributing to the high ME on NH₃. The flocculation of the organic matter in the slurry owing the added modified vermiculite and the good coverage formed on the slurry surface led to the increased reduction in CH₄ emissions. However, the increase in acidity after the modification reduced the ME on CO₂, and the CO₂ emissions in ZnCl₂-VM increased. The low temperature conditions in the study resulted in little N₂O emissions during the storage period; therefore, the effect of modification on N₂O emissions could not be judged in this study. In summary, the covering of slurry using modified vermiculite may be an effective NH₃ and CH₄ mitigation method.

Keywords: ammonia; greenhouse gas; mitigation; modified expanded vermiculite; cover

畜禽污水的贮存是重要的氨气(NH₃)和温室气体(GHG)排放源^[1]。在污水常规贮存中,25%~35%的N会以NH₃-N的形式损失掉^[2]。NH₃大量排放后,会通过大气化学反应生成硝酸铵、硫酸铵等成为大气气溶胶细粒子PM_{2.5}的重要组成部分,对灰霾的形成有重要影响^[3]。除NH₃以外,污水贮存中有机质分解排放的二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)和氧化亚氮(N₂O)是重要的GHG。气体排放一方面造成污水农田利用中肥效的下降,同时也造成了环境的污染。因此,对养殖污水贮存中NH₃和GHG进行减排具有重要意义。

当前污水贮存过程气体减排措施主要包括覆盖和酸化。采用人工覆盖塑料膜、秸秆等方法可以减少粪污贮存过程中69%~85%的NH₃排放^[1]。但是覆盖技术存在难以回收的问题,此外秸秆等生物材料长久使用后会沉入水中,并进一步作为C源增加污水的CH₄排放^[4]。同时覆盖层上厌氧好氧兼性微环境的形成利于硝化反硝化细菌活性,导致N₂O排放升高^[2]。在污水贮存过程中加酸可以使NH₃排放降低70%以上^[5-6],同时污水pH降低可抑制产甲烷菌活性,导致CH₄排放量降低^[7-9]。当前普遍采用的酸化剂为硫酸^[10-12]。Petersen等^[8]报道了采用浓硫酸酸化猪场污水至pH为5.5,不仅能使NH₃排放量降低84%,同时能使CH₄排放量降低90%。硫酸酸化相较于其他酸成本较低,但是在国内由于硫酸的安全性问题使其推广应用受到限制^[13],且直接加入硫酸可能会增加污水的H₂S排放^[9]。此外,也有部分研究探索了采用盐酸、乳酸、硫酸钾、硫酸铝的酸化NH₃减排效果^[15,7,14],但是使用成本一般都超过硫酸。因而需要探索一种较为安全、经济的酸化技术。

膨胀蛭石密度较低,可以悬浮于水面上形成覆盖层而减少气体排放^[15]。同时蛭石具有较大的比表面积,吸附性能较强,因而部分研究将蛭石应用于吸附

废水中的氨氮^[16]。对蛭石进行酸改性处理可以增加蛭石的比表面积、加快蛭石的阳离子交换速度,提高蛭石对染料、重金属离子等的吸附能力^[17-20]。此外酸改性后蛭石表面会呈现一定的酸性^[21],可以进一步增加蛭石对NH₃排放的抑制。在盐改性方面,研究认为采用金属氯化物改性蛭石可以在蛭石表面形成络合物,因而可以增加NH₃的吸收^[19-20,22],当前这一技术主要应用于工业中的氨吸附式制冷技术^[23]。

基于此,本研究推测若采用改性蛭石覆盖污水,一方面可以通过覆盖减少气体排放,同时改性之后蛭石吸附能力的提高可以进一步提高气体减排效果。考虑到酸改性蛭石在生产过程中可能存在的安全性问题,本研究拟采用两种典型的酸性金属盐溶液对蛭石进行改性,探索不同改性方法对蛭石覆盖污水后NH₃、CH₄、CO₂和N₂O排放的影响,实现污水贮存过程气体的高效减排。

1 材料与方法

1.1 沼液

试验中所用的沼液取自北京市密云区某奶牛场,该牛场采用水冲粪的方式进行牛舍粪便管理,冲出的粪污总固体(TS)含量为8%~10%,直接进入全混合厌氧反应器(Continuous stirred tank reactor, CSTR)进行发酵。该CSTR反应器有效池容为6 000 m³,采取中温发酵,水力停留时间(HRT)为20~30 d。试验中所取沼液为该沼气工程的新鲜出水,在2 h内被运送到试验基地开展试验。

1.2 改性蛭石的制备

试验中所用的膨胀蛭石产自河北灵寿县,成分为SiO₂ 46%、Al₂O₃ 15.6%、Fe₂O₃ 15.6%、MgO 10.0%、CaO 2.7%、K₂O 5.3%、TiO₂ 3.9%和Na₂O 0.6%。所用膨胀蛭石直径为1~2 mm,密度为240 kg·m⁻³。设置2种浸渍材料,硫酸铜和氯化锌分别配制为质量浓度为

15%的溶液,在15%的浓度下,这2种盐溶液pH分别为3.60和5.50。改性过程中按照每600 mL溶液中放入160 g蛭石的比例进行配比,搅拌器进行搅拌和浸泡4 h,将材料过滤后用105 ℃烘干完成改性。改性后两种蛭石pH相较未改性蛭石pH降低;同时由于改性蛭石吸附了部分溶质,密度上升(表1)。

1.3 气体减排试验

试验中设置4个试验组,分别为硫酸铜改性蛭石覆盖组(CuSO₄-VM)、氯化锌改性蛭石覆盖组(ZnCl₂-VM)、未改性蛭石覆盖组(UN-VM)、对照组(不加覆盖组,CK),每个试验组设置3个重复。试验过程中所使用的贮存盒长、宽、高分别为0.24、0.15、0.14 m,实际容积为5 L。在试验中,将新鲜沼液量取2.5 L于每一贮存盒内。在CuSO₄-VM、ZnCl₂-VM和UN-VM组

上分别均匀铺洒相应的覆盖材料,保证覆盖厚度均为2 cm。CK为污水的直接贮存,共计12个贮存盒。

试验中采用动态箱法对污水表面的气体排放进行监测^[2,24]。采用空气真空泵进行供气,空气通过玻璃转子流量计平均分配到各个贮存盒中,设置进入贮存盒的气体流量值为1 L·min⁻¹(图1)。进气口高度保持在距离污水表面上5 cm,进气将带出污水表面挥发的各种气体从出气口排出。出气口通过特氟龙管路连接到多通道采样仪(Innova 1409,丹麦LumaSense公司)和红外光声谱气体监测仪(INNOVA 1412i型,丹麦LumaSense公司),实时监测污水存储过程中NH₃、CO₂、CH₄和N₂O的浓度。对每个处理标准一致的供气量设置可保证监测浓度的可比性。试验时间为2018年12月3日至2019年1月3日,存储时

表1 不同改性蛭石pH、密度、比表面积、总孔隙体积、平均孔径变化

Table 1 Changes of pH, density, specific surface area, total pore volume and average pore size for expanded vermiculite under different modifications

类别 Items	未改性蛭石 UN-VM	CuSO ₄ 改性蛭石 CuSO ₄ -VM	ZnCl ₂ 改性蛭石 ZnCl ₂ -VM
pH值 pH value	6.88	3.90	6.19
密度 Density/(kg·m ⁻³)	240	390	290
比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	3.99	4.83	3.09
总孔隙体积 Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.026	0.033	0.023
平均孔径 Average pore size/nm	3.830	3.825	1.424

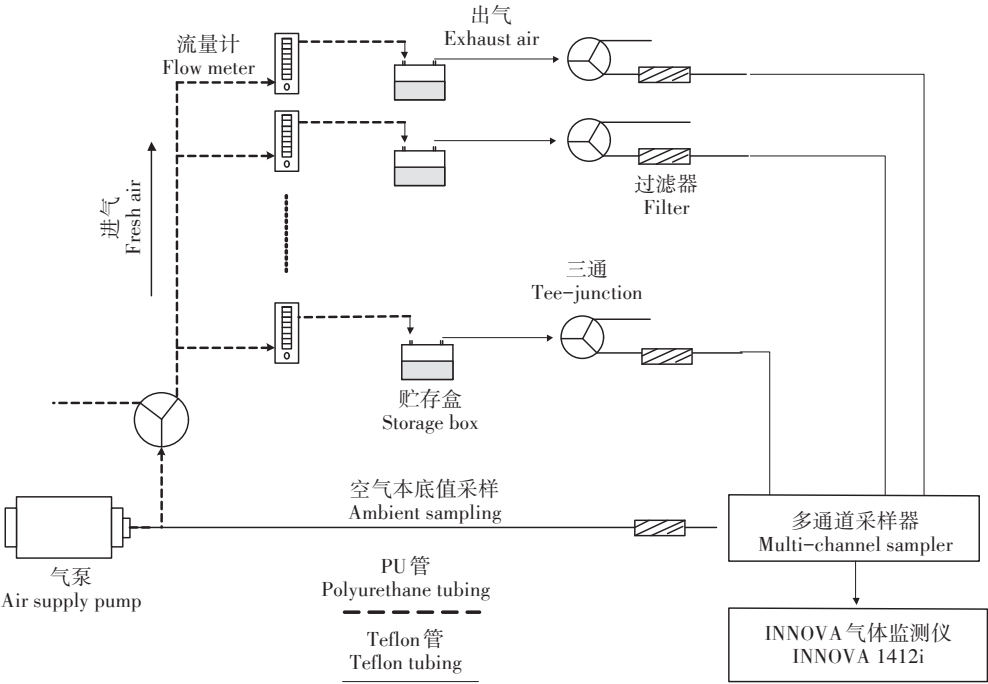


图1 气体测试系统

Figure 1 Gas monitoring system

间32 d。

1.4 样品采集与分析

1.4.1 气体样品采集与分析

使用多通道采样仪每10 min依次自动采集1~12号贮存盒和室外空气本底值的气样(每隔2 min一次,采集5次),采样后用多功能气体测定仪同步测定 NH_3 、 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 4种气体的浓度。为避免管路过长或者仪器内管路冲洗等造成的气体监测浓度误差,在计量过程中,只取第5次的监测浓度数据进行核算。INNOVA气体分析仪在使用前采用 NH_3 、 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 标准气体(中国计量科学研究院购买)进行标定,确保数据准确性。气体监测为24 h连续运行,实现对各个贮存盒内污水排放的各目标气体的循环在线监测,每个贮存盒平均每日可以获得11~12组气体浓度数据。

1.4.2 液体样品采集与分析

试验开始前采集初始阶段的新鲜沼液样品,试验结束后小心去除各贮存盒污水表面覆盖物后,分别对各贮存盒内的污水进行混匀采样。各水样分析其pH值、化学需氧量(COD)、总氨氮(TAN)、总氮(TN)、总固体含量(TS)、挥发性固体含量(VS)。在试验第1、4、8、12、17、23、32 d采用便携式pH计(LAQUAtwin-pH-22,日本HORIBA公司)测定贮存盒内污水pH值;同时在尽量不破坏覆盖物的前提下,第8、17、23 d利用注射器采集覆盖物下污水样品5 mL,用以检测COD、TAN和TN的变化。

COD、TAN和TN采用Hach试剂盒结合DR5000光谱仪(美国Hach公司)进行测试。根据HACH测试操作指导手册,COD采用消解法(Digestion method 8000, 20~1 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)测定;TN采用过硫酸盐消解法(Persulfate digestion method 10072, 10~150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

测定;TAN采用水杨酸法(Salicylate method 10 031, 0~50.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)进行测试。TS和VS采用恒重法测试,使用仪器为烘箱(DN610, YAMATO, 日本)、马弗炉(中国沈阳节能电炉厂)、万分之一天平(AL104, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。其中TS在105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘烤24 h,冷却后测定;VS将称量后的样品在550 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉灼烧2 h,冷却后测定。

1.4.3 改性材料采集及分析

采集2 g左右的2种改性蛭石和未改性蛭石,采用扫描电镜(SEM)(Phenom XL, 荷兰Phenom公司)观察各类型蛭石表面结构形态。采用全自动气体吸附分析仪(Autosorb-iQ, 美国Quantachrome仪器公司)结合多点Brunauer-Emmett-Teller(BET)法和Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法测出各蛭石样品的比表面积、总孔隙体积和平均孔径。试验末期(第32 d),对表层覆盖物取样分析其pH值、COD、TAN、TN;具体做法是取1 g覆盖物,溶解于50 mL水中,经过超声波萃取30 min,采用1.4.2中所述的Hach试剂盒测试相应指标含量;同时采用如上方法测试未改性蛭石的COD、TAN、TN含量。

1.5 污水温度测试

选取一个贮存盒,采用HoBo Pro T/RH(美国Onset公司)监测贮存盒内污水温度,测试频率为每小时一次。

2 结果与讨论

2.1 改性蛭石表面结构变化

采用扫描电镜将各组蛭石放大2 550倍后,发现改性后的蛭石其表面结构发生了明显的变化(图2)。未改性蛭石表面呈现较立体的层状结构,而改性后的蛭石立体结构均被一定程度破坏,其中 CuSO_4 -VM表

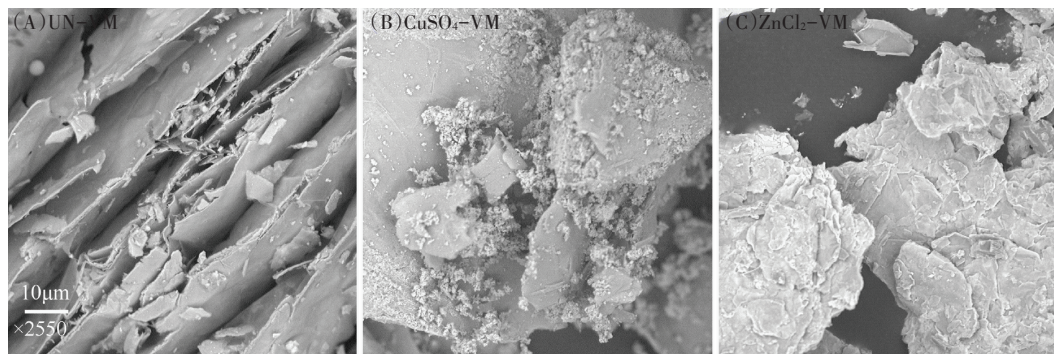


图2 不同处理下蛭石扫描电镜图($\times 2550$ 倍)

Figure 2 SEM micrographs of vermiculites under different modifications($\times 2550$ times)

面出现大量团簇状物质,而 ZnCl_2 -VM 片状结构保存相对较为完整,且表面未出现团簇状物质。15%的 CuSO_4 溶液相比 ZnCl_2 溶液 pH 更低,溶液中 H^+ 浓度更高。经过酸性溶液改性后,蛭石层间域可交换的阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})将被质子替换;若是酸浓度较高,蛭石内八面体结构也会发生部分解析,部分八面体阳离子(Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+})也将溶出^[21,25]。除了 CuSO_4 溶液更低的 pH 外,阴离子的尺寸对于矿物溶解性也有影响。相比氯离子,硫酸根离子和蛭石矿物的晶格尺寸及几何结构更为接近,因而蛭石在硫酸铜溶液中溶解性更大^[17,26]。由于蛭石晶体结构的破坏,立体结构坍塌,层状结构剥落,片状结构聚集^[27]。矿物晶格内相关金属离子溶出,在蛭石表面堆积,形成了 CuSO_4 -VM 表面的团簇状颗粒^[27-28]。此外,由于浸渍后未对改性蛭石进行清洗便进行烘干,残余在改性蛭石表面的 CuSO_4 或者 ZnCl_2 可能是导致改性后蛭石 pH 降低的主要原因^[29]。

2.2 覆盖效果

试验初期各蛭石覆盖组均在污水表面形成了较好的覆盖。贮存过程中两种改性蛭石表面出现了不同程度的裂缝,但是整体覆盖一直保持到了试验结束。而 UN-VM 组在第 4 d 出现裂缝随后便开始下沉,到第 12 d 全部沉没。主要是未改性蛭石具有很强的吸水性^[30],吸水导致了膨胀蛭石后期的下沉。而蛭石经过改性后内部孔隙已经被相应的盐离子填充,吸水性降低,因而改性后的蛭石可以浮在污水表面。同时两种酸性盐溶液改性蛭石在覆盖养殖场污水后,对周边的污水产生酸化作用,导致污水缓冲体系内 CO_3^{2-} 与 H^+ 结合产生 CO_2 ,以及溶解态的 CO_2 转变成气体状态^[31],初始阶段 CO_2 大量产生。产生的 CO_2 往上扩散进入改性蛭石层,在一定程度上加强了覆盖层在污水上的悬浮能力,导致改性蛭石层在污水上有更好的覆盖效果。

2.3 水质特性

试验中初始沼液以及经过各蛭石组覆盖 32 d 后沼液的各项指标变化见表 2。pH 是影响污水气体排放的关键因素,CK 和 UN-VM 两组污水在贮存末期 pH 相似,均上升至 8.5~8.6;而两种盐改性蛭石覆盖组污水最终 pH 相比初始新鲜沼液 pH 略有上升,为 7.9~8.0。污水 pH 是污水内多重缓冲体系共同作用的结果^[32]。一般情况下,随着贮存中 CO_2 的不断排放,污水 pH 将随着贮存的进行逐步上升^[2,33-34]。观察本试验中整个贮存过程中 pH 的变化,发现 CK 和 UN-VM 组在第 1~4 d pH 值即出现上升,随后下降,并于后期保持缓慢上升趋势(图 3)。CK 和 UN-VM 组贮存初期 pH 的升高可能是由于初始 CO_2 的快速排放造成^[32];在第 5~10 d 内,温度快速升高, NH_3 快速挥发,导致 pH 快速下降。而 CuSO_4 -VM 和 ZnCl_2 -VM 组贮存初期 pH 呈现下降趋势,随后逐步上升; ZnCl_2 -VM 在整个贮存过程中始终保持最低的 pH。酸性盐溶液改性的蛭石均具有一定的酸性(表 1),随着贮存的进行,上部改性蛭石内部的酸性盐逐渐被溶解出来^[35],导致贮存的污水相较 CK 组 pH 较低,可以抑制 NH_3 的排放。

TAN 对 NH_3 排放有重要影响,CK 和 UN-VM 组最终的 TAN 含量相比初始含量显著降低,下降幅度为 34.4%~42.5%(表 2)。而 CuSO_4 -VM 和 ZnCl_2 -VM 覆盖的沼液 TAN 含量下降不显著。从 TN 来看,CK 和 UN-VM 两组表现出较低的保 N 能力,这两组污水最终 TN 含量显著低于初始沼液;而 CuSO_4 -VM 覆盖的沼液 TN 含量下降幅度较低; ZnCl_2 -VM 组最终 TN 含量甚至出现了升高。改性材料覆盖后较低的 NH_3 挥发量,以及贮存过程中污水的不断蒸发导致 ZnCl_2 -VM 组 TN 含量升高。

COD 在一定程度上代表了污水中可以被微生物分解的有机物的含量。CK 和 UN-VM 组 COD 含量上升的部分原因在于污水的蒸发速率高于 COD 的分解

表 2 各覆盖处理沼液贮存初期和末期水质指标

Table 2 Digested slurry characteristics at the start and end of storage period under different cover treatments

类别 Item	新鲜沼液 Fresh slurry	未覆盖组 CK	未改性蛭石 UN-VM	CuSO_4 改性蛭石 CuSO_4 -VM	ZnCl_2 改性蛭石 ZnCl_2 -VM
化学需氧量 COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	23 620±368b	24 640±212b	27 015±394a	13 740±2 409d	16 940±3042c
总氮 TN/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2 150±35a	1 915±50b	1 880±40c	1 980±197ab	2 200±91a
总氨氮 TAN/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1 380±14a	905±60b	793±91b	1 238±49a	1 253±112a
总固体 TS/(%FW)	2.16±0.30c	2.46±0.07c	3.53±0.13ab	3.94±0.40a	3.18±0.41b
挥发性固体 VS/(%FW)	1.40±0.21a	1.57±0.04a	1.67±0.03a	1.65±0.02a	1.42±0.04a
pH 值 pH value	7.8±0.0e	8.6±0.0a	8.5±0.0b	8.0±0.1c	7.9±0.0d

注:不同小写字母表示处理之间差异显著($P<0.05$)。

Note: Different lowercase letters indicate the significance differences among treatments at 0.05 level.

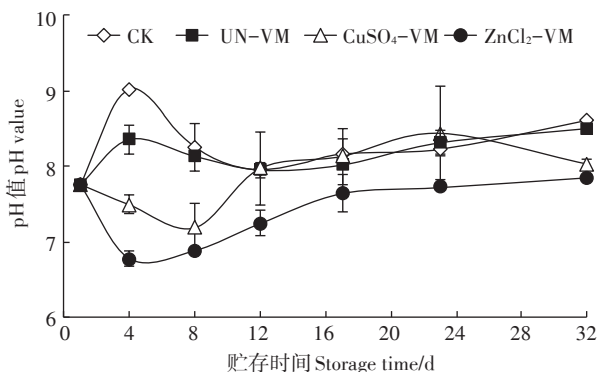


图3 不同覆盖处理下沼液pH变化情况

Figure 3 Changes of pH for biogas slurry stored under different cover treatments

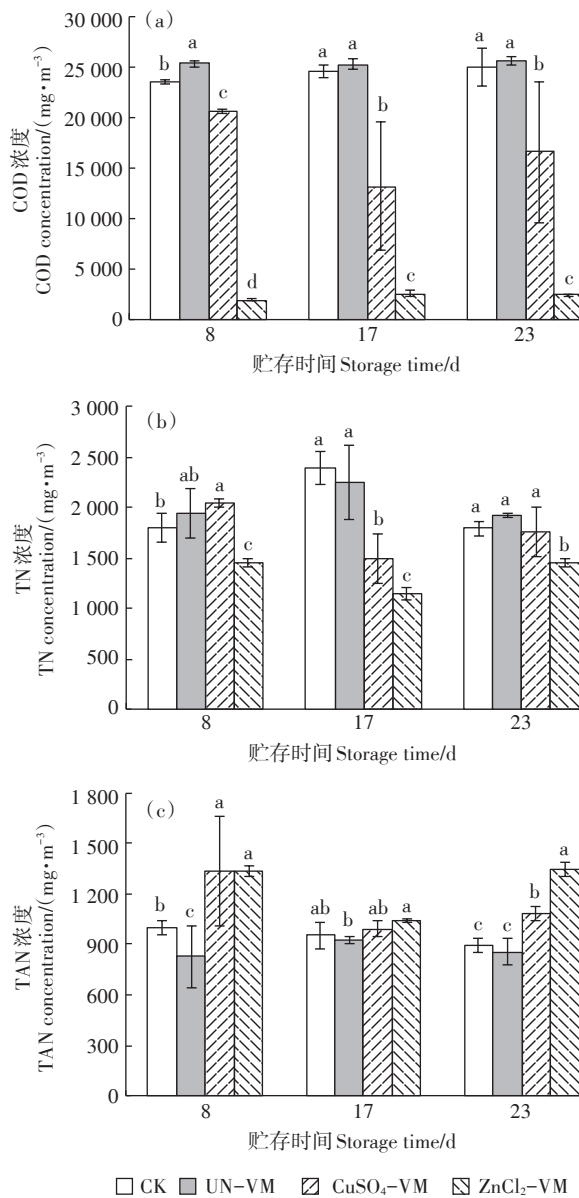
速度。但是对于盐改性组,可能是改性蛭石的絮凝作用造成了污水COD的大幅下降^[36]。在污水贮存的第8、17、23 d对覆盖物下部的污水采用针头采样后测试,发现CuSO₄-VM和ZnCl₂-VM组污水COD含量,显著低于CK和UN-VM组。同时观察到ZnCl₂-VM组所采集到的污水呈现极度澄清的状态,检测得到该污水第8、17、23 d COD含量在1 910~2 580 mg·L⁻¹,明显低于初始阶段污水和最终混合污水的COD浓度(表2),也低于同时间段内其他组的COD含量(图4a)。研究认为,蛭石被硫酸盐或者氯盐改性后,蛭石层内主要的阳离子如Fe³⁺、Al³⁺等被大量溶出,与相应的阴离子结合形成AlCl₃、FeCl₃、Al₂(SO₄)₃和Fe₂(SO₄)₃等物质,而这些化合物都是典型的无机絮凝剂^[31]。刘芳^[36]报道采用硫酸改性蛭石制备的蛭石絮凝剂具有很好的絮凝效果,与聚合氯化铝(PAC)絮凝效果几乎相同。在絮凝作用下,水中悬浮颗粒发生凝聚沉淀,因而两种盐改性蛭石覆盖组取得的水样COD含量降低。同时由于金属氯化物可以在蛭石表面形成络合物^[19-20],络合离子的生成能强烈吸附大分子胶体微粒,导致了ZnCl₂-VM组污水澄清状态的出现以及COD含量的剧烈降低。同时TN中有一部分以有机氮的形式出现在悬浮的大分子物质内,因而絮凝作用对贮存过程中TN含量也有一定影响(图4b)。但是对于溶解性的TAN,其并不以悬浮颗粒为载体,因而絮凝作用对其不存在影响,两组酸性盐溶液改性组中TAN含量始终保持最高(图4c)。

2.4 气体排放

2.4.1 NH₃排放

CK组沼液NH₃日排放浓度明显高于覆盖的3个组别,显然蛭石覆盖沼液是NH₃减排的有效方法(图

5a,表3)。UN-VM对污水贮存NH₃减排效率为34%。采用蛭石改性后再进行覆盖可使NH₃减排效果明显加强。在各种处理组中,以ZnCl₂改性蛭石对NH₃的减排效果最佳,ZnCl₂-VM组在第13 d开始出现微量NH₃排放,整体NH₃减排效率达到90%。CuSO₄-VM组NH₃减排效率为81%。由于ZnCl₂、CuSO₄改性蛭石显酸性,覆盖后酸性盐溶出,污水pH降低(图3),进而导致NH₃的产生量降低^[37]。改性蛭石组获得了酸



不同小写字母表示处理之间差异显著($P < 0.05$)
Different lowercase letters indicate the significance differences among treatments at 0.05 level

图4 不同处理组沼液第8、17、23 d时COD、TN、TAN含量

Figure 4 Changes in COD, TN, TAN of biogas slurry with different treatments at 8th, 17th and 23th day

化和覆盖的双重减排效果,有效地保证了沼液中氨氮的含量,减少了氮损失。在72~95 d的贮存期内,利用硫酸酸化技术对于污水NH₃减排效果为40%~84%^[8-10];Balsari等^[38]研究发现采用leca球对污水进行10 cm覆盖,7 d内污水NH₃减排87%;Amon等^[39]在污水上覆盖10 cm的秸秆,80 d内NH₃排放甚至增加了24%。分析发现,相比leca球、秸秆等传统覆盖物,采

用改性蛭石覆盖在较小的覆盖厚度下即可取得较好的NH₃减排效果。在未来,需要在更长的覆盖时间下判断改性蛭石覆盖法的NH₃减排效果,同时需要探索覆盖厚度与NH₃减排效果间的关系以进一步降低技术的费效。检测得到由于改性后蛭石比表面积、孔径等指标相比未改性蛭石没有明显变化(表1),因而蛭石对NH₄⁺的吸附作用可能并不是造成这两种改性蛭

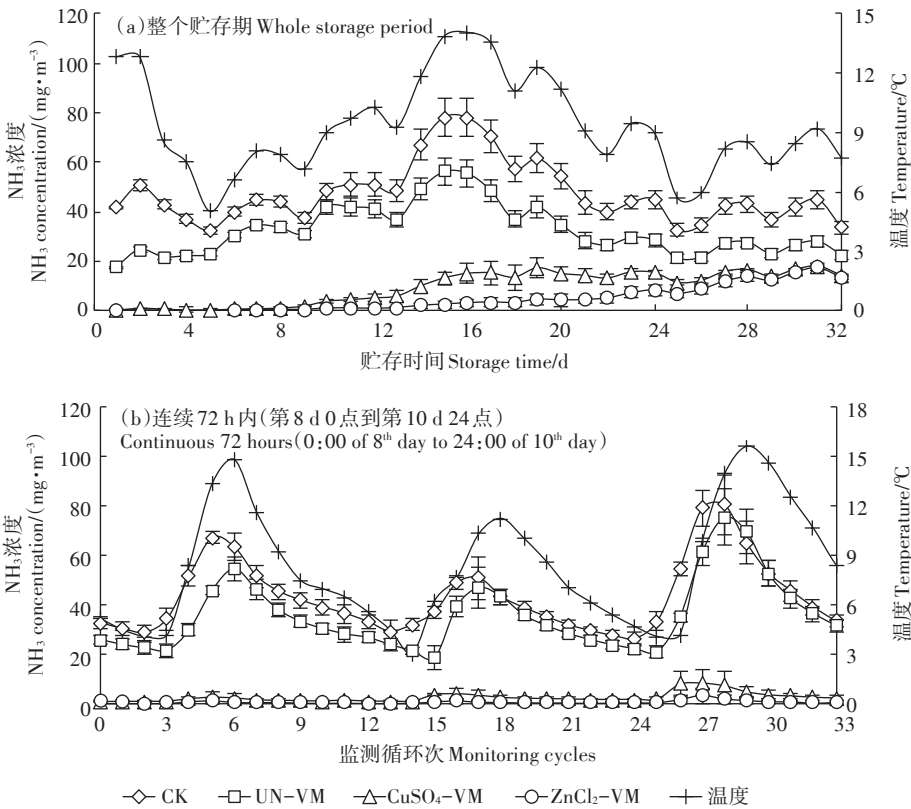


图5 不同覆盖物下沼液的NH₃排放浓度变化

Figure 5 NH₃ emission concentration of biogas slurry stored under different cover treatments

表3 各处理组污水在整个贮存期内平均气体排放浓度统计及减排率

Table 3 The mean gas emission concentrations and mitigation efficiencies of slurry stored under different cover treatments during the whole storage period

项目 Items	未覆盖CK	未改性蛭石 UN-VM	CuSO ₄ 改性蛭石 CuSO ₄ -VM	ZnCl ₂ 改性蛭石 ZnCl ₂ -VM
NH ₃ 浓度 NH ₃ concentration/(mg·m ⁻³)	48.6±1.7a	32.3±3.6b	9.4±2.0c	4.7±0.5d
减排效率 Mitigation efficiency/%		-34	-81	-90
CH ₄ 浓度 CH ₄ concentration/(mg·m ⁻³)	12.1±0.4a	10.4±1.2ab	9.8±0.6b	5.4±0.2c
减排效率 Mitigation efficiency/%		-14	-21	-58
CO ₂ 浓度 CO ₂ concentration/(mg·m ⁻³)	213.7±7.5a	171.7±15.5b	208.6±13.9a	231.6±9.4a
减排效率 Mitigation efficiency/%		-20	-2	8
N ₂ O浓度 N ₂ O concentration/(mg·m ⁻³)	0.2±0.0	0.2±0.0	0.2±0.0	0.2±0.0
减排效率 Mitigation efficiency/%		NA	NA	NA

注:NA表示不适用。

Note: NA represents not applicable.

石对 NH_3 优势减排效果的主要原因。

2.4.2 CH_4 排放

关于不同覆盖条件下污水贮存过程的 CH_4 排放,各组没有非常明确的差异规律(图6a)。除了各组初始前3 d排放浓度较低外,整体上各组 CH_4 的排放与污水贮存期间温度变化状态相符。贮存初期极低的 CH_4 排放现象在Wang等^[2]的研究中同样被观察到,但是相关机制尚不清楚。从整体上看各蛭石覆盖组的 CH_4 排放低于未覆盖的CK组,整个贮存期内UN-VM、 CuSO_4 -VM和 ZnCl_2 -VM覆盖使污水 CH_4 分别减排14%、21%和58%。由于 ZnCl_2 -VM覆盖组絮凝作用下污水内极低的COD含量及较低的pH环境,不利于产甲烷菌的活性^[7-8],导致其 CH_4 排放最低。Petersen等^[8]和Wang等^[9]发现硫酸酸化法可使污水 CH_4 排放减少31%~99%。关于 CH_4 的减排,污水直接酸化法对污水整个体系内甲烷菌活性都有一定的抑制,因而其对甲烷的减排效果相比改性蛭石覆盖法更好。采用酸性盐改性的蛭石覆盖污水可能相比传统的秸秆覆盖等技术可以获得更稳定的 CH_4 减排效果。采用秸秆覆盖极有可能造成污水贮存 CH_4 排放的升高^[4,29,40];同时

Berg等^[29]发现采用珍珠岩覆盖也可能使 CH_4 排放增加14%。

为了进一步明确温度对 CH_4 排放的影响,对连续3 d(第8~10 d)各试验组贮存过程中连续72 h期间的气体排放进行了分析(图6b),在此72 h内合计监测了33个循环的气体排放。研究发现,CK组和各蛭石覆盖组 CH_4 排放在一定程度上与水温变化趋势相符,相关系数 r 分别为0.54($P<0.001$)和0.68($P<0.001$)。但是可以发现在此72 h内的第15次循环时,除了CK组,其他3个覆盖试验组均在日温度达到峰值前出现了一个极高的排放高峰;随后在温度达到峰值左右,再次出现一个较小的 CH_4 排放峰值。可能原因是在第15个监测循环期内对污水进行了溶氧测试,溶氧探头较大,不可避免地对各覆盖表面造成了相对较大的破坏,此时被覆盖物抑制的 CH_4 大量排出,造成了巨大的排放峰值;而 NH_3 的排放却几乎不受采样操作影响(图5b),表明改性蛭石覆盖对于 NH_3 和 CH_4 的减排机理并不相同。各类改性物质对于 NH_3 挥发的抑制除了覆盖作用外,主要在于降低了污水pH导致 NH_3 挥发减少的化学减排机制;而对于 CH_4 的抑制则

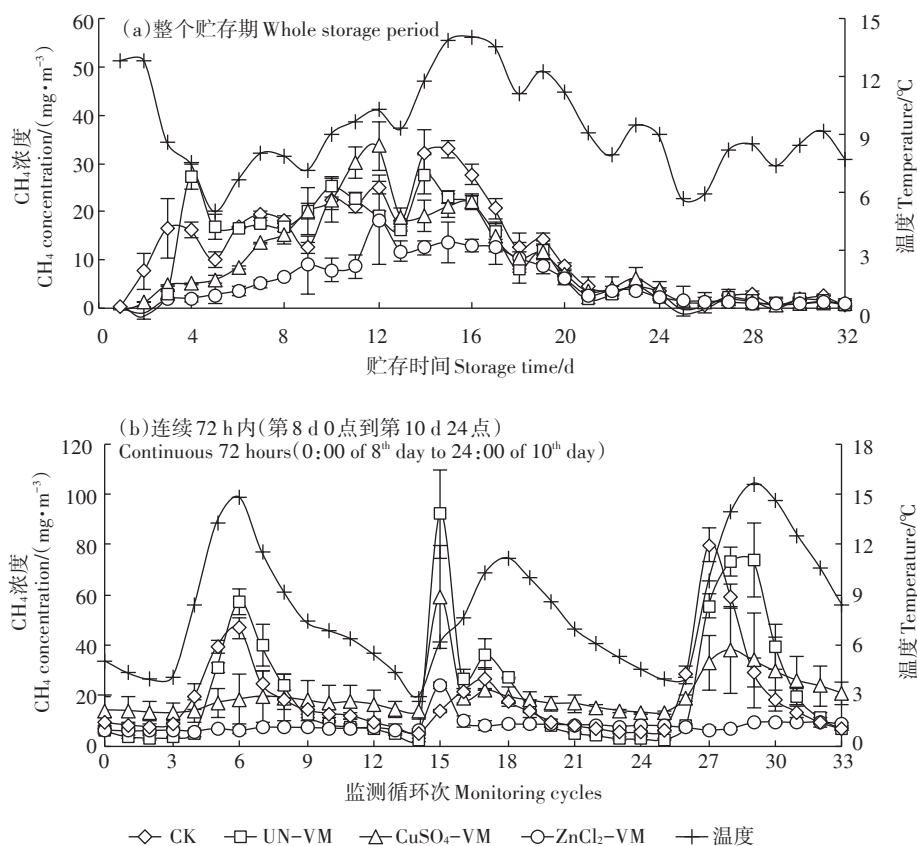


图6 不同覆盖物下沼液的 CH_4 排放浓度变化

Figure 6 CH_4 emission concentration of biogas slurry stored under different cover treatments

主要是絮凝作用对COD的消减,以及物理的覆盖抑制^[15];同时改性蛭石降低污水pH,一定程度上也可以减少甲烷菌活性^[18-9],因而两者针对人为扰动的反馈不同。由于整个贮存期定期的pH测试、采水样等操作对于覆盖物的破坏,造成了整个贮存过程各组不时的排放高峰;而即使同一平行组间,也存在采样的时间差距,造成整个32 d的贮存期内各组CH₄排放标准差较大。

2.4.3 CO₂的排放

两种盐改性蛭石覆盖后的沼液,其CO₂排放速率前3 d明显高于CK组和UN-VM组;随后各组CO₂排放速率快速下降直至平稳(图7a)。由于沼液中存在CO₃²⁻/HCO₃⁻缓冲物质,而两种改性材料均为弱酸性,在沼液中释放H⁺后与CO₃²⁻/HCO₃⁻结合产生了较多的CO₂^[32],所以改性材料覆盖处理时前期CO₂排放速率较高。随后各试验组间CO₂日排放速率无明显差异。

在第15个循环期,CuSO₄-VM和ZnCl₂-VM覆盖组同样因为采样测试等扰动出现瞬时的CO₂排放高峰;而ZnCl₂-VM和UN-VM组在温度达到日峰值左右时又再次出现一个CO₂排放高峰(图7b)。在一定程度上说明除了改性引入的H⁺增加了CO₂的排放外,

覆盖对于CO₂的减排在一定程度上与CH₄相似,即覆盖被扰动破坏后,容易出现排放峰值。Blanes-Vidal等^[32]证明污水被扰动后,会出现瞬时的CO₂排放峰值。但是从整体上来看,仍然是酸碱中和提高CO₂排放的作用大于覆盖的抑制作用,因而ZnCl₂-VM组使CO₂排放增加了8%。Dai等^[37]同样发现猪场污水添加强酸后能够使NH₃排放量降低50%~77%,但同时贮存中CO₂排放量增加了3~4倍。而UN-VM组由于在贮存初始阶段的覆盖抑制了CO₂排放,整体CO₂减排率达到20%。

2.4.4 N₂O的排放

在污水贮存过程中N₂O排放极低,气体排放浓度仅为0.1~0.2 mg·m⁻³(图8)。Wang等^[2]研究发现,只有污水温度超过15℃贮存过程才会出现N₂O排放。但是在本试验整个存储过程中污水温度都不足15℃,导致本研究中极低的N₂O排放量。因而不能判断改性蛭石覆盖对N₂O排放的影响。

3 结论

(1)酸性盐溶液改性极大增强了蛭石覆盖的NH₃减排效果,减排率达到81%~90%;同时改性蛭石覆盖

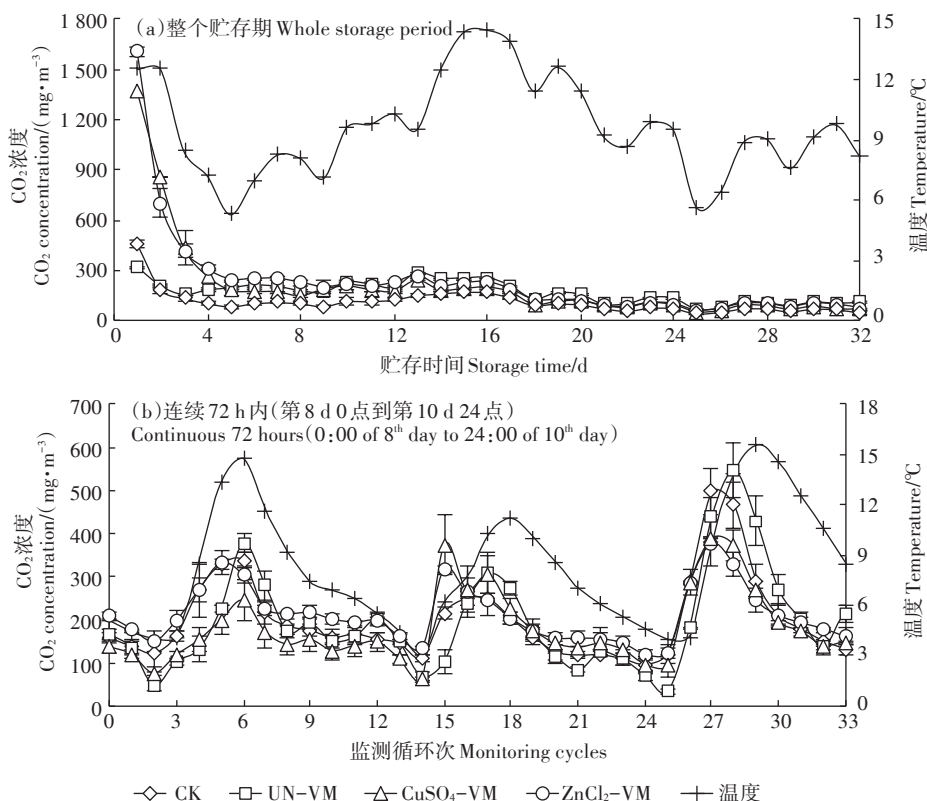
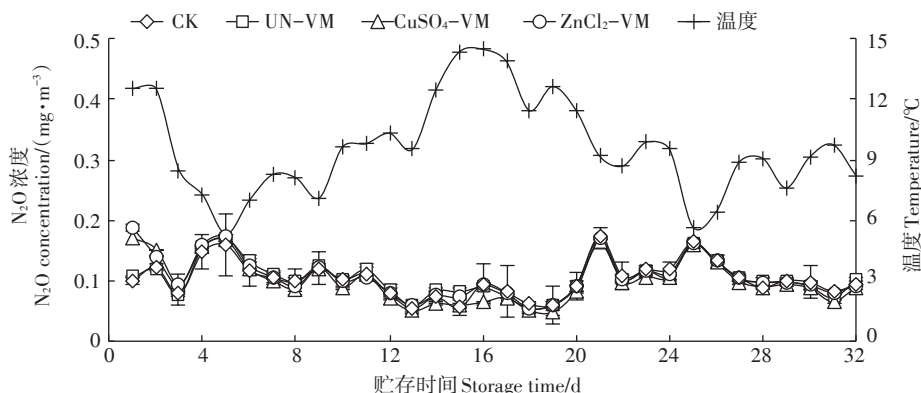


图7 不同覆盖物下沼液的CO₂排放浓度变化

Figure 7 CO₂ emission concentration of biogas slurry stored under different cover treatments

图8 不同覆盖物下沼液的N₂O排放浓度变化Figure 8 N₂O emission concentration of biogas slurry stored under different covers

后也使CH₄减排效果增加到21%~58%。改性蛭石对污水的酸化是产生NH₃减排效果的主要因素,而改性蛭石对污水中有机物的絮凝作用是形成CH₄减排效果的主要机制,同时优良覆盖效果的形成对于CH₄的减排也有一定贡献。相比CuSO₄-VM,ZnCl₂-VM对污水有更强的酸化效果以及絮凝效果,对污水的NH₃和CH₄减排效果更高。

(2)未改性蛭石覆盖可使CO₂排放下降20%;改性蛭石覆盖沼液后对CO₂几乎没有减排效果,其中ZnCl₂-VM组由于造成较强的酸化效果,使CO₂排放增加了8%。研究中较低的日温造成N₂O排放较低,不能判断改性对N₂O排放的影响。

(3)基于本研究中对机理的初步分析,未来需要开展采用硫酸和盐酸直接对膨胀蛭石进行改性的研究,更强的酸化效果下可能可以获得更好的污水贮存气体减排效果。同时考虑到技术未来的实际应用,需要针对膨胀蛭石本身特性差异、所使用的改性溶液浓度、改性蛭石应用中的覆盖厚度等开展研究,以确定对于改性过程、覆盖效果有决定性作用的关键参数,减少技术的使用成本,并且进一步提高技术的气体综合减排效率。

参考文献:

- [1] Wang Y, Dong H M, Zhu Z P, et al. Mitigating greenhouse gas and ammonia emissions from swine manure management: A system analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51:4503-4511.
- [2] Wang Y, Dong H M, Zhu Z P, et al. CH₄, NH₃, N₂O and NO emissions from stored biogas digester effluent of pig manure at different temperatures[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2016, 217: 1-12.
- [3] Damme M, Clarisse L, Whitburn S, et al. Industrial and agricultural ammonia point sources exposed[J]. *Nature*, 2018, 564:99-103
- [4] Guarino M, Fabbri C, Brambilla M. Evaluation of simplified covering

systems to reduce gaseous emissions from livestock manure storage[J]. *Transactions of the ASAE*, 2006, 49(3):737-747.

- [5] Regueiro I, Coutinho J, Figueiro D. Alternatives to sulfuric acid for slurry acidification: Impact on slurry composition and ammonia emissions during storage[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 131:296-307.
- [6] Kai P, Pedersen P, Jensen J, et al. A whole-farm assessment of the efficacy of slurry acidification in reducing ammonia emissions[J]. *European Journal of Agronomy*, 2008, 28(2):148-154.
- [7] Petersen S O, Andersen A J, Eriksen J. Effects of cattle slurry acidification on ammonia and methane evolution during storage[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(1):88-94.
- [8] Petersen S, Hojberg O, Poulsen M, et al. Methanogenic community changes, and emissions of methane and other gases, during storage of acidified and untreated pig slurry[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2014, 117(1):160-172.
- [9] Wang K, Huang D, Ying H, et al. Effects of acidification during storage on emissions of methane, ammonia, and hydrogen sulfide from digested pig slurry[J]. *Biosystems Engineering*, 2014, 122:23-30.
- [10] Misselbrook T, Hunt J, Perazzolo F, et al. Greenhouse gas and ammonia emissions from slurry storage: Impacts of temperature and potential mitigation through covering (pig slurry) or acidification (cattle slurry) [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2016, 45(5):1520-1530.
- [11] Park S H, Lee B R, Jung K H, et al. Acidification of pig slurry effects on ammonia and nitrous oxide emissions, nitrate leaching, and perennial ryegrass regrowth as estimated by ¹⁵N-urea flux[J]. *Asian-Australian Journal of Animal Sciences*, 2018, 31(3):457.
- [12] Bicoku A, Provolo G, Riva E, et al. Assessments of mitigation techniques on ammonia emissions from animal slurries and digestate during storage[J]. *Albanian Journal of Agricultural Sciences*, 2018, 17(1):84-90.
- [13] Marszałek M, Kowalski Z, Makara A. Emission of greenhouse gases and odorants from pig slurry-effect on the environment and methods of its reduction[J]. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 2018, 25(3):383-394.

- [14] Lefcourt A, Meisinger J. Effect of adding alum or zeolite to dairy slurry on ammonia volatilization and chemical composition[J]. *Journal of Dairy Science*, 2001, 84(8): 1814–1821.
- [15] Qi X, Wu S, Wang Z, et al. Seasonal and daily emissions of methane and carbon dioxide from a pig wastewater storage system and the use of artificial vermiculite crusts[J]. *Biosystems Engineering*, 2015, 131: 15–22.
- [16] Wang M, Liao L, Zhang X, et al. Adsorption of low-concentration ammonium onto vermiculite from Hebei Province, China[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2011, 59: 459–465.
- [17] Steudel A, Batenburg L F, Fischer H R, et al. Alteration of swelling clay minerals by acid activation[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 44: 105–115.
- [18] Stawiński W, Węgrzyn A, Dańko T, et al. Acid-base treated vermiculite as high performance adsorbent: Insights into the mechanism of cationic dyes adsorption, regeneration, recyclability and stability studies[J]. *Chemosphere*, 2017, 173: 107–115.
- [19] Veselovskaya J V, Tokarev M M, Aristov Y I. Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat transformation: I. Barium chloride in various matrices[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30(6/7): 584–589.
- [20] Grekova A D, Veselovskaya J V, Tokarev M M, et al. Ammonia sorption on the composites “(BaCl₂ + BaBr₂) inside vermiculite pores”[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 448: 169–174.
- [21] 苏小丽. 河北灵寿蛭石的结构与表面性质调控及其反应机理[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2019. SU Xiao-li. Modification on structure and surface property of vermiculite from Lingshou Hebei and the mechanism involved[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [22] Zhong Y, Critoph R E, Thorpe R N, et al. Isothermal sorption characteristics of the BaCl₂-NH₃ pair in a vermiculite host matrix[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2007, 27(14/15): 2455–2462.
- [23] 曾涛, 何兆红, 小林敬幸, 等. 氨吸附式制冷技术研究进展[J]. 新能源进展, 2017, 5(2): 146–150. ZENG Tao, HE Zhao-hong, KOBAYASHI Noriyuki, et al. Research progress of adsorption refrigeration using ammonia as adsorbate[J]. *Advanced in New and Renewable Energy*, 2017, 5(2): 146–150.
- [24] 李路路, 董红敏, 朱志平, 等. 酸化处理对猪场原水和沼液存储过程中气体排放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(4): 774–784. LI Lu-lu, DONG Hong-min, ZHU Zhi-ping, et al. Effects of acidification on gas emissions from raw pig slurry and biogas liquid during storage[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(4): 774–784.
- [25] Ijagbemi C O, Baek M H, Kim D S. Adsorptive performance of un-calcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni²⁺ removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2010, 174: 746–755.
- [26] Pushpalettha P, Rugmini S, Lalithambika M. Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts[J]. *Applied Clay Science*, 2005, 30: 141–153.
- [27] Chmielarz L, Wojciechowska M, Rutkowska M, et al. Acid-activated vermiculites as catalysts of the DENOX process[J]. *Catalysis Today*, 2012, 191: 25–31.
- [28] Hashem F S, Amin M S, El-Gamal S M A. Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb²⁺ and Cd²⁺ removal[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 115: 189–200.
- [29] Berg W, Brunsch R, Pazsiczki I. Greenhouse gas emissions from covered slurry compared with uncovered during storage[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2006, 112: 129–134.
- [30] 习永广, 彭同江. 膨胀蛭石表面疏水改性的实验研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(5): 8–12. XI Yong-guang, PENG Tong-jiang. Experimental study on surface hydrophobic modification of expanded vermiculite[J]. *Non-Metallic Mines*, 2010, 33(5): 8–12.
- [31] Popovic O, Jensen L S. Storage temperature affects distribution of carbon, VFA, ammonia, phosphorus, copper and zinc in raw pig slurry and its separated liquid fraction[J]. *Water Research*, 2012, 46: 3849–3858.
- [32] Blanes-Vidal V, Guardia M, Dai X R, et al. Emissions of NH₃, CO₂ and H₂S during swine wastewater management: Characterization of transient emissions after air-liquid interface disturbances[J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 54: 408–418.
- [33] Wang Y, Dong H M, Zhu Z P, et al. Comparison of air emissions from raw liquid pig manure and biogas digester effluent storages[J]. *Transactions of the ASABE*, 2014, 57(2): 635–645.
- [34] Wang Y, Dong H M, Zhu Z P, et al. Ammonia and greenhouse gas emissions from biogas digester effluent stored at different depths[J]. *Transactions of the ASABE*, 2014, 57(5): 1483–1491.
- [35] Kavanagh I, Burchill W, Healy M G, et al. Mitigation of ammonia and greenhouse gas emissions from stored cattle slurry using acidifiers and chemical amendments[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 237: 117822.
- [36] 刘芳. 无机矿物絮凝剂的开发与应用研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016. LIU Fang. Study on development and application of inorganic mineral materials flocculants[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2016.
- [37] Dai X R, Blanes-Vidal V. Emissions of ammonia, carbon dioxide, and hydrogen sulfide from swine wastewater during and after acidification treatment: Effect of pH, mixing and aeration[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 115: 147–154.
- [38] Balsari P, Dinuccio E, Gioelli F. A low cost solution for ammonia emission abatement from slurry storage[J]. *International Congress Series*, 2006, 1293: 323–326.
- [39] Amon B, Kryvoruchko V, Amon T, et al. Methane, nitrous oxide and ammonia emissions during storage and after application of dairy cattle slurry and influence of slurry treatment[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2006, 112: 153–162.
- [40] Petersen S O, Dorno N, Lindholm S, et al. Emissions of CH₄, N₂O, NH₃ and odorants from pig slurry during winter and summer storage[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2013, 95(1): 103–113.