

# 第一章 绪论

## 1.1. 研究背景

我国养殖行业近年来迅猛发展。以养猪行业为例，2017年全国生猪出栏量为 6.89 亿头，其中规模以上企业生猪屠宰量为 2.22 亿头，同比增长 6.3% [1]。养殖行业产生的粪污，给环境造成了巨大压力[2]。畜禽养殖污染对人们生活环境带来严重破坏，而且还阻碍畜牧业发展[3]。沼气工程因具有产生可替代能源从而可减少环境污染的优势，在全世界范围内迅猛发展 [4]。以德国为例，该国沼气工程在 19 年前仅有 850 处，到 2016 年已经增长了 10 倍以上，达到 9004 处，约占欧洲的沼气工程总量的 62% [5]。中国截止 2016 年底，农村使用沼气达 3202.1 万户，总产气量达到 1,178,696.5 万  $\text{m}^3$ ，该年每户平均产气量已达到了 368.1  $\text{m}^3$  [6]；在 2016 年仅江苏省就已建成大中型沼气工程 4100 多处[7]。沼气工程不仅减少了农业废弃物，还能产生清洁能源甲烷和肥料沼液，带来可观的经济效益[8]。集中处理的沼气工程模式通常会产生大量的沼液，其关键技术环节在于沼液的利用[9]。

沼液是畜禽粪便厌氧发酵后的残留液，其中包含的矿物质丰富[10]。沼液本身是一种植物营养的优质来源，能够提高土壤质量[8] [11] [12]。沼液是腐熟的速效水肥，含有丰富的有机质、腐植酸、N、P、K 等营养成分及氨基酸、维生素、酶、微量元素等生命活性物质，而且这些营养物质可利用率高，能迅速被作物吸收利用。沼液虽然在产生甲烷和二氧化碳的同时损失了大量的碳，但是沼液中仍保留了 90% 的氮元素。统计测定结果显示，沼液中含全氮(TN)的质量分数为 0.026%~0.081%，其中氨氮( $\text{NH}_3\text{-N}$ )占全氮量的 60%~75%，其次为有机氮；全磷(TP)含量为 0.02%~0.07%，全钾含量在 0.047%~1.40% 范围内。另外，沼液中还含有丰富的微量元素(如铜、铁、

锌、硼等)、多种植物生长素(如赤霉素、吲哚乙酸等)、B 族维生素和某些抗菌素等[13] [14] [15]。

目前,我国沼液的主要利用方式有直接归田、沼液浸种、叶面肥、饲料添加剂等,其中直接归田是当前沼液最主要的利用方式[10]。一个番茄生长季节的田间研究表明,施用沼液能显著提高果实中 N、P、K 以及氨基酸、可溶性糖、蛋白质、 $\beta$ -胡萝卜素、丹宁酸和维生素 C 的含量[16]。郑学博等发现沼液和化学肥料联合施用增加了花生产量,其原因可能是沼液增加了土壤中可利用的氮磷的含量,微生物质碳和氮含量,以及脲酶和脱氢酶的活性[17]。Win A. T.等人认为,沼液的使用可以成为化学肥料的替代品,因为其与化学肥料相比不会产生温室气体的排放和重金属积累问题[18]。Garg R. N.等人应用粉煤灰和沼液混合使用,发现对燕麦产量和土壤质量起到了促进作用[12]。沼液是一种优良的液体肥料,合理利用沼液可以为社会增加经济效益;但是过量沼液如果不妥善处置,随意排放到周边环境,会造成周边湖泊、河流富营养化污染环境。随着大型养殖场的快速发展,包括中国在内的许多亚洲国家,由于家庭规模厌氧消化池和沼气池的快速发展,沼液的数量急剧增加[19] [20]。中国每年就有大约 200 万吨沼液产生[21]。大规模养殖场周围通常不具有足够的土地空间来消化沼液。过度施用沼液肥料不仅仅会改变土壤的性质并且还会引起二次污染[22] [23] [24]。传统的废水处理办法由于成本很高且浪费了沼液中的营养组分,故并不适合用来处理沼液[25]。如何为我国目前数量巨大的沼液寻找新的绿色资源化利用途径是我国国民经济和环境保护亟待解决的一个难题。

### 1.2. 我国大型养猪场沼气工程中沼液的氮磷钾及重金属组成分析

沼液组分复杂,因发酵材料和发酵工艺的不同,其组成及含量波动较大。国内外对大型沼气工程沼液养分含量报道较少[26]。有文献报道法国南

部猪场沼气的沼液总含氮量为 2800 mg/L，总磷含量为 504 mg/L，总钾含量为 1050 mg/L [27]。为了摸清我国大型养猪场沼气的沼液组分特点，本文检索并分析总结了 2006~2017 年国内外大型养猪场沼气工程排出的沼液组分相关文献。国内相关文献报道如下：

靳红梅，常志州等[26]对江苏省 21 个大型养殖场沼液理化特性的数据进行了分析。对 21 个大型沼气的调查结果显示：所有沼液中的氮、磷和钾的浓度都很高，非常有利于植物吸收的一点是其中有很大比例是速效养分，沼液中的悬浮物含量、酸碱度、及氮磷钾等大量元素浓度与沼气的运行时间有密切关系，运行时间越长，沼气工程排出的沼液的组分稳定性越好。

赵国华[28]等分析了浙江嘉兴的猪粪尿原沼液中主要养分和重金属的分布特征，取均值见表 1.1 和表 1.2，分析结果表明：沼液中含有大量 Fe、Cu、Zn 等中、微量营养元素，同时也含有一定量的 As、Ni、Pb、Cd 等有害重金属元素；所测必需金属元素的含量顺序为  $Fe > Zn > Cu > Mn$ ，非必需重金属元素含量顺序为  $As > Ni > Pb > Cd$ ，其中三种元素均低于《有机肥行业标准》(NY 525-2012)，As 远超《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2005)。张云等[29]采用 ICP-OES 联用测定了四川某养殖场沼液的重金属浓度。聂莹等[30]分析了湖南长沙地区以猪粪为原料的沼液成分，其原料为猪粪，饲料残余和畜舍废水，对比了不同季节的沼液组分含量，猪场沼液中含有 Hg、Cd、As、Pb、Cr 等重金属元素，其含量普遍低于我国的《城镇垃圾农用控制标准》的标准限值。取四个季节的元素含量范围分别列于表 1.1 和表 1.2 中。曲明山等[31]测定了北京郊区大中型沼气工程沼液养分及重金属含量。黎鑫林[32]等分析了鄱阳湖生态经济区沼肥养分及重金属状况，采用了四个取样点进行化学分析和数据对比，发现数据差别比较大，其均值列于表 1.1 和表 1.2 中。杨涛、李建国[33]等分析了江西四个地区 13 个沼液样品的重金属含量并进行安全性分析。魏世清等[34]比较了广西南宁三个月含量以及厌氧发酵前后理化特征及重金属含量的变化，发现发酵沼液中的重金属含

量明显低于粪污中的含量，不同月份沼液中重金属含量差异较大；与《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2005)中的重金属限量标准相比，8月份南宁沼液中 Hg、Zn、Cu 超标，6月份和8月份沼液 As 含量超标，沼液中 Cd、Cr、Pb 含量在允许范围内。钟攀等[35]分析了重庆沼液盐分物质和重金属状况。史艳财[36]对广东某地沼液中重金属等进行了分析。张玲玲等[37]测定了湖北天门某大型猪场沼气工程冬夏两季沼液组分。周杨、章明奎[38]对我国长三角城郊区沼液的化学组分特点及沼液农用的重金属污染风险进行了研究。沈其林，单胜道，周健驹也测定了浙江嘉兴某猪场沼液中的大量元素和微量元素的含量，以及各类氨基酸的含量[39]。辛格，高亚茹，陈国松等测定了江苏南京某地大型猪场沼液的组分[40]。

将上述文献及其它相关大型养猪场沼液中组分的数据进行整理，列于表 1.1 和表 1.2 中。

**Table 1.1.** The pH and content of nitrogen, phosphorus and potassium of the biogas slurry from biogas project of large pig farm in China

**表 1.1.** 我国大型猪场沼气工程沼液 pH 值及氮、磷、钾元素的含量

所在地点	数据来源	pH 值	总氮 (mg/L)	氨氮 (mg/L)	硝氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)	钾 (mg/L)
江苏省	[26]	6.88~8.04	400~900	704.6	8.7	3~100	100~500
浙江嘉兴 <sup>1</sup>	[28]	7.95~8.96	1488~10,109	1071~9081	33~360	1123~3318	36~167
浙江嘉兴 <sup>2</sup>	[39]	7.57	4238.51	42.07	-	42.07	350
江苏南京	[40]	7.87~8.57	111.2~3691	-	-	11.2~95.1	137.9~1755
湖南长沙	[30]	7.3	987~1179	-	-	823~978	399~601
鄱阳湖(进贤)	[32]	6.97	300	-	-	84	680
鄱阳湖(新余)	[32]	7.47	640	-	-	100	4500
鄱阳湖(新干)	[32]	8.05	680	-	-	150	1440
鄱阳湖(万年)	[32]	8.04	680	-	-	86	3620
广西南宁	[34]	6.89~7.05	367~968	-	55.76	88.9	343~484
重庆市涪陵区	[35]	7.14~7.61	286.1~751.2	-	-	107~188	262.7~7805
重庆市沙坪坝	[35]	7.62~8.60	142.8~552.3	-	-	31.6~115	361.5~1115
湖北天门	[37]	7.71	1137~1299	-	-	22.9~42.7	-
长三角地区	[38]	7.23~8.83	530~3240	430~2110	3.25~24	140~3230	120~540

注 1. 采样点为：浙江嘉兴某村随机采集的 7 户养猪户或企业；注 2. 采样点为：浙江嘉兴的某个猪场的沼气工程。

**Table 1.2.** The content of heavy in metal the biogas slurry from biogas project of large pig farm in China during2006-2017**表 1.2.** 2006~2017 年我国大型猪场沼气工程沼液的重金属含量

所在地点	数据来源	大型猪场沼液中各重金属浓度值或浓度范围(mg/L)								
		铜	铁	锰	锌	砷	铅	铬	镉	汞
浙江嘉兴 <sup>1</sup>	[28]	3.5~ 27.4	10.1 -57.4	1.26 -6.21	6.0 -33.0	3.37 -13.0	0.14 -0.29	-	0.011 -0.034	-
浙江嘉兴 <sup>2</sup>	[39]	0.14	0.24	0.038	0.12	0.031	0.0073	0.0025	0.000095	0.00063
江苏南京	[40]	0.027 -2.4455	0.0392 -14.89	-	0.130 -3.373	0.0047 -0.122	0.0075 -0.028	0.1583 -0.2688	0.0001 -0.0021	0 -0.0004
湖南长沙	[30]	-	-	-	-	0.0226 -0.053	0.012 -0.056	0.0266 -0.071	0.006 -0.029	0.0018 -0.0067
北京京郊区县	[31]	-	-	-	-	-	1.045	0.595	0.110	0.044
鄱阳湖(进贤)	[32]	0.061	-	-	0.37	0.073	19.80	0.0017	0.68	-
鄱阳湖(新余)	[32]	0.490	-	-	2.06	0.090	27.41	0.0050	2.84	-
鄱阳湖(新干)	[32]	1.860	-	-	9.29	0.064	36.07	0.0040	3.24	-
鄱阳湖(万年)	[32]	0.041	-	-	0.28	0.056	15.52	0.0110	2.55	-
江西省	[33]	0 -1.605	-	-	0.811 -8.380	-	0~ 0.412	-	0~ 0.0026	-
广西南宁	[34]	0.11 -1.41	-	-	0.17 -2.53	0.048 -0.18	0.001 -0.024	0.014 -0.025	0.0001 -0.003	0.0004 -0.0012
四川成都	[29]	0.0602	-	0.0335	0.1860	0.3348	0.0112	0.1506	0.0002	0.0251
重庆沙坪坝	[35]	0.23 -2.13	3.8 -41.7	0.30 -1.0	0.75 -2.50	0.023 -0.176	0.005 -0.060	0.052 -0.103	0.0025 -0.010	0.0003 -0.0013
重庆涪陵区	[35]	0.30 -1.45	0.9 -4.00	0.24 -2.52	0.30 -2.15	0.0613 -0.401	0.00174 -0.0125	0.0102 -0.0735	0.0001 -0.00204	0.0004 -0.0016
长三角地区	[38]	1.74 -44.2	-	-	2.86 -64	0.04 -6.2	0.09 -1.56	0.03 -7.5	0.02 -0.24	0.002 -0.036
广东广州	[36]	0.03 -0.06	-	-	0.01 -0.04	0.01 -0.34	0 -0.02	-	-	-
湖北天门	[37]	3.49	-	-	0.43 -3.33	0.004	0.10 -0.79	0.26	0.12 -0.15	0.0001

注 1. 采样点为: 浙江嘉兴某村随机采集的 7 户养猪户或企业; 注 2. 采样点为: 浙江嘉兴的某个猪场的沼气工程。

由表 1.1 可知, 2006~2017 年, 据报道的我国各地大型养猪场沼气工程中沼液, 其 pH 值范围在 6.89~8.83 之间, 其营养成分很高, 总氮浓度范围在 300~10,109 mg/L 之间, 总磷浓度在 3~3318 mg/L 之间, 钾浓度在 36~1755