|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 分类号： | S811.7 | 学校代码： | 10758 |
| 密 级： | 公开 | 学 号： | 1034010017 |



**博士学位论文**

**4 种吸附(收)剂在不同季节对牛舍中 CH4、CO2**

**和 NH3 吸附(收)性能的研究**

**A Study on Adsorption (Absorption) Performance of 4 Kinds of Adsorbents (Absorbers) Adsorbing (Absorbing) CH4, CO2 and NH3 in a Cowshed in Different Seasons**

|  |  |
| --- | --- |
| **研** 究 生 姓 **名** | **龚飞飞** |
| **导 师 姓 名 及 职 称** | **余雄** **教授** |
| **学 位 门 类 级 别** | **农学博士** |
| **专** 业 名 **称** | **草业科学** |
| **研** 究 方 **向** | **草食动物** |
| **所** 在 学 **院** | **草业与环境科学学院** |

新疆·乌鲁木齐二○一三年六月

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得新疆农业大学或其他教育单位的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名： 时间： 年 月 日

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解新疆农业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：新疆农业大学有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文，允许论文被查阅和借阅。本人授权新疆农业大学将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以公布（包括刊登）论文的全部或部分内容。

(保密的学位论文在解密后应遵守此协议)

研究生签名： 时间： 年 月 日

导师签名： 时间： 年 月 日

**本文是“十二五”国家科技支撑项目**

**“牧区及农牧交错带奶牛健康养殖技术集成及产业化示范”**

**的部分研究成果**

**（项目编号：2012BAD12B09）**

**“新疆肉牛安全高效饲养关键技术研究与示范”的部分研究成果**

**（项目编号：2011BAD47B02）**

**“不同用途马高效、安全养殖共性技术研发” 的部分研究成果**

**（项目编号：2012BAD45B01）**

**自治区重大专项**

**“新疆农区奶牛健康养殖及疫病防控技术推广与示范” 的部分研究成果**

**（项目编号：20101230694）**

**由“现代农业（奶牛）产业技术体系建设专项资金”支持**

**（项目编号：CARS-37）**

**4种吸附（收）剂在不同季节对牛舍中CH4、CO2和NH3吸附（收）性能的研究**

摘 要

减少碳、氮排放已然成为世界各国热议的话题，因碳排放的急剧升高所带来的全球性气候、生态、经济等问题已经为人类敲响了警钟，而全球CH4、CO2和NH3的排放有相当一部分都源于动物。人们已经逐渐重视这一问题并开展了减少这些气体排放的众多试验，得到的大多数方法都是通过控制反刍动物的采食量、日粮精粗比、添加甲烷抑制剂、添加酶制剂和合成氨基酸等，但

这些内源性的减排方法都有一定的缺点，有些成本较高，有些作用欠佳或动物对其产生耐受作用，甚至有些添加剂会降低动物的生产性能或带来某些副作用，所以寻找一种新的外源性的减排方法迫在眉睫。本研究采用GY-1、GY-2、GY-3和GY-4作为吸附（收）剂，通过外源性的方法对上述气体进行吸附（收），并进行了春、夏、秋、冬四个阶段的试验，对吸附（收）前后牛舍内CH4、CO2 和

NH3的浓度进行了对比，获得了令人满意的效果。

试验Ⅰ在牛舍内均匀铺撒10kg(8m2)的吸附剂GY-1，用便携式气体检测仪测定各季节连续8h CH4、CO2和NH3的浓度变化，并与无吸附剂的对照试验进行比较。结果表明：春季、夏季和秋季，10kg GY-1吸附8h可极显著降低牛舍中CH4、CO2和NH3的浓度(*P*<0.01)。在春、夏、秋、冬四个季节，1kg GY-1 8h分别可以吸附CH4 12.69g、10.52g、16.12g和20.28g；可以吸附CO2 40.41g、

35.96g、51.29g和56.67g；可以吸附NH3 1.98g、2.86g、1.01g和0.64g. CH4和CO2的吸附总量都与各季节间的平均室温呈显著的负相关性(*P*<0.05)；CH4、CO2和NH3的吸附总量与季节间平均相对湿度之间无显著的相关性（*P*> 0.05）；当室温一定时，NH3的吸附总量随着季节间舍内NH3平均浓度的升高而增加较大；当NH3浓度一定时，NH3 的吸附总量随季节间平均室温的升高而增加较小；

NH3平均浓度对NH3吸附总量的影响要高于平均温度对NH3吸附总量的影响；CH4、CO2和NH3

的吸附量随着吸附时间的增加而迅速降低。

试验Ⅱ在牛舍内均匀摆放10L吸收剂GY-2，用便携式气体检测仪测定各季节连续8h NH3、CH4和CO2浓度的变化，并与无吸收剂的对照试验和纯水吸收试验进行比较。结果表明：各季节10L GY-2吸收8h可极显著降低牛舍中NH3的平均浓度(*P* <0.01)，各季节舍内NH3平均浓度都要低于纯水吸收试验组，其中夏季NH3平均浓度显著低于夏季纯水试验组（*P* <0.05）。在春、夏、秋、冬四个季节，1L GY-2 8h分别可以吸收NH3 1.57g、2.62g、1.16g和0.85g。当室温一定时，吸收

量随着舍内NH3浓度的增加而增加较大；当浓度一定时，吸收量随室温的升高而增加较小。吸收剂GY-2对CH4和CO2没有明显的吸收作用(*P*> 0.05)。

试验Ⅲ在牛舍内均匀铺撒10kg(8m2)的吸附剂GY-3，用便携式气体检测仪测定各季节连续8h NH3、CH4和CO2浓度的变化，并与无吸附剂的对照试验进行比较。结果表明：各季节10kg GY-3吸附8h可极显著降低牛舍中NH3的浓度(*P*<0.01)。在春、夏、秋、冬四个季节，1kg GY-3 8h分别可以吸附NH3 1.43g, 2.26g, 0.87g and 0.55g. NH3吸附量随着季节间初始浓度的增加而增加，随着吸附时间的增加而迅速降低，浓度对吸附量的影响要高于温度对吸附量的影响。吸附剂GY-3对CH4和CO2没有明显的吸附作用（*P*> 0.05）。

试验Ⅳ在牛舍内均匀摆放62.5L(10mol/L)的吸收剂GY-4，用便携式气体检测仪测定各季节连续8h CO2、NH3和CH4浓度的变化。结果表明：62.5L(10mol/L)的GY-4吸收8h可极显著降低各季节牛舍中的CO2和NH3的平均浓度(*P*<0.01)。春、夏、秋、冬四个季节，62.5L (10mol/L) GY-4

8h分别可以吸收CO2 2466.5g、2581.5g、2265.1g和2197.4g；分别可以吸收NH3 8.98g、10.30g、

5.80g和4.05g. CO2吸收量随着同一季节各小时CO2平均浓度和季节间平均室温的升高而升高。NH3吸收总量随着季节间舍内NH3平均浓度的升高而升高，夏季NH3各小时的吸收量随着舍内各小时NH3平均浓度的升高而升高，冬季由于温度较低，溶解度增大，NH3各小时的吸收量与舍内

NH3各小时的平均浓度无显著的正相关性(*P*> 0.05). GY-4对CH4没有明显的吸收作用（*P*> 0.05）。通过本研究发现，吸附剂GY-1无论是在气体的吸附种类上还是在温室气体吸附量上都具有极

强的优势，吸收剂GY-4的总体吸收性能位居其次，而GY-2对NH3的吸收量也较高，吸附剂GY-3

的吸附性能则较为一般。

关键词：吸附剂； 吸收剂； 甲烷； 二氧化碳； 氨气； 牛舍； 季节

**A Study on Adsorption (Absorption) Performance of 4 Kinds of Adsorbents (Absorbers) Adsorbing (Absorbing) CH4, CO2 and NH3 in a Cowshed in Different Seasons**

Abstract

Reduce carbon, nitrogen emissions have become a hot topic world, it has been sounded alarm because of the sharp rise in carbon emissions brought the global climate, ecological, economic and other issues for humanity, while a part of CH4, CO2 and NH3 emissions come from animals. It has been gradually pay attention to this issue and a lot of tests carried out to reduce the emissions of these gases, for example, through the control of ruminant intake, dietary forage ratio, add methane inhibitors, adding enzyme andsynthesis of amino acids, etc., but these endogenous emission reduction method has certain disadvantages, some higher cost, some poor role or animal produce tolerance, and even some additives may reduce the production performance of animals or bring some side effects, so find a new, exogenous way to reduce emissions is imminent. In this study, use GY-1, GY-2, GY-3 and GY-4 as adsorbents (absorbers) to adsorb (absorb) the gas through exogenous, and the four-stage test of the spring, summer, autumn and winter, compared CH4, CO2 and NH3 concentration before and after adsorb (absorb), obtain satisfactory results.

**ExperimentⅠ**In a cowshed evenly spread sprinkle 10kg (8m2) adsorbent GY-1, use portable gas

Detectors continuous 8h to measure the concentration changes of CH4, CO2 and NH3 in each season, comparison with controlled trials which was no adsorbent. The results show that: 10kg GY-1 adsorbed 8h can be very significantly reduced (*P*<0.01) CH4, CO2 and NH3 concentration in cowshed in all seasons. 1kg GY-1 8h can adsorb CH4 12.69g, 10.52g, 16.12g and 20.28g, can absorb CO2 40.41g, 35.96g, 51.29g and 56.67g, can adsorb NH3 1.98g, 2.86g, 1.01g and 0.64g respectively in spring, summer, autumn and winter. The CH4, CO2 adsorption total amount was a significant negative correlation (*P*<0.05) with the average room temperature between seasons; the CH4, CO2 and NH3 adsorption total amount was no correlation (*P*> 0.05) with the average relative humidity between seasons; when the room temperature is constant, the adsorption total amount increased greatly with increasing NH3 average concentration between seasons; when the NH3 concentration is constant, NH3 adsorption total amount increased a little with increasing temperature between seasons; the NH3 average concentration between seasons impact adsorption total amount is higher than the average room temperature between seasons; the CH4, CO2 and NH3 adsorption amount decreases rapidly as the adsorption time increases.

**ExperimentⅡ**In the cowshed evenly placed 10L absorber GY-2, use portable gas detectors continuous 8h to measure the concentration changes of NH3, CH4 and CO2 in each season, comparison

With controlled trials which was no absorber and comparison with pure water absorption experiment. The results show that: 10L GY-2 absorbed 8h can be very significantly reduced (*P*<0.01) NH3 average concentration in cowshed in all seasons, NH3 average concentration in cowshed is lower than pure water absorption experiment group in all seasons, wherein the NH3 average concentration was significantly lower than pure water absorption experiment group in summer (*P*<0.05). 1L GY-2 8h can absorb NH3 1.57g, 2.62g, 1.16g and 0.85g respectively in spring, summer, autumn and winter. When the room temperature is constant, the absorption amount increased greatly with increasing NH3 concentration; when the NH3 concentration is constant, absorption amount increased a little with increasing temperature.

**Experiment Ⅲ**In the cowshed evenly spread sprinkle 10kg(8m2) adsorbent GY-3, use portable

Gas detectors continuous 8h to measure the concentration changes of NH3, CH4, CO2 in each season, comparison with controlled trials which was no adsorbent. The results show that: 10kg GY-3 adsorbed 8h can be very significantly reduced (*P*<0.01) NH3 concentration in cowshed in all seasons. 1kg GY-3 8h can adsorb NH3 1.43g, 2.26g, 0.87g and 0.55g respectively in spring, summer, autumn and winter. Adsorption amount increases with increasing initial concentration between seasons, decreases rapidly as the adsorption time increases, the concentration impact adsorption amount is higher than the temperature impact adsorption amount. Adsorbent GY-3 for CH4 and CO2 is no significant adsorption (*P*> 0.05).

**ExperimentⅣ**In the cowshed evenly placed 62.5L(10mol/L) absorber GY-4, use portable gas

Detectors continuous 8h to measure the concentration changes of CO2, NH3, CH4 in each season, comparison with controlled trials which was no absorbent. The results show that: 62.5L(10mol/L) GY-4 absorbed 8h can be very significantly reduced (*P*<0.01) CO2 and NH3 average concentration in cowshed in all seasons. 62.5L(10mol/L) GY-4 8h can absorb CO2 2466.5g, 2581.5g, 2265.1g and 2197.4g respectively in spring, summer, autumn and winter, can absorb NH3 8.98g, 10.30g, 5.80g and 4.05g respectively in those seasons. CO2 absorption amount increases with increasing CO2 average concentration of each hour in the same season and average room temperature between seasons. NH3 absorption total amount increases with increasing NH3 average concentration between seasons, NH3 absorption amount of each hour increases with increasing NH3 average concentration of each hour in summer, due to low winter temperatures, solubility increases, NH3 absorption amount of each hour and NH3 average concentration of each hour have no significant correlation in winter (*P*> 0.05). GY-4 for CH4 is no significant absorption (*P*> 0.05).

The study found that adsorbent GY-1 both in the types of gas adsorption or in the amount of greenhouse gas adsorption has a strong advantage, absorber GY-4 overall absorption performance ranked second, while the GY-2 the NH3 absorption amount is higher, the adsorption properties of the adsorbent GY-3 is more general.

**Key worlds:** adsorbent; absorbers; methane; carbon dioxide; ammonia; cowshed; season

目 录

[摘 要](#_Toc686447046) 3

[Abstract](#_Toc686447047) 3

[第1章 文献综述](#_Toc686447048) 6

**[1.1](#_Toc686447049)** [非动物源](#_Toc686447049)**[CH4](#_Toc686447049)**[、](#_Toc686447049)**[CO2](#_Toc686447049)**[和](#_Toc686447049)**[NH3](#_Toc686447049)**[的排放](#_Toc686447049) 7

**[1.2](#_Toc686447050)** [动物源](#_Toc686447050)**[CH4](#_Toc686447050)**[、](#_Toc686447050)**[CO2](#_Toc686447050)**[和](#_Toc686447050)**[NH3](#_Toc686447050)**[的排放及危害](#_Toc686447050) 12

**[1.3](#_Toc686447051)** [常用减少反刍动物](#_Toc686447051)**[CH4](#_Toc686447051)**[和](#_Toc686447051)**[NH3](#_Toc686447051)**[排放的方法及存在的问题](#_Toc686447051) 16

**[1.4](#_Toc686447052)** [吸附基础理论](#_Toc686447052) 18

**[1.5](#_Toc686447053)** [常用吸附剂的研究进展](#_Toc686447053) 20

**[1.6](#_Toc686447054)** [本研究的目的及意义](#_Toc686447054) 25

[第2章 吸附剂GY-1在不同季节对牛舍内CH4, CO2和NH3吸附性能的研究](#_Toc686447055) 25

**[2.1](#_Toc686447056)** [材料与方法](#_Toc686447056) 25

**[2.2](#_Toc686447057)** [结果与分析](#_Toc686447057) 29

**[2.3](#_Toc686447058)** [讨论](#_Toc686447058) 43

[第3章 吸收剂GY-2在不同季节对牛舍内NH3吸收性能的研究](#_Toc686447059) 44

**[3.1](#_Toc686447060)** [材料与方法](#_Toc686447060) 44

**[3.2](#_Toc686447061)** [结果与分析](#_Toc686447061) 45

**[3.3](#_Toc686447062)** [讨论](#_Toc686447062) 53

[第4章 吸附剂GY-3在不同季节对牛舍内NH3吸附性能的研究](#_Toc686447063) 53

**[4.1](#_Toc686447064)** [材料与方法](#_Toc686447064) 53

**[4.2](#_Toc686447065)** [结果与分析](#_Toc686447065) 55

**[4.3](#_Toc686447066)** [讨论](#_Toc686447066) 60

[第5章 吸收剂GY-4在不同季节对牛舍内CO2和NH3吸收性能的研究](#_Toc686447067) 61

**[5.1](#_Toc686447068)** [材料与方法](#_Toc686447068) 61

**[5.2](#_Toc686447069)** [结果与分析](#_Toc686447069) 62

**[5.3](#_Toc686447070)** [讨论](#_Toc686447070) 73

[第6章 总体讨论](#_Toc686447071) 73

[第7章 本文结论](#_Toc686447072) 75

[第8章 展望](#_Toc686447073) 75

[参 考 文 献](#_Toc686447074) 76

本文部分缩写词的中英文对照

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 缩 写 | 英文全名 | 中文对照 |
| AQ | Anthraquinone | 蒽醌 |
| CH4 | Methane | 甲烷 |
| CO2 | Carbon dioxide | 二氧化碳 |
| DEA | Diethanolamine | 二乙醇胺 |
| DMI | Dry matter intake | 干物质采食量 |
| FAO | Food and Agriculture Organization | 联合国粮农组织 |
| GHG | Greenhouse Gas | 温室气体 |
| GWP | Global Warming Potential | 全球增温潜势 |
| H2S | Hydrogen sulfide | 硫化氢 |
| H4MPT | Tetrahy-dromethanopterin | 四氢甲烷蝶呤 |
| IEA | International Energy Agency | 国际能源署 |
| IPCC | The Intergovernmental Panel On Climate Change | 联合国政府间气候变化专门委员会 |
| MDEA | Methyldiethanolamine | 甲基二乙醇胺 |
| MEA | Monoethanolamine | 一乙醇胺 |
| MSW | Municipal Solid Waste | 城市生活垃圾 |
| NH3 | Ammonia | 氨气 |
| NO | Nitric oxide | 一氧化氮 |
| N2O | Nitrous oxide | 二氧化氮 |
| OSHA | Occupational Safety and Health Administration | 美国职业安全与卫生管理总署 |
| TMR | Total Mixed Rations | 全混合日粮 |
| VFA | Volatile fatty acid | 挥发性脂肪酸 |

*新疆农业大学博士学位论文*

# 第1章 文献综述

## **1.1** 非动物源**CH4**、**CO2**和**NH3**的排放

《京都议定书》列出人类排放的温室气体主要有六种[1]，其中包括二氧化碳(CO2)、甲烷(CH4)、氧化亚氮(N2O)、全氟化碳(PFCs)、氢氟碳化物(HFCs)和六氟化硫(SF6)。

《2006年IPCC（联合国政府间气候变化专门委员会）国家温室气体清单指南》界定的温室气体除上述六种以外，还包括：五氟化硫三氟化碳(SF5CF3)、三氟化氮(NF3)和卤化醚。上述这些气体具有非常强的放出和吸收长波辐射的能力，被统称为“温室气体”(Global Warming Potential, GHG)。地表释放出的长波热辐射被这些温室气体所吸收，造成地表与低层大气温度升高，这种现象被称为“温室效应”。受人类活动的影响，大气中的温室气体浓度逐步升高，造成全球气候变暖、海面上升，加剧灾变气候（如干旱、洪水等）发生的强度、频度与广度，地球生态系统发生巨变；除此之外，还会导致地球生物圈出现适应性困难，在造成巨大环境、经济和社会损失的同时，也造成了生物多样性的严重破坏[2]。鉴于此，世界各国的科研工作者们，对CO2、CH4等温室气体的排放源开展了大量研究。

### **1.1.1** CH**4**的排放

CH4是增温贡献仅次于CO2的温室气体，其红外吸收值（3.3μm处有特征吸收值）远高于CO2. IPCC第四次评估报告指出：以100年时间为尺度，单位质量CH4的全球增温潜势(Global Warming Potential, GWP)是CO2的25倍，占全球气候变暖效应的

18%[3]. CH4是大气中含量丰富的有机气体，它主要来源于稻田、天然沼泽、天然气泄漏、反刍动物、白蚁、废水处理、城市垃圾处理场等。

#### **1.1.1.1** 稻田**CH4**的排放

大气中的CH4有相当大一部分来自于稻田的厌氧分解，约占全球CH4总排放量的

5.3%～19%[4]。中国是水稻生产的大国之一，水稻种植面积约占世界水稻种植总面积的18.8%，产量约占世界水稻总产量的38%[5]，位居世界第一。从目前的研究进展来

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

看，我国稻田CH4的排放量占全国CH4总排放量的30%[6]。

稻田排放的CH4主要在土壤耕作层下产生，之后通过水稻植物体输送至大气中。当土壤中的CH4产生速度较小或输送不畅时，大部分CH4在土壤中被再氧化，从而排放量就小。在水稻整个生长季节中，70%～90%在土壤中产生的CH4被再氧化在土壤中[7]，只有较少数量能排放到大气中。稻田CH4在稻田土壤的无氧环境下，厌氧细菌的活动首先为土壤有机质腐败分解，产生CO2和H2或甲酸和乙酸等小分子化合物，这些小分子化合物在产甲烷细菌的作用下产生了CH4。

闵航等[8]通过研究稻田，发现其中产甲烷细菌的主要种类是甲烷八叠球菌属

（*Methanosarcina*）和甲烷杆菌属(*Methanobacterium*)。之后通过详细研究，发现水稻土壤中大部分产甲烷菌种群是马氏甲烷八叠球菌(*Methanosarcina mazei*)、甲酸甲烷杆菌(*Methanobacterium formicicum*)、巴氏甲烷八叠球菌(*Methanosarcina barkeri*)和另两株甲烷杆菌属(*Methanobacterium* spp.)菌株，其最适宜生长和产CH4的pH值为7.0～7.5，温度为40℃。它们在30～45℃之间均可以生长和产CH4，而且不具备乙炔还原酶活性。稻田向大气排放的CH4有三种途径：一是通过植株输导组织从叶柄排出；二是以气泡的形式通过水层排出；三是以扩散形式排出。沈壬兴等[9]研究表明，影响稻田CH4排放的主要因素有：土壤物理化学特性、土壤类型、水稻品种、农业管理方式（如水管理及施肥管理）、气候系统等。蔡祖聪[10]发现冬季淹水稻田（即冬灌田）水稻生长季节的

CH4排放量远高于冬季排水稻田。

从表1-1可以看出，2002年我国水稻种植总面积小于印度，但CH4的排放量却高于印度[11]。从表1-2可以看出，2004年～2009年我国水稻种植面积总体呈上升趋势，个别年份略有下降，CH4的排放量总体呈上升趋势。谢旻等[12]等研究表明：2000年中国稻田CH4排放总量为9.26 Tg，约占CH4总排放量的25%。排放主要集中在中国南方，其中四川省排放量最大，约占排放总量的20%；排放还体现了明显的季节差异，其中夏季排放量最大，占全年排放量的71.8%。朱鲁生等[13]预测到2020年，我国稻田

CH4排放量高方案为6.90 Tg～27.75 Tg，中方案为5.51 Tg～24.48 Tg，低方案为4.67 Tg～22.56 Tg。

*新疆农业大学博士学位论文*

表1-1 全球2002年水稻CH4排放情况

Tab. 1-1 Global emissions of methane form rice in 2002

| 国家 | 种植面积  (106 hm2) | CH4 排放量  (Tg/a)注 | CH4 排放占全球比例  (%) | 单位面积 CH4 排放量  (kg/hm2·a-1) |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 美国 | 1.114 | 0.39 | 1.0 | 350 |
| 中国 | 33.265 | 11.24 | 27.4 | 338 |
| 印度 | 42.321 | 11.17 | 27.2 | 264 |
| 印度尼西亚 | 10.502 | 3.08 | 7.5 | 293 |
| 全球 | 148.239 | 41.00 | 100 | 277 |

引自：王效科（2003）。注：1Tg=1012g，（下同）。

表1-2 中国水稻播种面积和CH4排放量(2004-2009)

Tab.1-2 Rice sown area and emissions of methane from rice in China (2004-2009)

| 年份 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水稻播种面积(106 hm2) 1 | 28.379 | 28.847 | 29.295 | 28.919 | 29.241 | 29.627 |
| 水稻 CH4 排放量(Tg) 2 | 9.59 | 9.75 | 9.90 | 9.77 | 9.88 | 10.01 |

注：1：数据来源于中国统计年鉴2010.2：引自：蔡松锋（2011）。

#### **1.1.1.2** 煤层**CH4**的排放

在煤层的形成过程中，由有机质转化的烃类气体通过运移及散失后，储存在煤层中并吸附在煤的内表面的天然气，叫做“煤层气”，我们亦可称其为“瓦斯”。煤层气是一种多种气体的混合物，其中以CH4的含量为主，占煤层气的95%以上，热值大于

25.44MJ/m3，相当于常规天然气。CH4等气体原本以吸附和游离态的形式存在于煤炭中，随着煤层的开采，这些气体被释放了出来，涌入采掘空间和煤矿坑道，之后通过抽气系统和矿井通风排放到了大气中。IPCC曾经组织各国科学家深入研究了温室气体的排放源和汇，科学家们编制的温室气体排放清单方法指南中指出，煤炭开采活动共有排放源三个：即露天开采、井工开采和矿后活动。露天开采中温室气体的排放包括邻近地区暴露着的煤（地）层释放的CH4和煤炭被开采时释放的CH4。井工开采中温室气体的排放包括抽气系统和矿井通风系统的排放。矿后活动中温室气体的排放包括煤炭在加工、使用和运输过程中产生CH4的排放，也就是煤炭在储存、洗选、运输和燃烧前粉碎等一系列过程中产生的排放。

我国煤炭资源分布地域广阔，煤产量居世界第一，因煤炭开采产生CH4的排放量也居世界第一。煤炭的开采方式主要是井工开采，来自于地下开采的原煤产量可以达

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

到95%左右。煤层赋存条件差异大，部分被开采的煤层属于石炭二叠纪煤层，保存有丰富的CH4，所以突出矿井和高瓦斯在我国占相当份额，我国煤矿瓦斯不仅涌出量大，而且涌出现象普遍。矿井瓦斯分布的区域特征与煤炭资源量的分布正好相反，即华南、东北两区煤炭资源少，而高突瓦斯矿井比重高；相反，华北和西北两区煤炭资源十分丰富，高突瓦斯矿井的比例却很低[14]。钟玲文[15]的研究结果表明：我国煤层CH4含量分布大略呈现出南高北低、东高西低。我国国有重点煤矿中约有半数为高瓦斯和煤与瓦斯突出矿井，但这些矿井涌出的CH4 量却占CH4 涌出总量的85.9%(1994 年)和

86.3%(2000 年)。全国井工煤矿开采过程产量加权平均CH4 排放系数由1994 年的

7.92m3/t增加到2000年的9.30m3/t，即增大了17.4%，表明煤矿开采深度增大煤层瓦斯含量增大的影响。但因同期开采煤量减少，CH4排放量逐年降低[16]。

根据科技部1998年组织完成的《中国气候变化国家研究》，1990年中国煤炭开采和矿后活动产生的CH4排放量为131亿m3，合8.79Tg，占全球煤矿CH4排放量的30%左右。相比之下，1990年澳大利亚煤矿CH4排放为0.82Tg，德国1.23Tg，俄罗斯1.90Tg，美国1.14Tg等[17]。我国1994年和2000年煤炭排入大气量分别为105.97亿m3和97.46亿m3，合7.10Tg和6.53Tg[16]。

表1-3 煤炭CH4排放量、利用量和排入大气量

Tab. 1-3 The coal methane emissions, utilization, and the amount of discharged into the atmosphere

| 项目 | 1994 年 | 2000 年 |
| --- | --- | --- |
| 煤炭产量(106t) | 1 229.79 | 999.17 |
| CH4 排放系数(m3/t) | 8.94 | 10.29 |
| CH4 产生量(Tg) | 7.37 | 6.89 |
| CH4 利用量(Tg) | 0.26 | 0.36 |
| 排放到大气的 CH4 量(Tg) | 7.10 | 6.53 |

引自：郑爽（2005）。注：甲烷密度取6.7×10-10Tg/m3。

#### **1.1.1.3** 沼泽、湿地**CH4**的排放

Khalil[18]估计每年自然和人为排放进入大气的CH4量为515Tg，其中人为来源占

71.88%，自然来源占28.12%，而湿地排放占自然排放的75.96%，处于绝对主导地位。我国一直以来对稻田排放CH4方面研究较多而对沼泽排放CH4方面研究较为落

后。王明星等人[19]经研究后指出，在我国自然湿地向外界排放CH4的量是2.2Tg, Khalil

*新疆农业大学博士学位论文*

等人[20]则认为在我国自然湿地向外界排放CH4的量是1.7Tg。金会军等[21]研究者以青藏高原沼泽CH4排放通量为依据，并在我国湿地面积630 000km2的基础上进行计算，得出湿地向外界排放CH4的量为2Tg。崔宝ft[22]以全区面积11 192.9km2为基础，根据三江平原沼泽CH4排放通量的测定值进行详细研究和计算，得出三江平原沼泽向外界排放CH4的量为0.96Tg。丁维新等[23]对我国沼泽的类型、数量、分布及CH4排放量进行了估算。我国现有沼泽面积93 973km2，81.44%分布于青藏高原和东北地区，其

中泥炭和苔藓泥炭沼泽42 349km2，腐泥沼泽24 977km2，盐化沼泽24 086km2，森林

沼泽2 561km2。腐泥沼泽主要分布于东北地区，泥炭沼泽主要分布于青藏高原。我国沼泽年排放CH4初步估算为1.65Tg～1.77Tg，平均1.71Tg，79.60%来自腐泥沼泽，占沼泽面积45.06%的泥炭沼泽仅排放CH4 0.34Tg～0.36Tg，只占20.61%。青藏高原和西北地区沼泽CH4排放量为0.28Tg～0.30Tg，占CH4排放总量的17.08%，东北和内蒙古地区则高达1.35Tg～1.44Tg，占81.67%。

研究发现，CH4排放存在明显的季节性变化规律，冬季很少，8月份达到最大，为686.4mg/m2·d-1[22]。辽河三角洲芦苇腐泥沼泽的CH4排放则出现多个排放峰值，但都落在7月和8月，总体而言夏季排放量明显高于其它季节[24]。与此相反，对青藏高原泥炭沼泽研究发现，5月和6月CH4排放最多[21]，而处于热带的海南红树林，CH4排放峰值出现在春季，夏季次之，冬季最低[25]。Saarnio等人[26]通过研究芬兰养分贫乏的沼泽，发现观测结果与我国东北地区相符，8月份沼泽释放CH4的量最大，其排放量的范围在115.2mg/m2·d-1～230.4mg/m2·d-1之间；然而在银装素裹的冬季，其排放量仅占全年排放总量的15%～23%，即小于23.04mg/m2·d-1。研究人员通过研究青藏高原的泥炭沼泽，发现这里的泥炭沼泽在每一天当中CH4的排放量有明显不同，其排放率在-19.44mg/m2·d-1～347.04 mg/m2·d-1范围内发生变化。通过研究三江平原CH4的排放量，也发现这里的CH4在一天当中的排放量有显著的变化，然而排放最高峰却出现在一天中温度最低的03: 00，推测可能与白天温度过高，植被关闭气孔限制CH4排放有关[25]。

#### **1.1.1.4** 废弃物处置**CH4**的排放

城市废弃物填埋处理所排放的CH4 是温室气体的主要排放源之一。废弃物产生

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

CH4可分为四个步骤：首先，有机废弃物在需氧的条件下初分解；然后，有机废物又被厌氧的非甲烷菌作用，将这些有机物变成比较简单的结构，形成纤维素、氨基酸、糖和脂肪；接着又变成气体和短链的有机化合物(H2、CO2、CH3COOH、HCOOH和CH3OH)，从而为甲烷菌的繁殖创造了条件；最终结果是产生大约50%CO2 与

50%CH4(体积比)[27]。

全世界每年有22Tg～36Tg CH4来自固体废弃物填埋场，在各种人为CH4排放源中，固体废弃物处理的排放列第3位[28]。英国填埋场CH4排放量估计每年有2.2Tg，约占其CH4总排放量的20%；在美国，填埋固体废弃物每年排放CH4 11.6Tg，占其总排放量的37%；1995年日本填埋场的CH4产量对总量的贡献率达到21.8%～34.4%[29]。

从表1-4可以看出，2004年我国年华东地区城市生活垃圾（Municipal Solid Waste，

MSW）排放的CH4最多，其次是华北和东北地区，西北和西南地区由于城市相对较少，城市规模较小，经济发展相对落后，城市固体废弃物产量较少，CH4排放量也较低[30]。

表1-4 2004年中国不同地区城市Th活垃圾处理场CH4净排放量

Tab. 1-4 CH4 net emissions from MSW in different regions in 2004

CH4 净排放量(Tg)

地区

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 最小值 | 最大值 | IPCC 推荐值 |
| 华北 | 0.283 | 0.509 | 0.544 |
| 东北 | 0.275 | 0.495 | 0.530 |
| 华东 | 0.538 | 0.969 | 1.036 |
| 华中 | 0.254 | 0.458 | 0.490 |
| 华南 | 0.241 | 0.434 | 0.464 |
| 西南 | 0.152 | 0.274 | 0.293 |
| 西北 | 0.129 | 0.232 | 0.248 |
| 合计 | 1.872 | 3.370 | 3.605 |
| 引自：高庆先(2006)。 |  |  |  |

1994年我国废弃物CH4排放量为7.72Tg，其中城市生活垃圾处理排放2.03Tg，占26.30%；废水处理排放5.69Tg。2000年废弃物CH4排放量为5.44Tg，到2005年增长到6.11Tg，其中城市生活垃圾处理排放2.58Tg，所占比例增长较大，达42.15%，废水排放3.54Tg。废水处理中，生活污水处理CH4比例增长到35.16%，主要原因是生活水平的提高，生活垃圾和生活用水增长迅速。就全国分布来看，各地区废弃物处

*新疆农业大学博士学位论文*

置过程中CH4排放量呈东高西低的趋势，经济发展相对落后、人口密度较小的西南、西北地区废弃物CH4排放总量不大[31]。

#### **1.1.1.5** 植被**CH4**的排放

陆地上的植物因其吸收CO2，一直以来都被人类认为是温室气体的吸收器，而实际上它们竟然会释放成千上万吨CH4。通过最近几年的研究成果来看，人们对于CH4的排放源在总体认识上还有一些欠缺。Frankenberg等[32]研究人员发现过去人们对热带森林区域的CH4排放量估计偏低，这一发现是通过比较模式模拟结果和卫星资料反演的CH4浓度得来的。Ferretti等[33]研究人员通过研究南极冰芯中含有的CH4时发现，其稳定碳同位素值δ13C(13C/12C)在一千年至一千五百年间的变化要高于已有的CH4收支理论预期0.3个百分点。Carmo等[34]通过系统性观测以及模式研究，发现巴西亚马逊ft地森林每年都有一定数量来源不明的CH4排放量（4Tg～38Tg）。透过以上现象，证明了在自然界存在尚未被人类发现的CH4排放源的可能性。为此，Keppler等[35]对植物体进行了更进一步的研究，该研究在可控条件下，测量δ13C值以及CH4排放率，发现植被在有氧环境下也会排放CH4，并通过估算认为这部分源排放占到全球的

10%～30%。

谢旻等[36]的研究结果表明，2000年中国地区植被CH4排放总量为11.83 Tg，约占中国CH4总排放的24%，是全球植被总排放的7.8%。其中，森林植被排放量最大，占总量的43.0%，耕地其次(28.3%)，草场次之(19.0%)，其它最小(9.7%)。此外，云南省排放量最大，占全国总排放的13.9%，东北三省排放占总排放的14.6%，内蒙古、四川、西藏、广西等省也有较大排放。我国学者连续3年对青藏高原生态系统的CH4排放进行测定，结果表明：高寒草甸植物群落可以向外界排放CH4，在该植物群落中CH 4排放量较高的是草本的矮嵩草草甸群落，排放量最低的是金露梅灌丛中的木本群落，前者排放量为26.2μg±1.2μg CH4 m-2·h -1，而后者的排放量仅为5.8μg±1.3μg CH4 m-2·h -1[37]。

### **1.1.2** CO**2**的排放

全世界CO2的排放源包括生物源和非生物源。其中生物源主要是通过生物的呼吸

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

作用释放的CO2，而非生物源主要是来自于生物化石的燃烧、大气中CH4的氧化以及有机物被土壤微生物分解释放等途径。而海洋和陆地生态系统是CO2的汇，中国陆地的植被系统就是一个重要CO2的汇。从1980年到2007年，中国CO2的排放量以每年

5.8%的速度从14.6亿吨增加到64.99亿吨。据荷兰环境监测局估算，美国的CO2排放量于2006年就已被中国超越，2007年中国的CO2排放量占全世界排放量的24%[38]。国际能源署(International Energy Agency, IEA)预计在不受任何控制的情况下，中国CO2排放量在2030年时将会达到114亿吨。中国对于全球气候变化起到了主要的影响，但同时也受到了全球气候变暖引起的海平面升高、降水异常和干旱日趋严重的危害。在最近五十年来，每年海平面都会平均升高1.5mm，如果这样持续下去直至本世纪末而不采取任何措施，海平面最终将升高20cm~60cm，到那时海水入侵，广州和上海等沿海大城市将会受到巨大的威胁[39]。

#### **1.1.2.1** 火电行业**CO2**的排放

我国火力发电在电力生产结构中始终占据着主导地位，煤炭消耗占我国总耗煤量的50.47%，是我国最大的CO2排放源。至2008年底，火电装机容量6.03亿kW，火电厂发电2008年累计耗用原煤13.19亿t，占全国煤炭生产量的47.23%。根据1t原煤燃烧约产生1.83 t CO2来核算，估算其CO2排放量为24亿t，约占CO2排放总量的38%。

2009年全国各地火电行业的CO2排放总量中，内蒙古、江苏、ft东已过2亿t大关，河南约1.7亿t，广东约1.5亿t，河北约1.5亿t，ft西约1.65亿t，辽宁、浙江约1.3亿t，安徽约1.1亿t，吉林、黑龙江、上海、福建、湖南、四川、贵州、云南、陕西都在5000万t～1亿t，青海、海南的排放量很小，在1000万t以下。可见，CO2排放主要集中在经济发达的沿海省区市及煤电一体化建设的重点地区。2006年～2009年，除北京、宁夏等地区外，其它地区的CO2排放量都呈上升趋势，其中内蒙古、辽宁、江苏、安徽、ft东、贵州、陕西等地区增长幅度较大，年均增长都在1000万t以上，尤其是内蒙古，年均增长约达2000万t[40]。

#### **1.1.2.2** 钢铁行业**CO2**的排放

钢铁在社会生产生活的各个领域都有着广泛的应用，是不可或缺的战略性基础工业品，是工业化国家不可替代的重要产业。不过，钢铁行业大规模、高耗能的特点，

*新疆农业大学博士学位论文*

也决定了其是中国工业CO2的主要排放源头之一。在中国，钢铁行业的能源消耗占全国能源消费总量的9%～10%，每生产1t钢，采用高炉工艺将排放出2.5t CO2，电炉工艺也要排放0.5t CO2 。中国的钢产量在2000～2009年间出现爆炸式增长，2009年达到5.67亿t，占全球钢产量的46.33%，比2000年上升23.8个百分点。钢铁行业CO2排放点源数量并没有出现很大增长，基本维持在300家左右，2009年为312家，较2000年有少量增长。CO2排放总量呈现非常快的增长速度，2000年排放量为4.02亿t，到

[41]

2009年升至9.69亿t，是2000年的2.4倍，这与中国钢铁产量的迅猛增长是分不开的。

2009年中国各省份钢铁行业CO2排放量显示，河北以2.44亿t的CO2排放量排名首位，其次是江苏、ft东、辽宁、ft西、上海等省市。2000年～2009年间广东的CO2排放量增长了4.8倍，湖南、江西、天津、江苏增长了3倍左右，ft东、河北、ft西、

辽宁、安徽、河南、湖北、上海、四川、内蒙古等省份的增长率也都在2倍左右[42]。我国先进钢铁企业的能耗水平已经接近甚至高出世界先进水平，但从钢铁行业整体看，受产业集中度较低、先进节能技术使用不够普遍、电炉钢产量占比低等几个主要方面因素的影响，行业平均能效水平仍距世界先进水平有不少差距。

#### **1.1.2.3** 水泥行业**CO2**的排放

2005年全球CO2排放量为262亿t，我国占53亿t，其中水泥工业CO2排放占5.8

亿t，占全国总排放量的11%[43]。随着经济的快速发展，我国现在水泥总产量以年均

12%的速度在增长，2009年，水泥产量为16.3亿t，达全球水泥总产量的50%以上，是印度（世界排名第二）的14倍，水泥工业中CO2的总排放也呈逐年上升的趋势[44]。水泥行业CO2排放主要包括工业过程排放和能源消费排放，前者是指碳酸盐在水泥熟料生产过程中分解产生的排放，后者包括电力消费引起的间接排放以及化石燃料在燃烧的过程中引起的直接排放。能源排放由能源结构、水泥产量、能源排放因子和单位产品能耗决定，工业过程排放主要由熟料排放因子和水泥熟料产量决定。在大多数情况下，在水泥行业总排放中，工业过程排放占50～60%，燃料排放大约占45%左右，电力排放约占5～10%[45]。2001年～2010年，水泥工业CO2排放量逐年增长，从2001年的4.55亿t增加到2010年的12.25亿t；2003年的增长率最大，为18.91%；2008年的增长率最小，为4.58%，平均增长率为11.65%, CO2排放量随着水泥产量的增加

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

而增长[46]。

#### **1.1.2.4** 农田**CO2**的排放

土壤排放的CO2量只占少部分，稻田土壤排放的CO2包括土壤呼吸的CO2和甲烷氧化菌氧化CH4产生的CO2。稻田土壤中产生的CO2可经水稻的通气组织通过叶鞘较低部位的气孔和近轴薄壁组织进入大气，因此水稻地上部分排放的CO2包括土壤产生的一部分CO2和植物自身的呼吸[47]。Khalil等[48]测定水稻田CO2的排放通量范围在70mg/m2·h-1～630mg/m2·h-1。宋文质等[49]以农田为代表来粗略估算耕地排放CO2的总量，研究表明，1990年2.5×10 11 m2水田和约7.0×10 11 m2旱田平均排放CO2量分别为74Tg和183Tg，总和为257Tg。康德梦[50]估算1990年我国CO2总排放量为3300Tg，农田排放CO2约占全国CO2源的8%。李长生等[51]研究发现，1990年我国农田土壤因异养呼吸（即微生物呼吸）而排放的CO2量约为0.14Tg～0.39Tg。宋秋来等[52]对我国东北黑土区旱作农田土壤CO2量的排放规律进行了研究，研究表明，农田土壤CO2量排

放通量的变化具有明显的季节性，呈现单峰曲线变化；在温度较低的秋末至翌年早春土壤CO2量排放一直维持较低的水平。而温度较高、降雨充沛的夏季土壤CO2量排放通量一直较高，并且在七月份出现最大值。

#### **1.1.2.5** 交通领域**CO2**的排放

2007年全球交通用油总量达21.61亿t标油，占全球石油总消耗的61.2%，交通部门已经成为全球石油增长最快和消耗量最大的部门[53]。根据IEA统计，2007年全世界交通方面排放CO2共计66.23亿t，是1990年(45.74亿t)的1.4倍，在能源活动排放CO2中所占比重为23%。2030年预计会比2007年增长41%，达到93亿t[54]。2008年美国交通部门CO2排放量占该国全年CO2总排放量的30.32%，共计17.95亿t。美国交通部门自1990年始直至2008年，CO2排放量总体升高了20%[55]。2008年欧盟交通部门的CO2排放占CO2总排放量的24.98%，共计8.29亿t，现阶段大多数工业领域都成功实现了减排，然而在1990年至2008年期间，交通部门CO2的排放量却增长了

21%[56]。

2007年中国交通领域CO2排放量为436Tg，占全年全国能源利用CO2排放的7%，低于2007年全球交通部门23%的排放比例。中国在道路运输方面的CO2排放量占全

*新疆农业大学博士学位论文*

部交通领域排放量的比重为86.32%，名列第一；占总排放量比重第二的是5.49%的水运，接下来是航空运输排放量，占5.14%；铁路运输排放量最小，仅占3.05%[57]。

蔡闻佳等[58]预测，中国公路交通业的CO2排放总量将逐年攀升，到2020年将达到676Tg。樊守彬等[59]针对三种不同排放标准的公交车在实际道路上所排放的尾气进行了研究，发现国Ⅲ排放标准柴油公交车在实际道路上尾气CO2排放因子为1.10g/m，国Ⅳ排放标准柴油公交车尾气CO2排放因子为0.99g/m，国Ⅲ排放标准压缩天然气公交车尾气CO2排放因子为1.02g/m。蔡博峰等[57]研究发现，中国各省交通运输CO2排放水平相差很大。东部沿海省份交通领域CO2排放量高于西部内陆省份，这与东部沿海地区经济发达有关，但也不排除江西、安徽等个别排放量较低的省份。新疆是作为

西部省份中CO2排放水平较高的地区。广东省这个沿海且经济发达的省份不论是水运、道路还是航空运输强度都很大，故排放总量最大，可达到46.91Tg。青海省排放量最小，仅有1.34Tg。西藏由于旅游业较为发达，带动其交通运输活动缴青海省更为频繁，其排放量可达1.96Tg。各省中由于各种运输方式产生的CO2排放比例也有一定的差异，广东、浙江、上海等沿海省市水运CO2排放占主要比例；海南、上海、北京等城市航空排放CO2的比例较高；辽宁、河南、河北等地占比例较高的是铁路运输；内蒙古、西藏、云南、吉林道路运输排放CO2的比例最高，甚至高于95%。

### **1.1.3** NH**3**的排放

随着中国国民经济的快速增长和人民生活水平的提高，中国向大气中排放的活性氮（生物可利用性氮）总量逐年增加，已经成为亚洲地区氮排放量最大的国家。研究表明，中国大陆地区大气NH3的排放量从1950年的2.6Tg增加到2007年的16.0Tg，排放量呈逐年增加的趋势。NH3的排放源主要有畜禽粪尿、人类粪尿、氮肥施用、氮肥与合成氨生产、建筑装饰等。1991年全国NH3的排放总量为8.92Tg，其中畜禽、氨肥施用、人粪便与氮肥生产的排氨量分别为64%、18%、17%和1%，排放强度最大的地区在中东部和四川的成渝地区，全国平均NH3排放强度为0.9kg/km2·a-1，全国总排

放量由1951年～1992年增加了3.32倍，同期畜禽排放量增加了3倍，人排放增加了

2倍，氮肥生产和施用排放量则急剧增加了845倍[60]。1995年经统计我国排放NH3

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

的总量是10.6Tg，到2004年排放量是12.0Tg。我国在1996年之前NH3的排放量大致相同，在1997年至1999年经历了下降后，排放量变化逐步稳定。据统计，在2004年我国NH3总排放量中，畜禽排泄与合成氨生产的贡献率为69.2%，氮肥施用为15.2%，人类粪便为13.9%，氮肥为1.9%[61]。由于光学反应的影响，硝酸盐和氨氮等气溶胶粒子由大气中的NH3生成，会使大气能见度降低，危害人类健康，还会引发营养盐循环的生态失衡以及淡水和土壤酸化，最后影响生态多样性，危害生态系统。

#### **1.1.3.1** 人类粪尿**NH3**的排放

人类粪尿的NH3产量取决于人口数量与排放和处理条件。Buijsman[62]估算平均每人每年排放0.3kg，而王文兴等[60]则估算为1.3kg。我国人口大部分在农村，卫生条件差，人均排氨量比欧洲高。

#### **1.1.3.2** 土壤及施肥**NH3**的排放

施用氮肥后，氨的释放量是肥料损失的一个重要途径。研究结果表明，不同的氮肥，不同的施用方式，造成的氨排放量也有很大差距。欧洲各国氮肥以硝酸按钙、尿素和硫铵为主，我国则主要用碳酸氢氨，其次是尿素、硝酸铵钙，氯化铵和稀氨水用量较少[63]。土壤本身具有生物活性，即不在人为的影响下也会向大气中排放NH3，我们称之为土壤排放的背景值，所以农田田块自身产生NH3排放的背景值也是一个重要的源。

#### **1.1.3.3** 氮肥与合成氨生产**NH3**的排放

在合成氨厂里，NH3扮演着恶臭污染源的重要角色。最近几年一些合成氨厂频繁发生环境纠纷问题，原因多数是由氨污染造成的，不仅给企业造成了经济损失，也产生了一定的社会负面影响。据报道，无组织排放的气态NH3已经引发了人们的重视，因为它很容易使人类和环境遭到严重损害[64]。在合成氨厂，无组织排放的NH3主要源头位于氨泵房，泵类、压缩机或阀门等在运行中发生泄漏和散发，另外在贮运过程中，贮罐的管线运输和呼吸阀也会发生无组织排放。1992年中国氮肥生产总量达到1570.45万t纯氮，碳酸氢铵的产量占氮肥的55%，合成氨产量为2298.3万t[60]. Buijsman[62]认为合成氨厂的氨排放因子为0.8kg/t，生产化肥和硝酸的工厂氨排放因子为5.0kg/t，而Moller等[65]研究德国的合成NH3厂和化肥厂，发现NH3的排放因子为10kg/t。兰

*新疆农业大学博士学位论文*

国栋[66]在2007年冬季对乌鲁木齐市米东区（有大型化工企业）的NH3浓度进行了网格布点采样，结果表明，该地区NH3污染严重，其浓度为乌鲁木齐市其它城区的5倍。

#### **1.1.3.4** 建筑中**NH3**的排放

一般建筑室内NH3污染来源有三种类型：一是室内排水管存水弯处蓄水不足而不能封闭下水系统中气体的上升排逸，有时排水系统底部污水汇集处的各类气体（包括

NH3）甚至化粪池的沼气均有可能通过排水系统的管道发散到建筑中的空气中，造成污染；二是家装材料中的增白剂和添加剂，这些材料中大都含有氨水，但该物质释放较快，在空气流通的情况下大概1至3个月即消失殆尽，不会对人体造成过大危害；三是建筑混凝土使用的高碱混凝土膨胀剂、防冻剂等都含有氨类物质，它们在墙体中随着环境湿度、温度的变化还原成NH3并且得到释放，造成室内NH3污染[67]。

## **1.2** 动物源**CH4**、**CO2**和**NH3**的排放及危害

### **1.2.1** 动物源**CH4**的排放及危害

2009年12月7日在哥本哈根举行的世界气候大会，引起了全世界的关注。温室

效应引起的气候恶化已成为21世纪全球面临的严重挑战之一。世界气象组织发布的公

告显示，从19世纪末到20世纪末的100年中，全球年平均气温上升了0.7℃[68]。畜牧业作为一个为人类提供肉、蛋、奶的关键行业，正向规模化、产业化、标准化方向快速迈进。在畜牧业快速发展的过程中，畜牧业的温室气体排放也极大地破坏了生态环境。

动物源CH4排放主要包括两部分：动物消化道发酵所排放的CH4和粪便管理系统所排放的CH4，其中消化道发酵CH4排放指的是反刍动物反刍过程中的CH4排放。动物消化道中微生物发酵过程中产生许多微量气体，在反刍动物胃中气体组成大约为：

CO2占40%, CH4占30%～40%，H2占5%，O2和N2少量[19]。饲料中的淀粉和蛋白质在其它微生物的作用下，被分解成挥发性脂肪酸(Volatile fatty acid, VFA)、H2和CO2等物质，在产甲烷菌的作用下生成CH4。产生的CH4通过反刍以嗳气的方式排出体外。甲烷菌合成CH4主要有三个途径：（1）以CO2和H2为底物；（2）以甲酸、乙酸和丁酸等

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

VFA为底物；（3）以甲基化合物为底物（表1-5）。以乙酸为底物的CH4合成占30%，以氢和二氧化碳为底物的占70%[69]。瘤胃八叠球菌是唯一可以利用甲胺、甲醇或乙酸的微生物。CH4的生成是放能反应，可以合成ATP。此外，粪便堆放也可产生大量的CH4。其原理是在厌氧条件下，微生物和甲烷菌分解VFA、CO2、H2和醇类等有机化合物而产生。

表1-5 产甲烷菌的底物及其发酵反应方程式

Tab. 1-5 Substrate of methanogenic bacteria and the fermentation reaction equations

| 底物(Substrate) | 反应式(Reaction equations) |
| --- | --- |
| H2 和 CO2 | 4H2 + CO2  CH4 + 2H2O |
| 甲酸(CH2O2) | 4HCO2H  CH4 + 3CO2 + 2H2O |
| 甲醇(CH4O) | 4CH3OH  3CH4 + CO2 + 2H2O |
| 甲醇(CH4O)和 H2 | CH3OH + H2  CH4 + H2O |
| 甲胺(CH5N) | 4CH3NH2 + 4H+ + 2H2O  3CH4 + CO2 + 4 NH  4 |
| 二甲胺(C2H7N) | 2CH3CH2NH2 + 2H+ +2H2O  3CH4 + CO2 + 2 NH   4 |
| 三甲胺(C3H9N) | 4CH3CH2CH2NH2 + 4H+ + 6H2O  9CH4 + 3CO2 + 4 NH   4 |
| 乙酸(C2H4O2) | CH3CO2H  CH4 + CO2 |

引自：冯仰廉（2004）。

中国饲养的动物数量多，2007年各种动物饲养量占全球饲养量的比例分别是：牛

8.41%、ft羊23.20%、绵羊15.46%、猪50.67%，这些动物都是CH4排放量较大的源。

1988年我国家养动物和动物废弃物CH4排放量为6.314Tg，其中反刍动物排放5.67Tg，占89.8%；1990年为6.61Tg，其中反刍动物排放5.91Tg，占89.4%；2004年为12.79Tg，反刍动物的排放总量为8.85Tg，占世界排放总量的10.3%，其中90.6%为动物消化道排放，9.4%为动物粪便排放[70]。中国动物源CH4主要是由黄牛、水牛和ft羊排放的，三者排放量占了中国2004年动物排放总量的近75%，排放量分别为总量的53.0%、

11.5%和11.4%。动物反刍过程中消化道CH4排放主要是黄牛，其排放量占总消化道排放总量的64.0%。动物粪便中猪是主要的排放源，其占粪便排放总量的比例为73.1%。从表1-6可以看出，2004年～2009年，奶牛的饲养数量始终在不断增加，其肠道及粪便的CH4排放量也在逐年上升。蔡松锋[2]对2004年～2009年我国饲养动物的CH4排放量进行了估算，并预测2009年～2020年，我国动物CH4排放的年平均增长率为

*新疆农业大学博士学位论文*

3.15%。

表1-6 我国饲养动物的年均数量及CH4排放量(2004年～2009年)

Tab. 1-6 The average head of animals and methane emissions in China

| 项目 | 动物 | 2004 年 | 2005 年 | 2006 年 | 2007 年 | 2008 年 | 2009 年 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 奶牛 | 8.74 | 9.60 | 10.76 | 12.26 | 12.27 | 12.37 |
| 饲养动物数量(106 头) | 非奶牛 | 144.07 | 148.67 | 149.92 | 137.28 | 137.95 | 138.75 |
|  | 羊 | 565.06 | 594.60 | 613.37 | 541.35 | 542.57 | 556.25 |
|  | 奶牛 | 0.49 | 0.54 | 0.60 | 0.69 | 0.69 | 0.69 |
| 肠道 CH4 排放量(Tg) | 非奶牛 | 6.34 | 6.54 | 6.60 | 6.04 | 6.07 | 6.11 |
|  | 羊 | 2.83 | 2.97 | 3.07 | 2.71 | 2.71 | 2.78 |
|  | 奶牛 | 0.14 | 0.15 | 0.17 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| 粪便 CH4 排放量(Tg) | 非奶牛 | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.14 | 0.14 | 0.14 |
|  | 羊 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.12 |

引自：蔡松锋（2011）。

此外，我国来自动物的CH4排放具有一定的地域特征和季节差异。林余等[71]研究表明，黄河流域是我国来自动物排放CH4比较集中的地区，其中华北平原和黄河下游这些肉牛养殖较多的占主要部分，在西南地区以四川省为代表排放量也较大；中国来自动物的CH4排放总量和消化道排放CH4随时间的变化不明显，而动物粪便的CH4

散发量随时间的变化较明显，即夏季最大，春季和秋季次之，冬季最小。

### **1.2.2** 动物源**CO2**的排放及危害

动物源CO2的排放主要来自家畜的呼吸作用，每头500kg的干奶牛每小时产生

135.6g的CO2，主要是通过呼吸作用产生的[72]。此外，如表1-5所示，以甲酸、乙酸和丁酸等VFA为底物的CH4合成及以甲基化合物为底物的CH4合成，其产物除生成

CH4外，还产生了大量的CO2，以嗳气的方式经口排出体外[73]。

据联合国粮农组织(Food and Agriculture Organization, FAO)估测，畜牧业排放的

CO2气体占总CO2排放量的9%[74]，并以每年至少0.5% (1.8μmol/mol)的速度增长。IPCC披露大气中CO2浓度在2009年达到387μl/L，为历史最高值[75]。Sedorovich等[76]的试验表明，在47 hm2土地（其中70%为草场）上饲养80头奶牛，每年1 hm2土地排出的

CO2等效当量为20 195kg，相当于每生产1kg牛奶产生1.45kgCO2. Capper等[77]报道

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

每生产1kg牛奶可产生2.31kgCO2。刘晃等[78]估算出2008年我国水产养殖的CO2排放总量约为9.89Tg，占全国CO2排放总量的0.17%，其中淡水池塘养殖的CO2排放量占

73.8%。

### **1.2.3** 动物源**NH3**的排放及危害

Moller等[65]用排放因子法计算欧洲各国氨排放量表明，动物排放的贡献最大，占

75%以上，其中有超过80%的排放源是动物粪便，低于20%的排放源是动物饲料。动物粪尿以及饲料的有机氮的分解是畜禽舍中NH3的主要来源。在猪舍中，粪便的管理、猪舍的结构、饲料和粪便中氮的含量以及环境条件决定了NH3的排放率。奶牛向环境中排泄的氮主要是尿氮和粪氮。由于日粮中含有角蛋白等不溶性蛋白质，一些难以消化的含氮物质未经消化吸收便排出体外；此外，如果日粮的氨基酸不平衡或蛋白质水平偏高，多余或不配套的氨基酸在体内代谢分解后会随尿液排出体外[79]。

王远孝等[80]对南京市活禽交易市场的NH3浓度进行的测定表明，NH3平均浓度为

0.091mg/m3，并有难闻的刺鼻气味，夏季尤甚，而在农贸市场外和中央则基本检测不到。活禽交易区家禽密集，其环境类似于畜舍，空气流动性较差，家禽活动，排撒粪便，废物堆积发酵皆对空气质量产生影响，因此NH3的浓度高于农贸市场外和中央。中国是养猪大国，每年来自猪养殖过程中的粪尿很多，2001年达到4.82亿t，约为当年全国畜禽粪尿总量的1/4[81]，其所造成的环境污染非常严重。据报道，在农户散养条件下，育肥猪猪粪在“沼气模式”和“堆积模式”下的NH3排放因子分别为4.75kg/头·a -1～4.93kg/头·a -1和7.36kg/头·a -1～7.50 kg/头·a -1，成年母猪分别为8.64 kg/头·a -1～

8.97 kg/头·a -1和13.38 kg/头·a -1～13.64 kg/头·a -1；集约化养殖条件下，育肥猪、成年母猪、幼猪NH3排放因子分别为3.13 kg/头·a -1～3.29 kg/头·a -1、5.76 kg/头·a -1～6.12 kg/头·a -1、0.57 kg/头·a -1～0.60 kg/头·a -1[82]。刘东等[83]对河北省猪粪尿氨的挥发量进行了研究，研究表明2004年河北省猪粪尿NH3挥发量约为0.285Tg，且农户散养下猪粪尿

NH3挥发量约为集约化养殖下总量的3倍之多。表1-7给出了畜禽养殖中NH3的排放因子，从中我们可以看出：每头牛的NH3排放量是猪的4.3倍，这与其粪便排泄量有关[61]。

表1-7 畜禽养殖中NH3的排放因子(kg NH3 /头·a -1)

*新疆农业大学博士学位论文*

Tab.1-7 Annual NH3 emission factors for livestock (kg NH3 /animal·a -1)

| 畜禽种类 | 栏养和粪便储存 | 粪便施用 | 放牧 | 总计 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 牛 | 7.396 | 12.224 | 3.403 | 23.043 |
| 猪 | 2.251 | 2.836 | — | 5.357 |
| 禽 | 0.091 | 0.154 | — | 0.248 |
| 马 | 3.900 | 3.600 | 4.700 | 12.200 |
| 羊 | 0.381 | 0.693 | 0.623 | 1.697 |

引自：李新艳（2012）。

奶牛向环境中排泄的氮主要是尿氮和粪氮，排出体外的粪氮和尿氮通过不同的方式对环境产生影响。粪氮和尿氮散发到空气中，会成为酸雨形成的影响因素之一[79]。长期堆放的粪便会造成土壤板结，危害植物。粪尿会污染地表水和地下水，危害人类的健康。大量的含氮物质会造成水体富营养化，导致水生动物和植物死亡，还会使水稻等作物大量减产，并严重影响沿岸的生态环境。正常情况下NH3在空气中含量很低，

不会对人及动物造成危害，但如果紧闭畜舍门窗，就会造成NH3大量滞留，引起畜禽中毒。长期吸入低浓度氨(3mg/m3～13mg/m3)会使人体血液中的尿素水平明显上升，出现这一情况对人体是十分有损害的[84]。高浓度的氨会刺激员工的眼结膜，产生流泪等症状。家畜受到长期而少量的氨刺激，采食量、日增重及生产力都会下降。在畜牧生产中，氨的慢性中毒往往不易被觉察，但在生产上已遭到损失。因此，必须做好预防低浓度氨的慢性中毒。

## **1.3** 常用减少反刍动物**CH4**和**NH3**排放的方法及存在的问题

由于动物源CO2的排放以嗳气的方式经口排出体外的较少，主要来自家畜的呼吸作用，因此动物源CO2减排的主要途径是通过提高牛羊的生产性能、减少饲养数量来实现。我国作为一个拥有13亿人口的发展中国家，人均肉、奶水平均远远落后欧美等发达国家，这就限制了通过减少牛羊饲养数量达到减排CO2的手段，因此这一方法并不适用于我国现有国情，再加上CH4的温室效应远高于CO2，所以，本小节只阐述常用减少反刍动物CH4和NH3排放的方法及存在的问题。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

### **1.3.1** 常用减少**CH4**排放的方法

在饲喂相同饲料的条件下，随着犊牛年龄的增长，其CH4排放量的增加是由于其采食量的增加所致，与品种和年龄无关[85]。影响CH4生成量的基本机制主要有两个：一是瘤网胃中无氮浸出物的含量，二是瘤胃中产生的VFA的比例。根据以上两种机制，可以采用调控采食量、日粮精粗比、改变饲料加工处理方式，加入脂类添加剂和甲烷抑制剂等方法来降低CH4的生成[86]。

#### **1.3.1.1** 采食量

甲烷能的损失对反刍动物来说非常大。当日粮消化率为40%时，反刍动物甲烷能损失为消化能的15%～16%；当维持状态下的粗饲料消化率为80%时，反刍动物甲烷能损失为消化能的9.0%[87]。一般而言，饲养水平、饲粮组成和消化率的差异导致的甲烷能损失占饲料总能的2%～15%[88]。因此，降低瘤胃内CH4的产量不仅对缓解温室效应有重要意义，而且可以减少反刍动物瘤胃发酵过程中能量的损失，提高饲料的利用率。随着反刍动物采食量的增加，CH4排放量也随之增加，但饲粮总能中用于CH4生成损失的能量却相应减少[89]。采食量仅能够减少CH4生成过程中能量损失的相对含量，其绝对生成量还与其它因素有关。

#### **1.3.1.2** 日粮种类

CH4的排放量与精料的种类有着密切的联系。以大麦为基础日粮时，甲烷能占总能量的6.5%～12%；以玉米为基础日粮时甲烷能在5%以下[90]。McCaughey等[91]发现给肉牛饲喂苜蓿和干草的混合物，CH4损失的能量占采食总能的7.1%；而单独饲喂干草时，占总能的9.5%。

#### **1.3.1.3** 日粮精粗比

韩继福等[92]的研究表明动物瘤胃的丙酸产量与CH4排放量呈显著的负相关性。萧宗法等[93]给荷兰种干乳牛饲喂不同精粗比的日粮（粗料为半干青贮草）后发现，精料比例增加至50%以上时，其24 h的CH4产量开始降低。张爱忠等[94]分别对绒ft羊饲喂粗料（青干草）为70%和80%的日粮，发现前者的丙酸产量明显高于后者。

改变精粗比虽然可以有效降低CH4的产量，但也产生了一定的副作用，如与人争粮、增加了氮的投入与排放等[75]。而且丙酸比例过高（33%以上）时，还会影响生产性

*新疆农业大学博士学位论文*

能[95]，乳用反刍动物的乳脂率会降低，甚至导致产乳量下降，而且往往容易引起酸中毒、蹄叶炎、过肥等问题[96]。因此，应该合理安排日粮精粗比。

#### **1.3.1.4** 饲料的加工和贮存方式

牧草的物理处理（例如切碎和制粒）、化学处理（如氨化和碱化）和生物处理（如青贮）等对CH4的排放也有一定影响。粗切的牧草比切短的牧草会使反刍动物排放的CH4增多[97]。牧草的细胞壁在加工时被破坏，从而提高了饲料的利用率，同时VFA比例也发生改变[98]。秸秆经化学或生物处理后，纤维素类物质的分解度增加，秸秆细胞壁膨胀，便于微生物纤维素酶渗入，易于消化。在生产实践中，反刍动物饲粮中采用氨化和切碎的秸杆，生产单位产品的CH4减少量大于10%[99]。

#### **1.3.1.5** 饲喂方式

反刍动物日粮中的粗饲料能够保持瘤胃食物结构层的正常作用，而加入精料会使之破坏，少量而多次地饲喂精料有助于提高食糜在瘤胃内的通过速度，有利于提高饲料的利用率和吸收率，有利于纤维物质在瘤胃内的降解和发酵。先粗后精，以及先饲喂粗饲料，然后多次添加精料，使得瘤胃内产生的VFA以丙酸为主，这样既可以减少饲料的损耗，又可以减少CH4和CO2的排放，还可以改善动物的生产性能，且不会影响产奶量和乳成分。

#### **1.3.1.6** 环境温度

反刍动物瘤胃CH4的产量与环境温度呈正相关。在温度较低时，绵羊瘤胃生成的

CH4会降低30%，这是由于随着温度的降低，瘤胃内的发酵趋向于丙酸型发酵，因此

CH4的产量会降低[100]。

#### **1.3.1.7** 添加脂类物质

饲粮中添加椰子油、菜籽油、葵花油和亚麻酸等脂肪可抑制CH4的生成。其机理如下：（1）不饱和脂肪酸能竞争性地利用氢，从而抑制甲烷菌的活动。（2）发酵类型向丙酸发酵类型转变，在丙酸发酵的过程中能竞争性地利用氢，从而减少CH4的产生。（3）对原虫具有抑制作用。植物油、乳脂、C18不饱和脂肪酸等对原虫具有毒性[101]。（4）纤维素等养分被脂肪包裹，导致瘤胃微生物难以发生作用[102]。

油脂对瘤胃中的甲烷生成菌和原虫具有毒害作用，尤其是会减少原虫的数量，所

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

以过量添加油脂将会出现纤维素消化率降低的问题。此外，添加的油脂会在消化道中形成钙皂，降低钙的吸收率。在以后的研究中，需要了解油脂与其它营养成分之间的互作机理，解决油脂降低CH4产量与降低纤维素消化率之间的矛盾。

#### **1.3.1.8** 驱除原虫

反刍动物的除虫方式有日粮调控、添加天然化合物、生物学试剂等。Newbold[103]等发现一种热带饲料树的叶子具有抗原虫效果；Mclnerney[104]发现皂角苷对原虫有很强的毒性。皂甙类物质可以与真核细胞膜上的胆固醇发生作用，改变细胞膜的通透性。但是使用皂苷有可能会引起胀气[105]。传统的生物制剂虽然可以减少原虫数量，但是有时原虫数量与CH4产量并不一致[106]。资料表明，饲喂高精料日粮时，去原虫抑制CH4生成的效果更明显。驱除原虫可能会改变瘤胃中菌群的微生态环境，从而影响原虫对粗纤维的消化作用，因此运用去原虫的方法减少CH4的生成还有待于进一步研究。

#### **1.3.1.9** 甲烷抑制剂

在降低CH4生成方面，许多化合物具有与脂肪酸相同的效果。这类化合物被称为甲烷抑制剂。它们抑制CH4生成的主要途径有：毒害瘤胃内形成CH4的微生物；捕获和减少将CO2转变为CH4的电子；抑制甲基化反应的酶[86]。

##### （1）离子载体化合物

莫能菌素和拉沙里菌素均可显著抑制细菌产生氢和甲酸，减少CH4生成，同时还可以提高饲料的转化率[89]。McGinn等[107]饲喂肉牛75%大麦青贮+19%的大麦时，添加6%莫能菌素，CH4产量明显降低。Tedeschi等[108]认为莫能菌素可以降低25%的CH4产量。林雪彦等[109]也证明莫能菌素水平与瘤胃微生物产气量呈线形负相关。但

Rumpler等[110]发现一些细菌在短期内对离子载体敏感，时间长了便产生适应性。反刍兽甲烷短杆菌对莫能菌素、拉沙里菌素不敏感，可能是由于这些微生物合成ATP时是利用底物磷酸化而不是利用氧化磷酸化的缘故[111]。因此，离子载体化合物在生产中应用时只能产生短期效果。

##### （2）多卤素化合物抑制剂

氯化甲烷等多卤素化合物对甲烷的生成菌均有抑制作用。然而，这类物质容易被一些瘤胃微生物适应或降解，且容易挥发，所以在生产上很难让人取得满意的结果[112]。

*新疆农业大学博士学位论文*

三氯乙酰、三氯乙基己二酸和溴氯甲烷抑制CH4生成的时间较短。但人们发现溴氯甲烷和α-环式糊精的复合物具有良好的化学稳定性，不但可以明显降低CH4的产量，还不会影响瘤胃内纤维的消化率[113]。因此，研究并应用含有多氯素化合物的复合物来减少反刍动物CH4的产生量具有十分重要的意义。

##### （3）有机酸

有机酸可以降低乙酸和丙酸的比值，从而降低CH4的产量。其原理是通过提高其它菌对氢和甲酸的利用来对CH4的生成进行调控。苹果酸添加剂可以抑制CH4的产量。添加延胡索酸盐也有较好的效果，而且不会影响纤维的消化[114]。

##### （4）添加微生物制剂

微生物添加剂能改变微生物区系组成，改变种群平衡，间接地降低CH4 产量。

Frumholtz等[115]报道，在不含有底物的人工瘤胃中，每日添加250mg米曲酶，CH4产量下降50%. Mutsvangwa等[116]发现给公牛饲喂酿酒酵母(1.5kg/t饲料)可以明显降低

CH4产量。迄今为止，国内外关于益生素的研究，主要停留在应用效果的研究之上，基础研究十分薄弱，对益生素的作用机制了解更少。因此，关于益生素对CH4产量的影响，需要进一步研究。

##### （5）抑制甲烷合成相关酶的活性

蒽醌类物质(Anthraquinone, AQ)可以直接作用于甲烷菌，阻断电子的传递链，并 在与细胞色素和电子传递有关的ATP合成的偶联反应中起解偶联作用，进而能够阻止甲基辅酶M被还原成CH4. Garcia-Lopez等[117]的体外试验证实了添加蒽醌能够显著降低CH4的产量。四氢甲烷蝶呤(tetrahy-dromethanopterin, H4MPT)是一种在产甲烷菌体内合成CH4的关键辅因子，RFA-P合成酶可以催化H4MPT的合成，添加RFA-P合成酶抑制剂可以降低CH4 的生成[118]。甲羟戊二酸单酰辅酶A 还原酶的抑制剂

Mevastatin和Lovastatin也是甲烷菌的抑制剂。

##### （6）添加其它抑制剂

除以上所述外，还有许多甲烷抑制剂、甲烷营养菌、染料、单宁酸等都能够对CH4

的产生起到一定的调控作用。一种日本辣根油可减少牛体内甲烷产生菌的数量，抑制

CH4的生成[119]。Sar等[120]发现一种野生型的大肠杆菌(*E. coli* W3110)可降低27%的CH4

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

产量。反刍动物营养中关于生物素前体物的研究已经取得相当多的成果，多数结果认为其可以降低CH4产生量。此外，还有利用针对甲烷菌的特异性抗体等新方法来调控

CH4生成的报道[121, 122]。

#### **1.3.1.10** 利用沼气池减少**CH4**排放

牛粪便最常见的处理方式是堆放。沼气的主要成分是CH4，大约占沼气总体积的50%～70%，其次是CO2，大约占总体积的30%～40%。每吨干牛粪、猪粪和鸡粪在中温发酵情况下分别可产生约300m3、420m3和490m3的沼气[123]。在保持相同发酵浓度、同等温度的条件下，发酵气体中CH4含量的大小顺序为：牛粪>羊粪>猪粪[124]。沼气的热值为18 017 kJ·m -3～25 140 kJ·m -3，相当于1kg原煤或0.74 kg标准煤所产的

热量[125]。按照IPCC 2006年推荐的计算方法[126]，在我国南方，一个仅处理4头猪粪便的沼气池，每年可减排2.0t～4.1tCO2当量的温室气体。因此，利用畜禽粪便生产清洁能源，对于降低温室气体排放和发展可再生能源都有着重要的意义。

#### **1.3.1.11** 其它方法

研究表明粪便堆放前期的CO2和CH4排放速率较大，中后期较慢[127]。表面覆盖会减少液态粪便CH4排放量，平均减少38%[128]。陆日东等[129]的研究表明牛粪在堆放时覆盖玉米秸秆还会减少CO2的排放。进行家畜的品种改良，提高个体生产性能，可以间接地减少CH4的排放[130]。随着科技的发展，基因克隆、转基因技术的不断完善，可以利用外来基因来增加瘤胃内的细菌与甲烷菌的竞争能力，从而可以控制CH4的产生。

### **1.3.2** 常用减少**NH3**排放的方法

奶牛氮摄入量与粪氮、尿氮及总氮排泄量呈正相关关系，尿液总氮中尿素氮的含量占80%以上[131]。增加蛋白质的摄入量能够迅速增加尿氮的含量，并且超过动物蛋白质需要量氮的几乎都是通过尿液排出体外。因此，改变日粮蛋白质水平能够显著影响尿氮排泄量。粪氮排泄量相当稳定，约占干物质采食量的0.6％[132]。可以通过日粮调控等途径以减少排泄物中含氮有机物的含量，从而降低畜舍内空气中氨的浓度。在畜禽饲料内添加丝兰属植物提取物、微生态制剂、合成氨基酸和酶制剂可以提高畜禽

*新疆农业大学博士学位论文*

对饲料的利用率，以达到减少氮排放的效果。

#### **1.3.2.1** 丝兰属植物提取物

丝兰属植物提取物的有效成分是丝兰皂甙，能抑制尿酶的活性，使尿素不能分解成NH3和CO2，从而可以降低畜舍空气中氨的浓度。添加丝兰皂甙还可以使血清中肌酸、胰岛素水平上升，促进蛋白质的合成，并且能减少能量、蛋白质和氧气的消耗[133]。

#### **1.3.2.2** 添加合成氨基酸

如果日粮中的氨基酸组成与动物所需的氨基酸比例相适应，即达到“理想蛋白质”的状态，这时候蛋白质的利用率达到最高，氮排出量最少。在准确估测家禽各种氨基酸的需要量和各种饲料氨基酸消化率的基础上添加人工合成的氨基酸，既可以保证家禽正常的生产性能，又可以减少氮的排出量。此外，添加延胡索酸和柠檬酸可提高胃

蛋白酶的活性、减缓胃的排空，有利于消化吸收，从而提高饲料利用率，减少NH3的生成。

#### **1.3.2.3** 饲料的加工方式

合理调制日粮可以提高饲料利用率。将饲料制成大小适中的颗粒，会增加饲料与消化道的接触面积和改善适口性，畜禽的消化率因而也得到提高。饲料的膨化处理和颗粒化处理能使随粪便排出的干物质减少三分之一。

#### **1.3.2.4** 添加植酸酶

植物性饲料中含有植酸、单宁、胰蛋白酶抑制因子等抗营养因子。饲料中添加酶制剂通过补充动物体消化酶分泌的不足或增加动物体内不存在的酶，能有效降低饲料中的抗营养因子，促进营养物质的消化吸收，提高饲料的利用率，使粪便和氮排出量减少20%。

#### **1.3.2.5** 改善畜舍养殖环境

第一，合理设计畜舍，设置良好的除粪装置和排水系统。第二，从卫生管理着手，应及时清除粪便和污水。

第三，改善舍内的温热环境特别是温度和湿度。由于氨极易溶于水，所以当舍内湿度过大时，氨被吸附在墙体和屋顶上，并随水分渗入建筑材料中，当舍内温度上升时，又挥发逸散出来污染空气。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

#### **1.3.2.6** 其它方法

将动物的粪便进行无害化处理，添加有效生物菌群(Effective Microorganisms, EM)进行除臭，经过高温好氧与低温厌氧发酵，再经过烘干、分解去杂、粉碎、混合、制粒、干燥、冷却等生产工艺精制成绿色生物有机肥。从时间的连续性和空间的多层性上延长产业链，提高资源的利用率[134]，如将养牛业与种植业有机结合在一起，将牛粪尿渗入土壤，有机物被微生物分解，进而被植物利用。应集约化集中饲养，例如某些养殖地区有“托牛所”，养殖户可以将自家散养的牛寄托到规模化的现代养殖场饲养，此举也可起到减少NH3排放的效果。

### **1.3.3** 存在的问题

上述常用减少CH4和NH3排放的方法具有一定的缺点，例如增加牛羊采食量仅能够减少CH4生成过程中能量损失的相对含量，其绝对生成量反而会增加；增加精料比例会增加氮排放、浪费粮食、导致乳脂率下降、引起酸中毒、蹄叶炎、过肥等问题；添加脂类物质会出现纤维素消化率降低、钙吸收下降等问题；驱除原虫会导致胀气、破坏瘤胃微生态环境；添加甲烷抑制剂的研究还处于起步阶段、成本过高、长期使用效果下降；修建沼气池的成本很高，并且存在技术推广服务、设施维护保养、北方冬季产气率低等诸多现实问题；在日粮中添加丝兰属植物提取物、微生态制剂、合成氨基酸和酶制剂等方法虽能有效降低动物NH3的排放，但是其成本较高；改善养殖环境、及时除去粪尿只是降低了畜舍中NH3的浓度，但是这些含氮物依然会渗入土壤及地下水对环境造成危害。虽然氨化饲料、先粗后精，先粗后多次添加精料的饲喂方式、降低环境温度等方法相比其它方法具有低成本、对牛羊应激较小的优势，但是其减少CH4排放的量比较少。因此，寻找一种新的外源性的减排方法迫在眉睫。介于上述出现的问题，利用外源性的吸附材料对CH4、CO2和NH3进行吸附具有一定的可行性，既不会对动物的生产性能造成影响，还能达到良好减排的效果。此外，一些吸附剂吸附这些气体后还可以进行解吸重复利用或留作他用，下面就对吸附剂的相关知识及常用的吸附剂进行介绍。

*新疆农业大学博士学位论文*

## **1.4** 吸附基础理论

### **1.4.1** 吸附作用的概念

固体、气体和液体的分子之间都存在着相互作用力。处于物质内部的分子或原子受力均衡，但是处在界面层上的分子或原子由于两边体相中分子对它的作用力不同，受力并不均衡。例如在固相中，表面分子或原子受到内部密集的固体分子对它的引力要远远大于其上方气体分子对它的引力，这些力总和垂直于固体表面并指向固体内部。固体不具有流动性，无法像液体那样用减小表面积的方法来减少表面张力，因而固体表面分子或原子会对与其接触的气体分子产生吸引力，从而达到稳态。这种在不同相的界面上，物质的浓度自动发生累积或浓集的现象称为吸附(adsorption)[135]。通俗地说，就是指各种气体、蒸气以及溶液里的溶质被吸着在固体或液体物质表面上的作用。尤其是在表面积很大的情况下，这种吸附力的作用也非常强。

### **1.4.2** 吸附相关名词解释

几乎所有的吸附现象都是界面浓度高于本体相（正吸附: positive adsorption），但也有些电解质水溶液，液相表面的电解质浓度低于本体相（负吸附: negative adsorption）。在界面上已经被吸附了的物质称为吸附质(adsorbates)，在体相中能够被吸附的物质称为吸附物(adsorbate)，在大多数情况下，吸附质和吸附物不加区分，笼统的成为吸附质。能有效地从气相或液相中吸附某些组分的固体物质称为吸附剂(adsorbent)[136]。对气体混合物的各组分具有不同的溶解度而能选择性地吸收其中一种组分或几种组分的液体被称为吸收剂(absorbents)。被吸附的原子或分子重新返回到气相或液相中，称为解吸或脱附(desorption)。吸附过程是吸附质分子不断往吸附剂表面凝聚，同时又有分子从吸附剂表面返回的过程。当被吸附的分子数量与逸出的分子数量相等时，就达到了吸附平衡(adsorption equilibrium)。吸附平衡是一个动态平衡，与温度和压力有关。我们把在恒定温度下进行的吸附过程称为等温吸附(isotherm adsorption)，把在恒定压力下进行的吸附过程称为等压吸附(isobaric adsorption)。吸附过程是一个放热过程，其放出的热称为吸附热(adsorption heat)[137]。在一定的温度和压力条件下，一定量的吸附剂吸

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

附吸附质的量称为吸附量(adsorption amount)，一般用1g(或1m2)吸附剂所吸附的吸附量表示。常用的单位有：g/g、g/m2、mol/g、mol/m2、ml/g、ml/m2等。吸附量是吸附研究中最重要的物理量，对于比较吸附剂的优劣和吸附条件等具有重要的意义。

### **1.4.3** 吸附作用的分类

根据吸附质与吸附剂表面分子间结合力的性质，可分为物理吸附、化学吸附和交换吸附。

若吸附质分子与吸附剂表面的作用力是物理性的，即由范德华力、氢键作用力所引起的，为物理吸附方式。物理吸附的吸附热较低，一般低于41.87kJ～62.80kJ。通常来讲，物理吸附的过程是可逆的，一般情况下不需要活化能，吸附及解吸的速度都非常快，容易脱附，其吸附无选择性。也就是说，任何气体在任何固体上都能够发生物理吸附。但是，由于某些气体分子的直径大于固体孔的大小，无法进入孔中，从而某些固体吸附剂会表现出一定的吸附选择性。物理吸附可以是单层的，也可以是多层吸附[138]。如活性炭对气体的吸附，在吸附过程中不改变原来物质的性质，只要升高温度，就可以使被吸附的气体从活性炭表面逸出。

若被吸附的分子和吸附剂表面的分子或原子之间发生了电子的转移、原子的重排或旧的化学键的断裂和新化学键的生成等现象，即发生了化学作用，这种吸附方式为化学吸附。由于在吸附过程中形成了化学键，因此化学吸附的吸附热接近于化学反应的反应热，远远大于物理吸附的反应热。在化学吸附中，吸附剂对吸附质的选择性比较强，被吸附的气体一般需要在高温下才能解吸，而且被吸附的物质即使逸出，往往也已经产生了化学变化，所以化学吸附大都是不可逆的过程[137]。一般催化剂都是以这种吸附方式起作用，如气相催化加氢中，镍催化剂对氢的吸附就是一种典型的化学吸附。

交换吸附是指吸附质的离子由于静电引力作用聚集在吸附剂表面的带电点上，并且置换出原先已经结合在这些带电点上的其它离子。交换吸附是一种特殊的吸附过程，通常是可逆性的化学吸附[139]。

表1-8 比较了物理吸附和化学吸附的不同[136, 140]。

表1-8 物理吸附和化学吸附的区别

*新疆农业大学博士学位论文*

Tab. 1-8 Difference between physical and chemical adsorption

| 吸附性质 | 物理吸附 | 化学吸附 |
| --- | --- | --- |
| 吸附力 | 范德华力，氢键作用力 | 化学键力 |
| 吸附热 | 较小，接近气体的凝结热 | 较大，接近化学反应热 |
| 选择性 | 无 | 有 |
| 稳定性 | 不稳定，易解吸 | 较为稳定，不易解吸 |
| 吸附分子层 | 单分子层或多分子层 | 单分子层 |
| 吸附速率 | 较快 | 较慢 |
| 吸附温度 | 吸附质沸点附近 | 远高于吸附质沸点 |
| 脱附性质 | 可以完全脱附 | 脱附困难，常伴随化学反应 |

引自：赵振国（2005）；姜兆华（2000）。

两种吸附本质区别是吸附力的性质，可以通过吸附热进行鉴别。物理吸附和化学吸附并不是独立发生的，在含有多种吸附质的溶液中往往是同时存在物理吸附和化学吸附。如在高温时会发生物理吸附，而在低温时也可能会发生化学吸附，甚至两者交替发生。在污水处理中的吸附作用往往表现为几种吸附的综合作用，由于吸附剂、吸附质及其它因素的影响，可能使得某种吸附起主导作用。在化工生产中，常用用固体吸附剂处理流体混合物，将其中的一种或多种组分吸附在固体表面，从而达到混合物组分分离的效果，其中所涉及的主要是物理吸附[141]。

### **1.4.4** 吸附等温线

对于一定的吸附剂和吸附质组合，吸附量与温度和压力之间互成函数关系，因而可以固定其中一个参数，对另外两个变量作曲线，所得到的曲线便称为吸附曲线(adsorption curve)。

分别固定温度、压力和吸附量，可得到吸附等温线，吸附等压线和吸附等量线。其中最常使用的是吸附等温线，它反映了某一固定吸附温度下吸附量随压力的变化。它可以体现出吸附剂和吸附质的性质以及两者间的作用情况[135]。

对于单一气体在固体上的吸附可以用六种形式的吸附等温线来表示[142]，如图1-1

所示。

Ⅰ型等温线表明，低压时，吸附量随组分分压的增大而迅速增大，当分压达到一

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

定量后，吸附量不再增加。通常情况下，这是单分子层吸附的特征曲线。

Ⅱ型等温一般被认为是不严格的单层到多层吸附。拐点的存在说明了由单层吸附向多层吸附进行了转变。

Ⅲ型等温线说明吸附剂与吸附质之间的作用力相对较弱。

Ⅳ型等温线说明吸附中存在毛细管凝聚现象。

Ⅴ型等温线说明吸附质与吸附剂之间相互作用较弱，与Ⅵ型相似，通常由一些中孔或微孔炭表现出来。

Ⅵ型等温线极为少见，但具有特殊的理论意义，代表了在均匀非孔表面上逐步的多层吸附，每一台阶高度都代表了不同吸附层的吸附量。

化学吸附只有Ⅰ型等温线一种，而物理吸附则Ⅰ型～Ⅵ型六种都有。

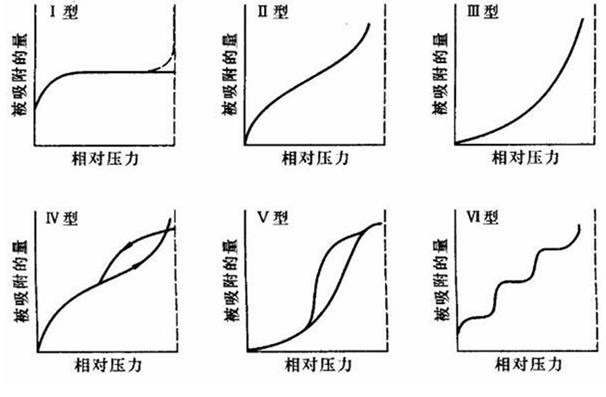


图1-1 六种类型的吸附等温线

Fig. 1-1 Six types of adsorption isotherms

目前还没有能通过吸附质和吸附剂的相关物性去直接计算吸附等温线的普遍办法，只有通过试验的测定，然后按照一定的吸附理论拟合处理来得到吸附等温式。测定原则是在一定温度下，将吸附剂置于被吸附的气体中，达到吸附平衡之后，再测定平衡压力和吸附量，最后根据所得数据拟合出该温度下的吸附等温线。

*新疆农业大学博士学位论文*

### **1.4.5** 影响气体吸附的因素

影响气体吸附的因素很多，主要有吸附剂、吸附质和吸附的操作条件等[143]。

#### **1.4.5.1** 吸附剂的影响

气体的吸附总量随吸附剂表面积的增加而增加。在吸附剂体积一定的情况下，吸附剂的表面积越大，其吸附的气体就会越多。另外，吸附剂表面的微孔结构的分布对吸附过程的速率也有影响。吸附剂的极性是影响吸附过程的另一个主要原因。通常情况下，由于具有极性的吸附剂对吸附质主要靠静电引力进行吸附，因而它对极性吸附质的吸附性就大；对于不具有极性的吸附剂（如活性炭纤维），它就更能够吸附非极性吸附质分子。

#### **1.4.5.2** 吸附质的影响

由于位阻效应，一个吸附质分子不能渗入比最小直径还要小的孔隙中去，这里的最小直径是指临界直径。此外，吸附质的沸点和饱和性以及相对分子质量的大小，都会影响吸附量的大小。用活性炭纤维作为吸附剂时，对结构类似、相对分子质量越大、沸点越高的吸附质吸附得越多。一般而言，气体吸附质的浓度越大，吸附量也就越大。

#### **1.4.5.3** 吸附操作条件的影响

##### （1）温度

对于物理吸附，低温是有利的，所以应该尽量在低温下进行。对于化学吸附，由于温度的升高会加快化学反应速率，因而要适当提高吸附时的温度，以增大吸附速率和吸附量。

##### （2）压力

增加气相的压力，吸附质的分压便会增大，有利于吸附的进行。但增加气相压力会在工业上造成能耗的增加，还会给吸附操作和吸附设备带来一些更高的要求，因此一般不为此而添加增压设备。

##### （3）气流速率

如果气流速率太大，不但造成了压力的损失，而且会使气体分子与吸附剂的接触时间过短，不利于吸附，从而会降低吸附效率。倘若气体流速过低，要达到一定的吸附量，又会使设备体积增大。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

### **1.4.6** 吸附剂的选择

实际生产中的吸附剂应具备如下的要求[144]：第一、内表面巨大。

第二、对不同的气体必须具有选择性吸附。

第三、吸附容量大。它是吸附剂吸附能力的标志。吸附剂的吸附容量越大，在相同条件下吸附剂的应用量越少。

第四、热稳定性和化学稳定性良好。

第五、来源广泛，价格低廉，以适应对吸附剂日益增长的需要。第六、使用寿命长，易于再生。

## **1.5** 常用吸附剂的研究进展

常用的吸附剂有活性炭、沸石分子筛、膨润土、粘土、石墨、Na2CO3水溶液、粉煤灰、TiO2、固态胺、复合型胺基吸附纤维、乙醇胺、活性Al2O3、硅胶、离子交换树脂、吸附膜、鸟粪石等，随着材料科学的发展，这些天然或人工合成的吸附材料已经应用在航天、石油、天然气、环保、污水处理、染织、工厂废气、建筑装修、核废气及放射性气体处理等诸多领域。

### **1.5.1** 活性炭

活性炭(activated carbon)具有微晶结构，微晶排列完全不规则，晶体中有微孔、过渡孔、大孔，使它具有很大的内表面，其比表面积为500m2/g～1700m2/g，故具有优异的吸附能力。生产活性炭的原料是一些含碳物质如木材、泥炭、煤、石油、果核、聚氯乙烯、呋喃树脂、酚醛树脂、聚四氯乙烯、废轮胎等。其中无烟煤、烟煤和果壳是主要原料。它可用于溶剂蒸汽的回收、烃类气体提取分离、动植物油和精制、空气或者其它气体的脱臭、水和其它溶剂的脱色等。因其具有发达孔隙结构，已成为常用

CO2、SO2和NO等气体的常用吸附剂和催化氧化还原载体。由于来源广、价格低、吸附容量大、吸附性能好，在环境领域应用广泛且效果显著[145]。

*新疆农业大学博士学位论文*

#### **1.5.1.1** 气相吸附应用

将活性炭与储氢合金组合成复合材料，可以在温和的条件下储存氢气。例如炼油厂的催化干气中往往含有大量氢气，采用此类活性炭为吸附剂可在较低的压力下将干气中的氢气回收。欧美等国利用球形活性炭合作开发出新型纺织材料，已经被用于制造全身型透气式防护服、飞行服、消毒衣和抗皱内衣等。

##### （1）空气净化过滤

建筑装修材料、家具散发的化学物质以及室内吸烟产生的烟气，是现代人患气喘、过敏、免疫性疾病的罪魁祸首。以活性炭为吸附材料的空气净化器适用于家庭及办公室，能迅速达到净化效果[146]。孙剑平等[147]的研究结果表明，活性炭能够有效去除室内甲醛污染。

##### （2）电厂排烟脱硫

煤和石油的使用都会造成大量硫的排放，全球硫污染的防治已经成为大气污染防治的一个重要内容。将活性炭负载Co、Ni、Mg和V的化合物后可以脱除SO2。此外，将普通活性炭放入含有9%的Na2CO3的复合溶液中，可制成对H2S具有良好的吸附效果的改性活性炭吸附剂[148]。

##### （3）油汽回收

美国、日本、荷兰等国开发出了高效吸附和脱附油汽的特种活性炭，可以降低汽车排出的废气对大气的污染。北京燕ft石化炼油厂安装活性炭油气回收装置的直接回收率为0.24%，仅此一项，2006年节约的资金就达150万元[149]。在当今能源日益紧张和大气污染日益加剧的情况下，以活性炭为吸附材料的油气回收技术在全国石油石化企业将具有更广阔的推广前景。

#### **1.5.1.2** 液相吸附应用

活性炭的液相吸附主要应用于制药工业、食品工业、化学工业和环保行业。其中水处理方面是活性炭液相吸附应用最广泛的市场。

##### （1）水处理

活性炭水处理系统正向着小型化，便捷化的方向发展。卡尔冈炭素公司研发了一种结构紧凑的全不锈钢饮水处理设备，内部装填近1t的粒状活性炭，最大可处理饮

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

用水流量为0.27m3/min。当处理完毕后，用户可以将此设备作为运输方便的容器运回生产公司，该公司会对使用后的活性炭进行再生。

##### （2）重油的脱色除臭

重油和柴油等在生产的过程中会因氧化而变色，直接影响了油品的商业价值，经专用活性炭进行脱色处理后，其色度可以达到国家标准。活性炭也可用于含硫量超标的汽/柴油，经过活性炭处理后，汽/柴油的含硫量可以达到国家标准，可以彻底去掉恶臭味。

##### （3）吸附金属离子

Norit公司制造出世界上最优质的重金属回收用活性炭，该产品微孔发达、强度高，堆积密度高，吸附、脱附速度快，可以吸附海水中的多种贵金属和稀有金属[150]。孙鸿等[151]用煤矸石，在不同的条件下，制出A型和X型沸石-活性炭复合材料，研究表明：该复合材料具有中孔和微孔双重孔结构特征，同时具有亲水性、亲油性和离子交换性，可一次性脱除废水中的重金属Cr3+等有毒污染物。

#### **1.5.1.3** 临床医疗应用

##### （1）口服紧急解毒药用活性炭

近几年，将活性炭用作口服紧急解毒药的应用研究取得了重要进展[152]。在芬兰一份治疗调查报告中显示，有近60%的乙醇或甲醇性中毒患者选择口服活性炭疗法后，治疗效果显著。在俄罗斯，政府已经允许让腹泻和中毒的儿童接受口服活性炭的临床治疗。日本选用球状活性炭这一吸附材料给患有肝脏和肾脏障碍的实验犬口服，服用后延长了寿命。在我国香港，活性炭已成为中毒患者急诊治疗的首选方案。

##### （2）血液净化用活性炭

目前，医学上已经将活性炭作为血液净化的典型应用。近几年，国内外对活性炭的成形技术、使用方法和吸附性能进行了大量研究，相继出现了各种用亲水凝胶、高分子材料包被的活性炭、炭膜等医用活性炭吸附剂。血液灌流用球状活性炭可以吸附引起肾脏障碍的物质并将它们排出体外，大大降低了体内毒素的累积速度。

##### （3）癌症治疗用活性炭

活性炭能够吸附抗癌药物，可让抗癌药物缓慢释放。活性炭吸附抗癌药物后能够

*新疆农业大学博士学位论文*

定向分布于淋巴结，可长时间维持较高浓度，此外，活性炭在移动到淋巴结的同时能够将淋巴结染黑，从而可以指导淋巴结的清除手术[153]。

活性炭其它领域具有非常多的应用，例如：1）活性炭用于电池电极材料，可获得与锂离子电池同样大容量的蓄电能力。2）活性炭可作为土壤改良剂，促进植物的生长。

3）用于家禽饲料添加剂、杂草抑制剂和花卉保鲜等。4）用于温度控制，可以制造吸附恒温器，获取超低温[154]。

我国的活性炭总产量位居世界第二，仅次于美国，出口量位居世界第一，但发展水平仍较落后，存在如工艺设备陈旧、原料利用滞后、新产品开发力度小、生产原料单一等问题。随着配煤技术、原料煤处理技术、催化活化等技术在我国活性炭厂的推广应用，我国活性炭有望朝着多品种、高质量的方向发展，以满足国内外众多不同用户的需求[155]。

### **1.5.2** 沸石

1756年，瑞典矿物学家Freiger Axel Fredrick Cronstedt在冰岛玄武岩杏仁状孔隙内发现了一种低密度、软性的白色透明矿物，该矿物在进行加热时，显示出独特的发泡特性，因而他把这种新矿物命名为“zeolite”，意为“沸腾的石头”，即“沸石”[156]。人们对沸石的了解历经了漫长的过程，直至20世纪50年代后期，美、日等国勘查出具有工业意义的沉积型矿床后，沸石才成为重要的工业矿物。到目前为止，沸石的理论研究和实际应用都得到了迅猛的发展，被广泛应用于石油化工、建筑、环保、洗涤等诸多新兴领域。特别是在环境保护行业，沸石无毒无害的性质以及独有的选择吸附性、催化性能满足了环境保护发展的需要，有着很好的应用前景。

#### **1.5.2.1** 沸石的种类

沸石是沸石矿物的总称，迄今世界上已发现的天然沸石已达43种之多，较常见的有菱沸石、丝光沸石、钠沸石、斜钙沸石、方沸石、斜发沸石等。沸石的矿物组成中除了含沸石族矿物外，伴生的矿物还有云母、绿泥石、石英、方英石、长石等矿物。人工合成的沸石已有100多种，而且仍不断有新的品种面世[157]。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

#### **1.5.2.2** 沸石的结构

沸石的分子式可以用(Na, K) x(Ca, Sr, Ba, Mg) y[Alx+2ySin－(x+2y) O2n] mH2O来表示。其中，

x代表碱金属离子个数，y代表碱土金属离子个数，n表示硅铝离子个数之和，m表示水分子个数[158]。沸石的结构可分为三个部分：铝硅酸盐骨架；骨架中相互连接的孔隙

（孔道或孔穴）；在孔道或孔穴中的阳离子和水分子。构成沸石骨架的基本结构是硅氧四面体和铝氧四面体[159]，在这种四面体中，中心是硅离子或铝离子，每个硅或铝离子周围有四个氧离子，如图1-2所示。



图1-2 沸石结构

Fig. 1-2 Zeolite structure

硅氧四面体之间通过角顶上的公用氧离子连接，形成多种形式的骨架结构。硅氧四面体中的硅离子被铝离子置换则形成了铝氧四面体，但铝氧四面体之间一般不能直接相连，其间至少要有一个硅氧四面体。硅氧四面体中Si-O间距约为1.6, O-O 间

距约为2.6Å，铝氧四面体中Al-O间距约为1.75, O-O间距约为2.5Å。相邻的硅

氧四面体和铝氧四面体通过氧桥连接起来，在二维平面上显示为四元环、五元环、六元环、八元环、十元环、十二元环、十八元环等多种封闭环状结构。这些环状结构再通过桥氧连接形成三维空间，构成不同形状的规则多面体，构造出沸石的孔穴或笼，如a笼、p笼、Y笼、六角柱笼、八角柱笼、八面沸石笼、立方体笼等。环或笼在三维空间以不同方式连接构成了沸石晶体中的一维、二维和三维孔道体系[160]。常见的六种沸石骨架结构如图1-3所示[161]。

沸石的骨架结构非常空旷，晶穴体积约占总体积的40%～50%，独特的晶体结构

*新疆农业大学博士学位论文*

使其具有大量均匀的微孔，孔径大多在10Å以下。其微孔孔径与一般物质的分子大小相当，这就是沸石具有的选择吸附特性的主要原因，即沸石微孔孔径的大小决定了可以进入其晶穴内部的分子或离子大小，只有比沸石孔径小的分子或离子才能进入微孔。



图1-3 常见沸石的骨架结构(a.方钠石；b. LTA型；c.八面沸石；d. NaP沸石；e.丝光沸石；f.方沸石)

Fig. 1-3 Framework struetures of zeolites(a. SOD; b. LTA; c. FAU; d. NaP; e. MOR; f. ANA)

#### **1.5.2.3** 沸石的性质

##### （1）沸石的离子交换性

大量研究表明，沸石孔道内表面具有很强的静电力场和极性，其骨架上的平衡阳离子极易与周围的NH发生交换[162]。所用的阳离子可否将沸石中的Na+交换下来，主要取决于交换阳离子的性质和沸石的晶格结构。当改变外部条件时，如溶液的温度、浓度、pH值和阴离子类型等都会对交换过程产生一定的影响。

4

##### （2）沸石的吸附性质

沸石不同于活性炭，具有两个突出的特点，分别是沸石的选择性吸附和高效率吸附。在通常情况下，沸石结构中的孔道和孔穴中会有水分子存在，这些水分子围绕着

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

可交换的阳离子形成水化球，一般在350℃～400℃加热数小时后，这些水分子才会逸出。只有那些有效直径比孔道小的分子才会被沸石吸附在孔道和孔穴中，而那些直径过大的分子将会被排斥在外，这就是沸石的选择性吸附[163]。

沸石分子筛还是一种高温吸附剂，在较高温度下，沸石分子筛仍能吸附相当数量的水分子，而活性炭和硅胶，在较高温度时则大大丧失了吸附能力。由此可知：沸石的吸附作用远远超过活性炭和硅胶等一般吸附剂。

此外，与活性炭等吸附剂不同的是，沸石的分子结构除了具有较大的色散力之外，还有较大的静电力，其主要是由于沸石晶格空穴中分布有阳离子，同时部分格架中氧也具有未被抵消的负电荷，于是在这些粒子周围便形成了强大的电场。在色散力和静电力的共同作用下，沸石对低浓度、高温、高速的极性流体，仍有较大的吸附作用。而且对极性、不饱和以及易极化的分子都具有优先选择吸附的作用。

##### （3）沸石的催化性能

沸石具有庞大的吸附表面积，可以容纳很多的吸附质在其表面上进行化学反应，所以沸石可作为有效的催化剂或催化载体。此外，沸石结构中具有硅铝酸盐格架电荷和平衡离子的电荷，具有局部的高电场，因而可以用于加速碳离子型的反应。

#### **1.5.2.4** 沸石的用途

##### （1）沸石在农牧业中的应用

沸石具有较强的盐基交换作用和阳离子吸收容量，晶格的构造决定了其较强的吸收水分、气体以及离子的能力。例如将沸石粉直接施于土壤中，可提高土壤的盐基交换量，使土壤中K+、Ca+、Na+、Mg+等阳离子增加，提高土壤肥力，实现农作物增产，是一种非常不错的土壤改良剂。沸石对干旱土壤也能带来益处，由于旱田土壤处于氧化条件下，氮肥极容易变为硝酸而被雨水溶解带走，如果施用沸石可以防止氮肥硝酸化。此外，由于沸石是一种含碱金属和碱土金属的硅铝酸盐矿物，酸性土壤施用沸石后，酸度会降低，甚至变为中性，这有助于肥料肥效的发挥，有利于农作物生长[164]。

利用天然沸石的多孔结构和强吸附性能，可以生产出长效肥料和持续性肥料。将沸石粉加入肥料中，可以吸附氨氮等气体和NH等，使肥料免于流失。经试验，在化肥碳酸氢铵中加入30%～35%沸石粉制成的沸石碳铵，具有不结块，不挥发、氨味小、

4

*新疆农业大学博士学位论文*

不刺鼻、使用方便、成本低等特点，并使碳酸氢铵由速效肥变为长效肥[165]。据报道，美国己研制出天然有效、可再生、缓释的离子交换肥料的第一代产品（ZP-1型沸石肥料），这种肥料将NH或K+交换体用作不溶性矿物（沸石）和溶液中游离阳离子的过渡房，当植物从离子交换体中吸收营养元素后，沸石又释放营养元素给交换体。由于化学反应的缓冲效应，防止了氮肥的流失，并且当土壤重新被NH或其它离子交换体漫润时，沸石肥料还会再生使用。ZP-1型沸石肥料不仅可交换NH、K+、Ca2+等，还可以稳定释放出磷，满足植物生长的需要。试验表明，这种肥料不仅对当季作物有效，而且肥料剩余营养量足够再维持两个生长季的需要。通过室内、花园和田间试验说明这种肥料在农业应用上具有广阔的前景。

通过沸石的离子交换性能和吸附性能，交换有杀菌作用的重金属离子，可使挥发性农药或杀菌剂由沸石载体暂时保存起来，然后缓慢释放、供应，将高毒农药低毒化，以延长药效、消除或降低农作物中的残余毒性，减少环境污染。

4

4

4

试验表明，在畜禽饲料中加入磨细的天然沸石粉，能促进畜禽新陈代谢，改善肠胃功能，加速生长，增强体质，减少疾病，并且可降低饲料成本。

天然沸石除可作为富氧剂用于鲜鱼的运输和保存外，还可用于水果、蔬菜、鲜花的防腐、保鲜。

##### （2）沸石在化工业中的应用

根据天然沸石的离子交换性能，经过加工处理的沸石做自来水的软化剂，除去水中硬离子效果比离子交换树脂和氧化镁去除水中硬离子的效果好。用此软化剂处理锅炉硬水使之软化，可以代替价格较高的磺化煤和树脂，降低了成本，收到很好的经济效益[166]。

天然沸石可直接用于造纸行业中，如果用经过处理的沸石做造纸添加剂，可取代部分滑石粉，效果很好，提高了纸张的质量，并且成本比较低，有待于作更深入的研究。

天然沸石经过加工处理制得牙膏摩擦助剂，可取代牙膏生产中的α-氧化铝和价格较高的磷酸氢钙，利用此摩擦助剂制得的牙膏保氟性能比较好，存放五个月后，氟含量保持在70%以上，可以降低牙膏生产的成本，提高牙膏的质量。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

天然沸石经加酸加碱改性处理而制成的P型沸石洗衣粉助剂，用其9%可取代洗衣粉生产中6%的三聚磷酸钠，配制的洗衣粉主要指标均达到或超过全磷洗衣粉的质量指标，且色泽洁白，去污力较强，泡沫少，易于漂清，用手洗衣物时对皮肤无刺激，在生产中，减少了三聚磷酸钠的用量，降低了三聚磷酸钠对水质和环境的污染以及对人身健康的影响，同时还降低了洗衣粉的原料成本，具有一定的经济和社会效益。

利用经过加工处理的沸石替代塑料工业中的轻质碳酸钙，加入聚氯乙烯中，强度较好，与轻质碳酸钙比较，效果相类似，而且比重比轻质碳酸钙小，但产品白度不如轻质碳酸钙好，可以用于制造白度要求不高的塑料制品中，经济效益显著。

JMT型干燥剂是根据天然沸石分子筛的特性研究加工的新产品，用于一些化工产品的脱水和深度干燥，经干燥后的产品含水量降至10ppm以下，这是目前国内工业生产中普遍采用的冷冻干燥法所无法比拟的，而且耐酸性能好，这是人工合成沸石远远不能达到的。同时，此干燥剂价格远低于目前化工工业中常用的合成沸石和硅胶以及冷冻干燥法，具有显著的经济效益[167]。

##### （3）沸石在建筑材料业中的应用

将沸石与杀菌除臭剂按照一定的比例加入建筑用涂料中，由于沸石的强吸附性，对杀菌活性组份起到了很好的固定作用。在涂料使用期限内，缓慢释放活性组份，可有效杀灭细菌，提高了杀菌剂的使用效果。沸石的离子交换作用，使涂料中的过渡金属离子以多种价态或多种化学环境存在，形成了活性不同和杀菌机理各异的活性物质存在形式[168]。

将硅酸盐水泥的混合材料中的高炉矿渣用天然沸石替代，可以从根本上改变水泥的安定性，水泥标号也都能稳定在325号～425号。同时，沸石水泥后期的强度高，增长率大，水化热低，水泥合格率可达100%。另外，在400号或500号的矿渣水泥中再掺入10%的天然沸石可生产出“两掺水泥”，增加40%的产量。用钢渣60%～70%、沸石25%～30%、石膏8%～10%组成的混合粉磨可以制造“沸石钢渣水泥”。利用沸石，还可以生产“石灰沸石水泥”、“沸石无熟料水泥”以及“低熟料沸石钢渣水泥”等建筑用水泥[169]。

采用已吸收过硫酸铝的沸石岩在600℃下焙烧，经细磨后配入灰泥或熟石灰，可

*新疆农业大学博士学位论文*

成为良好的固体材料；将沸石用作人造纤维板的填充剂，可制造出轻质增强板材。据报道，用含玻璃纤维78.8%、沸石5%、二氧化硅10%、淀粉5%、石蜡0.5%等原料制造出的高强度特种人造纤维板，其抗渗性和抗弯强度均有大幅度提高；膨胀沸石岩由天然沸石岩破碎锻烧而成，它作为混凝土的轻骨料，可配制轻质高强混凝土；天然沸石岩作为无机发泡剂，可以替代铝粉等发泡剂；用斜发沸石代替水泥可制成加气混凝土；用沸石作为硅质材料可制做轻质高强板材；此外，沸石还可以用来制作泡沫塑料以及建筑石料[170]。

##### （4）沸石在环保业中的应用

含氨氮的物质会引起水体的富营养化，不仅影响了鱼类的生长，还会破坏水体的生态环境。利用沸石去除工业废水以及生活污水中的氨氮，已成为国内外研究的热点。利用沸石的离子交换性，可有效去除水体中的氨氮，并且沸石容易再生[171]。天然沸石的结构特点决定了它只能吸附一些小分子的有机物，而大分子有机物则不能进入孔道，这种择形吸附的特性使得沸石能够选择性的去除有机物，有效地吸附水中极性强（溶解度较大）、分子量较小的溶解性有机物。重金属不能被生物降解为无害物质，水体中重金属主要来源于金属矿ft、冶炼、电镀、农药和染料等行业，这些重金属在水体中富集后会对水体造成污染，天然沸石具有良好的吸附性和离子交换性能，能够去除水体中的重金属物质[172]。氟是所有元素中电负性最高的，是一种化学性质非常活泼的非金属元素。氟离子大量存在时，具有毒性作用。将斜发沸石通过酸处理后，能将水体中的氟元素吸附在沸石晶穴内，并且吸附效果显著[173]。

沸石具有很强的吸附功能，对气体分子如NH3、H2S、CO2等有很高的亲和力，即使是在低浓度、较高温度的条件下仍有吸附作用，因此是性能稳定、效果显著的吸附剂，可用于废气的处理和空气的净化。将天然沸石与活性炭混合后制成的过滤材料，可对烟气（主要成分CO2、SO2、NH3、亚硝胺等其它有机气体）进行吸附过滤，降低了这些有害组分对大气的污染。

由于天然沸石具有选择吸附性，因而它还可以用作对放射性核废弃物的处理和回收。2011年3月11日，日本福岛第一核电站1号反应堆所在建筑物爆炸后，福岛第

一核电站的运营商东京电力公司称，该公司计划将11500吨含有放射性物质的污染水

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

倒入大海，以释放存储空间，由此引发的核电工业产生的放射性废弃物的安全处置问题，得到人们的普遍关注。目前，多数核电站主要采用地质处理的方式，例如废物罐、缓冲或回填材料和地质体。近年来研究发现，沸石对某些放射性核素（如60Co、90Sr、

137Cs 等）有良好的吸附能力，并且不会受到辐射的影响，而普通的离子交换树脂会因

受到高辐射而发生降解和失效[174]。

### **1.5.3** 膨润土

膨润土又叫膨润岩或膨土岩，是以蒙脱石(Montmorillonite)为主要成分的粘土岩，常含少量伊利石、高岭石及沸石、长石、方解石等杂质。膨润土被称之为“万能土”，在非金属矿产开发利用中有着重要的地位，备受人们关注。膨润土在早期主要应用铸造型黏结剂生产方面但是需求量并不大，而在近年来，膨润土应用范围不断延伸和扩展。现在已经广泛于食品、机械、冶金、石油、交通、化工、医学、造纸和环保等行业。因此膨润土的需求量也相应大幅度增加。全世界膨润土资源丰富、分布广泛，我国膨润土资源约占全世界总量的60%，总蕴藏量超过70亿t，已探明的储量约17.4 亿

t，在全国23个省、市、自治区有所分布。主要集中分布于新疆、广西、内蒙以及东北三省，其中新疆是全国目前已探明储量最大的膨润土矿区[175]。

#### **1.5.3.1** 膨润土的种类

膨润土可分为钙基膨润土、钠基膨润土、铝（氢）基膨润土等。天然膨润土都属于无机膨润土，以钙基膨润土居多，由于其实际应用性能通常不够理想，需要人为地加入一些阳离子，因加入阳离子的种类不同，得到的膨润土产品的性质也不相同，如果加入的是Na+、Al3+、Li+、Ca2+、Mg2+等无机阳离子，得到的则是钠基改型膨润土或锂基改型膨润土等无机膨润土，若加入的是有机阳离子，得到的则是有机膨润土[176]。

#### **1.5.3.2** 膨润土的结构

膨润土的主要矿物成份为蒙脱石，因此其基本性能由蒙脱石决定，蒙脱石的属性及相对含量是影响膨润土性能的主要因素。蒙脱石化学式为：

Al2O3·4SiO 2·3H 2O或(Mg, Ca) O·Al 2O3·5SiO 2·nH 2O

蒙脱石的晶体是由两个硅氧四面体及中间夹杂的一个铝氧八面体组成，属2: 1层型，

*新疆农业大学博士学位论文*

如图1-4所示。在蒙脱石的晶体结构中，八面体中的A13+和四面体中的Si4+往往部分被Mg2+和A13+置换，使蒙脱石层间带永久负电荷[177]。



图1-4 蒙脱石矿物晶体结构

Fig. 1-4 Montmorillonite mineral crystal structure

膨润土结构片层之间的几何空间称为膨润土的层间域，可以有化学组份的存在，也可以是空的，如图1-5所示[177]。自然情况下，膨润土层间由层间可交换性阳离子及水分子填充。



图1-5 膨润土的层间域结构

Fig. 1-5 Structure diagram of interlayer space in montmorillonite

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

#### **1.5.3.3** 膨润土的性质

膨润土具有许多特性，具有良好的吸附性、吸水膨胀性、黏结性、催化活性、可塑性、润滑性、触变性、悬浮性和阳离子交换等性能，因而它被作为吸附剂、勃结剂、吸收剂、洗涤剂、稳定剂、填充剂、催化剂、触变剂和增稠剂等。最突出的性质是吸湿膨胀性，能吸附数十倍于自身体积的水，吸水后体积可最多可膨胀至三十几倍；此外，膨润土有较强的离子交换性，阳离子交换容量为50mmol/g～150mmol/g，对一些气体、液体和有机物质均有一定的吸附能力[178]。下面对膨润土的几个主要的性质作一简短的概述。

##### （1）膨胀性与亲水性(或亲油性)

水分子能够进入膨润土的晶层间，使晶层间的键力断裂，引起晶格的定向膨胀，表现出强烈的膨胀性，同时晶胞中含有羟基亲水基，因此又表现出强烈的亲水性。膨润土晶层间吸附水分子后形成水化阳离子，而有机阳离子（如季铵盐）可以取代该水化阳离子，若在膨润土的结构中引入亲油有机分子，就可以使膨润土由原来的亲水性转变为亲油性[176]。

##### （2）阳离子交换性与吸附性

从蒙脱石的单一晶胞结构分析，其它低价阳离子可以置换在外面两层硅氧四面体及中间铝氧八面体中的Si4+和Al3+，从而使蒙脱石单晶胞带负电荷，形成一个负电离子团，因此它可以吸附某些阳离子。不仅蒙脱石的层间可以吸附阳离子，它的外表面也可以吸附一定量的阳离子。被层间吸附的这些阳离子以共价键或离子键的形式结合在一起，在某些特定的条件下能与其它金属阳离子发生交换，所以蒙脱石是一种天然的阳离子交换剂。无机高纯膨润土阳离子交换容量为74mol/100g～140mol/100g，是人工合成的有机阳离子交换剂交换量的四分之一。此外，膨润土具有巨大的比表面积，伴随着巨大的表面张力（表面自由能），其吸附能力非常强。作为高效的污水净化材料，膨润土可以以离子交换或吸附的方式与水体中的有毒有害金属离子、化学污染物相结合，从而达到净化水质的目的。

##### （3）粘接性与触变性

膨润土的粒径非常小，具有不规则的表面，带有电荷，层间的羟基能够与水形成

*新疆农业大学博士学位论文*

氢键，因此具有粘接性能。膨润土颗粒会在水中交联形成连续的网状结构，能形成溶胶或凝胶，当施加外力或搅拌时具有很好的流动性和润滑性，当停止施加外力后又可以自行恢复成凝胶状。这种优良的触变性凝胶，能够持久并均匀的悬浮，无沉淀和解离，利用这种触变性，将膨润土施用在钻井泥浆的调制方面具有十分重要的意义。

#### **1.5.3.4** 膨润土的用途

##### （1）在放射性废弃物处理中的应用

对放射性污染物的处理方式与其它污染物的处理方式不同。国际上一般将放射性废物密闭贮存在特制的金属容器内，永久埋藏在地下大钻孔里，利用放射性元素自然衰变的特性，在较长时间内逐渐减弱放射强度来消除放射污染。但这种方式为人类埋下了极大的隐患，在以后难免发生放射性污染物泄漏。为了有效处理放射性废弃物，欧美等国家早在20世纪90年代初就将具有较强吸附性能的膨润土用于放射性废弃物的处理中[179]。经过系统的研究后发现，钠蒙脱石由于防渗性好、吸附性能强，是一种封存封闭滤毒罐的理想隔绝材料。钠基膨润土粉末填塞在深埋于地下的滤毒罐周围，当钠基膨润土遇水饱和发生膨胀后，可将岩石与滤毒罐融为一体，在避免滤毒罐与周围的岩土发生理化作用的同时，还能过滤、捕集泄漏的少量放射性物质防止其向土壤的进一步渗透，从而对放射性污染进行有效的控制。

##### （2）在空气污染治理方面的应用

膨润土的比表面积大，吸附性强，经过简单的处理之后，便可以作为吸附过滤材料用于臭气、毒气、以及有害气体NOx、SOx、H2S等的吸附过滤。目前己在迅速、有效地去除1, 5-戊二胺和1, 4-丁二胺、吲哚、丁烷等气体方面有所突破。日本等国已经有膨润土被用于空气净化方面的专利出现。如将膨润土与CaCO3、MgO混合干燥制成颗粒作为空气氧化硫分离剂，以蒙脱石为基质制取室内空气净化剂等。这些专利的共同特点是原料来源广泛，制作简单，净化效果出色[176]。

##### （3）在修复土壤和地下水污染中的应用

近年来，随着人们环境保护意识的不断提高，膨润土在土壤和地下水污染的防止及修复方面的研究和应用也逐渐成为热点。将有机粘土矿物与钠基膨润土混合后制成防渗材料，在有机污染物和生活垃圾的土地填埋中，可延缓污染物穿透防渗材料的速

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

度，取得了很好的效果。其中有机粘土矿物可以吸附有机污染物，钠基膨润土可以阻止污水的流动[180]。

##### （4）在农业、畜牧业中的应用

将膨润土施于土壤后，可以减少农肥被水冲出，提高农肥和水份的蓄积能力，提高农作物产量，是一种优良的土壤改良剂。将膨润土与肥料同时施用时，可以延长肥效，节省了肥料和灌溉的成本。在干旱的地区，施用膨润土后的效果更加突出，灌溉的耗水量甚至可以减半。膨润土在畜牧业中可用作饲料添加剂、饲养垫料和毒素吸附剂。用作饲料添加剂，可减缓饲料在胃肠中的通过速度，饲料被充分消化，营养物质的吸收和利用率会得到提高；用作垫料后，膨润土可吸附粪尿中的水份，从而使地面长期保持干燥，减少肠炎、畜禽球虫病等疾病的发病率；用作毒素吸附剂，可以吸附畜禽体内的多种毒素。目前，将膨润土用作宠物垫料的市场前景非常广阔，以北美的膨润土市场为例，用作宠物垫料的膨润土占膨润土销售总量的19.1%，消费量位居第三位[181]。

##### （5）在其它方面的应用

除上述应用外，膨润土还在石油钻井工业、铸造和冶金工业、建材工业（包括白色硅酸盐水泥、轻质建材、防水材料、陶瓷釉料、金属防腐涂料的制造）、日用化工（包括化妆品、软化剂、洗发水等）、食品加工、纺织、造纸、润滑剂、干燥剂、灭火剂、助滤剂、干电池等各广泛的领域发挥着巨大的作用。

### **1.5.4** 其它吸附剂

#### **1.5.4.1** 醇胺溶液

醇胺类化合物的分子结构中至少包含有1个羟基和一个胺基，羟基的作用是降低化合物的蒸汽压，增加水溶性；胺基的作用是增加水溶液的pH值，促进对酸性气体组分的吸收。醇胺溶液目前广泛应用于天然气、炼厂气和烟道气的净化，此外，在合成氨工业及其下游产品的工业生产中也被经常使用。按连接在胺基中氮原子上的“活泼”氢原子数，醇胺类化合物可分为伯醇胺（如一乙醇胺MEA）、仲醇胺（如二乙醇胺

DEA）和叔醇胺(如甲基二乙醇胺MDEA) 3大类，工业生产中常用的醇胺主要有一乙醇

*新疆农业大学博士学位论文*

胺、二乙醇胺、二异丙醇胺和甲基二乙醇胺四种[182]。

#### **1.5.4.2** 硅胶

硅胶是一种坚硬多孔结构的无定型SiO2，它的吸水能力非常强，易吸附极性物质，一般用作干燥脱水剂、石油组分的吸附剂和催化剂的载体。改变水凝胶的脱水方法，可以调节其比表面积、孔容和孔径的大小，以适应不同的吸附体系[183]。

#### **1.5.4.3** 氧化铝

氧化铝通常又被称为活性氧化铝，是一种经脱水或部分脱水的结晶态、无定型的水合氧化铝，它具有较高的比表面积，多用于气体、油品以及石化产品的脱水和干燥，也常被用作催化剂的载体。不同的应用，要求氧化铝的结构形态也要有所不同，目前已发现的氧化铝的晶型有8种以上之多[184]。

#### **1.5.4.4** 固态胺

固态胺是一种由聚苯乙烯经氯甲基化后再接技二乙撑三胺或三乙烯四胺而成的树脂，它的堆重比约为0.9g /cm3，粒径约为0.3mm～1.5mm，比表面积> 50m2/mg，孔径约为5nm。固态胺具有较强的吸水性、热稳定性和弹性，机械强度较好[185]。固态胺树脂为球形多孔介质，其内部具有许多的微孔，比表面积较大，因此吸附能力较强。由于其本质是一种阴离子弱碱性树脂，因此对CO2等酸性气体具有极佳的吸附作用，其实质为弱碱与弱酸之间发生的酸碱中和反应[186]。

尽管研究人员已将上述吸附剂应用到大多数领域，为很多行业解决了排污污染、产品分离提纯等众多现实问题，但是在应用于动物源CH4、CO2和NH3的排放吸收方面还少见报道。本试验利用一些具有针对吸收这些气体的吸附剂，对牛舍内的这些气体进行吸附，研究了这些吸附剂的吸附性能，从而为为国家节能减排做出微薄的贡献。

## **1.6** 本研究的目的及意义

动物源排放的CH4、CO2和NH3已经为人类的生产生活造成了负面影响，主要体现在温室效应的不断加剧所带来的一系列危害、水体变质、养殖人员健康及动物生产性能受到威胁等方面。世界各国都在紧锣密鼓的开展一系列的碳减排工作，我国政府

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

也对碳的减排提出了明确的目标。一方面，科学工作者们尝试通过多种途径去减少碳、氮的排放，但多数效果不尽人意，尤其是内源性的减排方法会对动物产生应激，甚至降低生产性能。例如增加牛羊采食量仅能够减少CH4生成过程中能量损失的相对含量，其绝对生成量反而会增加；增加精料比例会增加氮排放、浪费粮食、导致乳脂率下降、引起酸中毒、蹄叶炎、过肥等问题；添加脂类物质会出现纤维素消化率降低、钙吸收下降等问题；驱除原虫会导致胀气、破坏瘤胃微生态环境；添加甲烷抑制剂导致成本过高、长期使用效果下降；修建沼气池的成本很高，并且存在技术推广服务、设施维

护保养、北方冬季产气率低等诸多现实问题；在日粮中添加丝兰属植物提取物、微生态制剂、合成氨基酸和酶制剂等方法虽能有效降低动物NH3的排放，但是其成本较高；改善养殖环境、及时除去粪尿只是降低了畜舍中NH3的浓度，但是这些含氮物依然会渗入土壤及地下水对环境造成危害。因此，寻找一种新的外源性的减排方法迫在眉睫。另一方面，在材料领域的众多类型的吸附剂已被应用到大多数行业当中，解决了排污污染、产品分离提纯等众多现实问题，但是在应用于动物源CH4、CO2和NH3排放吸收方面的报道还较为少见。本试验正是在此基础上开展起来，将一些具有针对吸附

（收）CH4、CO2和NH3的吸附（收）剂GY-1、GY-2、GY-3和GY-4应用于牛舍内，分别在春季、夏季、秋季和冬季对上述气体进行吸附（收），比较吸附（收）前后各气体8h的排放总量及排放趋势，对这些吸附（收）剂在实际应用当中吸附（收）CH4、CO2和NH3的性能进行了研究，为降低畜舍有害气体向外界的排放以及减少这些气体对养殖人员身体健康和动物生产性能的威胁提供可行性的方案，以期做出微薄的贡献。

除奶牛养殖业外，在其它的动物养殖行业，CH4、CO2及NH3的排放也是不容小觑的，相信上述吸附（收）剂在其它养殖领域也能发挥巨大的作用。

*新疆农业大学博士学位论文*

# 第2章 吸附剂GY-1在不同季节对牛舍内CH4, CO2和NH3吸附性能的研究

中国是动物饲养量最大的国家之一，随着人民生活水平的提高和膳食结构的改变，畜禽的饲养量迅速增加，而动物源CH4、CO2和NH3的排放已成为全球关注的热点。现有资料表明，从2004年至2009年中国动物源CH4的排放量从12.79Tg (1Tg=1012g)上升至16.22 Tg[2,71]。一个年产1.018 万头的猪场，每小时可向大气排放1.519kg

NH3[187]。一个千头奶牛场，可日产粪尿50 t；一个千头肉牛场，日产粪尿20 t.2000

年，全国畜禽粪便年产生量已达到约17.3亿t，是工业废弃物的2.7倍[188]。随着这些气体排放的日益加剧，研究人员采用了多种方法来减排这些气体。例如控制反刍动物的采食量、日粮精粗比、添加甲烷抑制剂、添加酶制剂和合成氨基酸等，但这些内源性的减排方法都有一定的缺点，有些成本较高，有些作用欠佳或动物对其产生耐受作用，甚至有些添加剂会降低动物的生产性能或带来某些副作用[189]，所以寻找一种新的外源性的减排方法迫在眉睫。GY-1是一种多孔性含水硅铝酸盐的晶体，其基本组成为：Ax/q[(AlO2) x(SiO2) y]·n(H2O)，式中，A为Ca、Na、K、Ba、Sr等阳离子；q为阳离子的化合价；n为水分子数；x为Al原子数；y为Si原子数[190]。这种由硅氧和铝氧四面体构成三维空间的架状构造的晶体比表面积大，具有类似活性炭的作用，因此可以做吸附剂。本试验在不同季节分别将GY-1直接铺撒于牛舍内，连续8h监测CH4、CO2和NH3的浓度并与无吸附剂的对照试验进行比较，用外源性的方法去研究CH4、CO2和NH3的减排。

## **2.1** 材料与方法

### **2.1.1** 试验动物与日期、地点

2011年7月至2012年6月，在新疆伊宁市新生源奶牛养殖农民专业合作社，选

取一栋新建的小型牛舍，在每个季节选取20头体型相似、体重相近(500kg±50kg)的荷斯坦干奶牛进行试验。牛舍的地理坐标为北纬43°59′17.96″，东经81°11′38.33″，绝对

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

海拔高度679m(数据来源于Google Earth)。

### **2.1.2** 试验材料

试验所用吸附剂GY-1粒度100目，其主要化学成分如表2-1所示：

表2-1 吸附剂GY-1的主要化学成分

Tab. 2-1 Main chemical components of adsorbent GY-1

| 成分 | 质量分数(%) |
| --- | --- |
| SiO2 | 64.01 |
| Al2O3 | 14.6 |
| CaO | 2.18 |
| Na2O | 1.75 |
| K2O | 1.24 |
| MgO | 0.95 |
| Fe2O3 | 0.84 |
| FeO | 0.38 |
| TiO2 | 0.12 |
| P2O5 | 0.08 |
| H2O | 13.19 |
| 合计 | 99.34 |

### **2.1.3** 主要仪器设备

室内温湿度计、空气盒气压表、电子台秤(最大量程为30kg；精度为10g)、15L塑料桶、GD80便携式甲烷检测报警仪(最大量程为5 000ppm；分辨率为1ppm)、GD80便携式二氧化碳检测报警仪(最大量程为50 000ppm；分辨率为1ppm)、GD80便携式氨气检测报警仪（最大量程为500ppm；分辨率为0.1ppm）。三种检测仪均用标准气体进行了标定校正，测定误差为±1%。

### **2.1.4** 试验牛舍基本情况

试验牛舍呈南北走向，舍长35.7m，宽11.7m，双坡式塑钢材料屋顶，坡顶最高点离地5m。东西两侧水泥砖混墙高为3.7m，每一侧有7个双扇塑钢窗，长2.05m，宽1.45m，离地高度1.0m。牛舍内为双列单通道结构，东西两侧各一列，水泥地面，

*新疆农业大学博士学位论文*

通道宽3.2m。舍内设有牛床26个，牛床长2.5m，床头与牛舍东西外墙垂直距离4.0m，牛床宽1.2m。牛舍内南端另有办公及配药室六间，总体积为254.6m3，试验期间均关闭房间门。试验牛排放的气体实际占有空间体积约为1 727.7m3，平均大气压力约为

93.45kPa。为了最大限度地减少舍内气体向舍外的逸出量，在所有试验开展之前，用砖块及装有泥沙的的编织袋在牛舍内外两侧堵住牛舍后门下方的缝隙，整个试验期间此门始终保持关闭状态，并定期检查和围堵可能扩大的缝隙。

### **2.1.5** 奶牛日粮组成及饲养管理

奶牛日粮为全混合日粮(Total Mixed Rations, TMR)，由混合精料（主要成分为玉米、麸皮、豆粕、葵粕）、玉米青贮和麦草组成，试验期间各季节干乳牛的日粮组成及干物质采食量(Dry matter intake, DMI)不变，其营养成分见表2-2。试验当天的日粮由

TMR搅拌车混匀后吐入农用三轮车，11: 00左右再由农用三轮车运送至试验牛舍卸在舍内的南端（试验牛采食不到的地方），12:00准时开始人工喂料，20头牛一餐共饲喂日粮187kg，自由饮水。

表2-2 全混合日粮的组成和营养成分(干物质计)

Tab. 2-2 Ingredients and chemical compositions of the TMR(DM)

| 项 目 |  | 奶牛日粮 |
| --- | --- | --- |
|  | 混合精料(kg) | 2.98 |
| 全混合日粮组成 | 玉米青贮(kg) | 5.14 |
|  | 麦草(kg) | 2.65 |
| 奶牛能量单位(kg) | | 1.33 |
|  | 粗蛋白(%) | 6.88 |
|  | 粗脂肪(%) | 2.34 |
|  | 粗纤维(%) | 37.60 |
| 营养成分 | 无氮浸出物(%) | 45.24 |
|  | 粗灰分(%) | 7.88 |
|  | 钙(%) | 0.32 |
|  | 磷(%) | 0.19 |
| 干物质采食量(kg/d) | | 10.77 |

注：混合精料为伊犁天康畜牧科技有限公司生产的682奶牛粒状精料补充料，营养成分由新疆伊犁职业技术学院动物科学系测定，无氮浸出物为计算值，其余为实测值。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

### **2.1.6** 采样前的准备及采样方法

试验当天送料前清除牛粪。送料后，关闭前门并在牛舍内用砖块和编织袋将前门内侧下方的缝隙堵住，11: 50将窗户关闭并记录此时牛舍中各采样点CH4、CO2和NH3的背景浓度，同时助手在牛舍中央通道的塑料布上均匀铺撒10kg、面积约为8m2、厚度约为0.8mm的GY-1，并在10min内铺撒完毕。12: 00准时将事先称好的日粮投喂给干奶牛，然后每间隔15min读取一组气体浓度数据，每1h记录一次室温、相对湿度，试验测定至20: 00，持续8h。采样点的选取方法为：在舍内南北通道上的同一平面均匀取5个点，在垂直方向各取3个点，分别在距地面0.8m、1.6m和3.0m的高度进行读数，然后计算整栋牛舍CH4、CO2和NH3浓度的平均值。根据中央气象台的气象信息在每个季节选取温度相近的6天分别进行3次吸附平行试验、3次无吸附剂的对照试验。

### **2.1.7** 数据统计方法

试验数据均剔除了牛舍中CH4、CO2和NH3的背景浓度，并根据实际测得的气温与气压，利用理想气体状态方程推导出公式2-1，将ppm换算为mg/m3。用公式2-2计算1kg吸附剂GY-1对CH4、CO2和NH3 8h的吸附质量。采用SPSS 11.5软件的Compare Means 模块进行标准差计算、单因素方差分析(One-Way ANOVA)、邓肯氏

(Duncan’s)多组样本间差异显著性分析和配对样本 T 检验(Paired-Samples T Test)，用

Correlate模块进行皮尔逊(Pearson)线性相关性分析和偏相关分析(Partial)。

*C**M**p**C*ppm

(273.15*T*)8.314

（2-1）

上式中：*C*—牛舍中CH4、CO2和NH3的浓度(mg/m3)；

*M*—CH4、CO2 和NH3 的摩尔质量，分别取(16.04g/mol、44.01g/mol 和

17.03g/mol)；

*p*—实测大气压强(kPa)；

*C*ppm—从仪器读出的气体体积百分比浓度(ppm)；

273.15—0℃时的开尔文摄氏度（K）；

*新疆农业大学博士学位论文*

*T*—实测气温（℃）；

8.314—理想气体常数(Pa·m3·mol-1·K-1)。

*m*(*C*0*C*1 )*V*

*m*

用

吸1000

（2-2）

上式中：*m*吸—1kg GY-1 8h吸附CH4、CO2和NH3的质量(g)；

*C*0—对照试验牛舍中CH4、CO2和NH3 8h的终浓度(mg/m3)；

*C*1—吸附试验牛舍中CH4、CO2和NH3 8h的终浓度(mg/m3)；

*V*—气体实际占有的空间体积(m3)；

*m*用—吸附剂GY-1的用量(kg)。

## **2.2** 结果与分析

### **2.2.1** 试验期间牛舍内的温湿度变化

分别将每个季节对照组与试验组共六次试验测得的温湿度进行Duncan's多组样本间差异显著性分析，结果表明同一季节六次试验的温湿度差异均不显著(*P*> 0.05)，这可能是因为紧闭门窗的牛舍对舍外的温湿度变化具有一定的隔离和缓冲作用，因此可以近似的认为同一季节六次试验的温湿度处于同一水平，故本文将每个季节六次试验的平均温湿度作为对应季节的温湿度。试验期间，春季、夏季、秋季、冬季12: 00～

20: 00的平均室温分别为19.3℃、30.7℃、10.7℃和3.2℃，各季节温度之间差异均极显著(*P*<0.01)，这说明本试验研究各季节（即不同温区）吸附剂GY-1 对CH4、CO2 和

NH3的吸附性能是有意义的。春季、夏季、秋季、冬季12: 00～20:00的平均相对湿度分别为80.9%、83.3%、83.7%和92.9%，春季、夏季、秋季的相对湿度之间差异不显著(*P*> 0.05)，冬季相对湿度较其它三个季节差异极显著（*P*<0.01）。由于试验是从中午

12: 00开始，下午20: 00结束，所以这段时间内的室温受室外气温及日照的影响，呈现先升高后降低的趋势，随着试验牛的呼吸及粪尿的排放，室内的相对湿度逐渐上升，如表2-3所示（表中各时刻的温湿度均为六次试验的平均值）。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

表2-3 不同季节牛舍内各时刻的温湿度

Tab. 2-3 The moment temperature and relative humidity in different seasons in cowshed

各时刻

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 13:00 | 14:00 | 15:00 | 16:00 | 17:00 | 18:00 | 19:00 | 20:00 |  |
| 春季 | 18.0 | 19.3 | 20.3 | 20.8 | 20.2 | 19.7 | 19.0 | 17.3 | 19.3±1. 2bB |
| 温度 夏季 | 26.2 | 28.8 | 29.8 | 30.8 | 32.2 | 33.0 | 32.7 | 31.8 | 30.7±2. 3aA |
| (℃) 秋季 | 9.5 | 10.7 | 11.7 | 12.2 | 11.2 | 11.0 | 10.3 | 9.0 | 10.7±1. 1cC |
| 冬季 | 1.8 | 3.0 | 4.0 | 4.3 | 4.0 | 3.5 | 2.8 | 1.8 | 3.2±1.0 dD |
| 春季 | 75.5 | 77.5 | 79.0 | 80.5 | 81.7 | 83.3 | 84.3 | 85.7 | 80.9±3.5 bB |
| 相对 夏季 | 69.8 | 74.7 | 78.5 | 82.5 | 85.3 | 88.7 | 92.5 | 94.8 | 83.3±8. 7bB |
| 湿度  秋季 | 79.5 | 81.8 | 82.5 | 83.3 | 83.8 | 84.8 | 86.0 | 87.8 | 83.7±2. 6bB |
| 冬季 | 89.2 | 90.7 | 91.8 | 92.5 | 93.3 | 94.3 | 95.2 | 96.0 | 92.9±2. 3aA |

项目平均

(%)

注：最后一列数字肩标不同小写字母表示差异显著(*P*<0.05)，肩标不同大写字母表示差异极显著（*P*<0.01），最后一列数据为平均值±标准差。

### **2.2.2** 吸附剂**GY-1**对**CH4**的吸附效果

分别将每个季节对照组与试验组三次平行试验测得的CH4浓度进行组内Duncan's

多组样本间差异显著性分析，结果表明每个季节两组试验的组内差异均不显著

（*P*> 0.05），这说明同组内三次平行试验之间的一致性较高，因此本文将三次平行试验

CH4的平均浓度作为该组CH4的浓度。从图2-1～图2-4可以看出，各季节的吸附试验中，牛舍内的CH4浓度较对照试验都有所降低，在10kg GY-1吸附8h后，春、夏、秋、冬四个季节牛舍内CH4的最终浓度较对照组分别下降了11.09%、9.16%、13.76%和18.90%。

**甲烷浓度(mg/m 3)**

**甲烷浓度(mg/m3)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **春季对照 春季吸附** |  |
| **700** |  | | |
| **600** |  | | |
| **500** |  | | |
| **400** |  | | |
| **300** |  | | |
| **200** |  | | |
| **100** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季对照 夏季吸附** |  |
| **700** |  | | |
| **600** |  | | |
| **500** |  | | |
| **400** |  | | |
| **300** |  | | |
| **200** |  | | |
| **100** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图2-1 春季吸附前后舍内CH4浓度的变化

Fig. 2-1 CH4 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the spring

图2-2 夏季吸附前后舍内CH4浓度的变化

Fig. 2-2 CH4 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the summer

*新疆农业大学博士学位论文*

**甲烷浓度(mg/m 3)**

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照 秋季吸附** |  |
| **800** |  | | |
| **700** |  | | |
| **600** |  | | |
| **500** |  | | |
| **400** |  | | |
| **300** |  | | |
| **200** |  | | |
| **100** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **冬季对照 冬季吸附** |  |
| **600** |  | | |
| **500** |  | | |
| **400** |  | | |
| **300** |  | | |
| **200** |  | | |
| **100** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

**700**

图2-3 秋季吸附前后舍内CH4浓度的变化Fig.2-3 CH4 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the autumn

**甲烷浓度(mg/m3)**

图2-4 冬季吸附前后舍内CH4浓度的变化Fig.2-4 CH4 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the winter

通过牛舍内8h CH4浓度的变化可以算出各小时CH4的排放质量。从图2-5～图2-8可以看出，各季节在牛舍中铺撒10kg GY-1，舍内的CH4排放量比对照试验均有所降低，随着时间的继续，同一季节各小时CH4排放量的降低量在逐渐减少。在冬季吸附试验中，由于第3小时的吸附量大于排放量，因而出现该时段排放量为负值的情况。

**1000**

**800**

**600**

**400**

**200**

**0**

**13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00**

**时间**

**春季对照**

**春季吸附**

**甲烷质量(g)**

**甲烷质量( g)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季对照** **夏季吸附** |  |
| **800** |  | | |
| **700** |  | | |
| **600** |  | | |
| **500** |  | | |
| **400** |  | | |
| **300** |  | | |
| **200** |  | | |
| **100** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图2-5 春季吸附前后各小时排放的CH4质量Fig.2-5 CH4 emissions quality before and after adsorption for each hour in the spring

**甲烷质量( g )**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照** **秋季吸附** |  |
| **900** |  | | |
| **800** |  | | |
| **700** |  | | |
| **600** |  | | |
| **500** |  | | |
| **400** |  | | |
| **300** |  | | |
| **200** |  | | |
| **100** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图2-7秋季吸附前后各小时排放的CH4质量Fig.2-7 CH4 emissions quality before and after adsorption for each hour in the autumn

图2-6 夏季吸附前后各小时排放的CH4质量Fig.2-6 CH4 emissions quality before and after adsorption for each hour in the summer

**1100**

**1000**

**900**

**800**

**700**

**600**

**500**

**400**

**300**

**200**

**100**

**0**

**-100**

**13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00**

**时间**

**冬季对照 冬季吸附**

图2-8 冬季吸附前后各小时排放的CH4质量Fig.2-8 CH4 emissions quality before and after adsorption for each hour in the winter

**甲烷质量(g)**

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

通过进一步的数据分析可以得出各时段GY-1对CH4的吸附量，若以CH4 8h的吸附总量作为100%，则可以算出各小时GY-1对CH4的吸附比例，如表2-4所示。不难发现，13: 00～20:00，其吸附量始终在不断下降，随着各季节平均室温的降低，GY-1的吸附比例随时间下降得也越来越快。经计算得出，春、夏、秋、冬四个季节1kg GY-1

8h分别可以吸附CH4 12.69g、10.52g、16.12g和20.28g。

表2-4 不同季节各小时GY-1对CH4的吸附量及吸附比例

Tab. 2-4 The CH4 adsorption and ratio of GY-1 of each hour in different seasons

|  |  |  |  | 各小时 | |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 1St h | 2Nd h | 3Rd h | 4Th h | 5Th h | 6Th h | 7Th h | 8Th h | 总计 |
| 春季 CH4 吸附量(g) | 75.60 | 18.47 | 7.82 | 7.95 | 7.33 | 3.75 | 2.76 | 3.21 | 126.89 |
| 春季吸附比例(%) | 59.58 | 14.56 | 6.16 | 6.27 | 5.78 | 2.95 | 2.18 | 2.53 | 100 |
| 夏季 CH4 吸附量(g) | 56.54 | 14.29 | 9.36 | 9.30 | 6.07 | 4.15 | 3.16 | 2.32 | 105.20 |
| 夏季吸附比例(%) | 53.75 | 13.58 | 8.90 | 8.84 | 5.77 | 3.94 | 3.01 | 2.21 | 100 |
| 秋季 CH4 吸附量(g) | 100.65 | 23.73 | 13.05 | 9.58 | 8.19 | 2.28 | 1.84 | 1.86 | 161.18 |
| 秋季吸附比例(%) | 62.45 | 14.72 | 8.10 | 5.95 | 5.08 | 1.42 | 1.14 | 1.15 | 100 |
| 冬季 CH4 吸附量(g) | 129.89 | 30.66 | 17.78 | 8.39 | 7.34 | 4.85 | 2.74 | 1.11 | 202.76 |
| 冬季吸附比例(%) | 64.06 | 15.12 | 8.77 | 4.14 | 3.62 | 2.39 | 1.35 | 0.55 | 100 |

### **2.2.3** 吸附剂**GY-1**对**CO2**的吸附效果

用与分析CH4相同的方法分析CO2，结果表明，每个季节吸附组和对照组的组内差异均不显著(*P*> 0.05)，这说明组内三次平行试验之间CO2的浓度无统计意义，因此本文将两组三次平行试验CO2的平均浓度代表该组CO2的浓度。从图2-9～图2-12可以看出，各季节在牛舍中铺撒10kg GY-1，舍内的CO2浓度均比对照试验略有降低。吸附试验组春、夏、秋、冬四个季节8h的CO2的最终浓度较对照组分别下降了2.01%、

1.82%、2.71%和 2.81%。

*新疆农业大学博士学位论文*

**二氧化碳浓度(mg/m3 )**

**二氧化碳浓度(mg/m3 )**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **春季对照 春季吸附** |  |
| **14000** | | |
| **12000** | | |
| **10000** | | |
| **8000** | | |
| **6000** | | |
| **4000** | | |
| **2000** | | |
| **0** | | |
| **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
| **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季对照 夏季吸附** |  |
| **14000** |  | | |
| **12000** |  | | |
| **10000** |  | | |
| **8000** |  | | |
| **6000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:0** | | |
|  | **时间** | | |

**0**

图2-9 春季吸附前后舍内CO2浓度的变化Fig.2-9 CO2 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the spring

图2-10 夏季吸附前后舍内CO2浓度的变化Fig.2-10 CO2 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the summer

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照 秋季吸附** |  |
| **12000** |  | | |
| **10000** |  | | |
| **8000** |  | | |
| **6000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **冬季对照 冬季吸附** |  |
| **14000** |  | | |
| **12000** |  | | |
| **10000** |  | | |
| **8000** |  | | |
| **6000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图2-11 秋季吸附前后舍内CO2浓度的变化Fig.2-11 CO2 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the autumn

**二氧化碳浓度(mg/m3 )**

**二氧化碳浓度(mg/m 3)**

图2-12 冬季吸附前后舍内CO2浓度的变化Fig.2-12 CO2 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the winter

通过8h牛舍内CO2浓度的变化可以算出各小时CO2的排放质量。从图2-13～图2-16可以看出，各季节在牛舍中铺撒10kg GY-1，舍内的CO2排放量比对照试验均有所降低，随着时间的继续，同一季节各小时CO2排放量的降低量在逐渐减少。

**二氧化碳质量(g)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **春季对照 春季吸附** |  |
| **5000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **3000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **1000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季对照 夏季吸附** |  |
| **5000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **3000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **1000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图2-13 春季吸附前后各小时排放的CO2质量Fig.2-13 CO2 emissions quality before and after adsorption for each hour in the spring

**二氧化碳质量(g)**

图2-14 夏季吸附前后各小时排放的CO2质量Fig.2-14 CO2 emissions quality before and after adsorption for each hour in the summer

*4种吸附（收）剂在不同季节对牛舍中CH4、CO2和NH3吸附（收）性能的研究*

**二氧化碳质量(g)**

**二氧化碳质量(g)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照 秋季吸附** |  |
| **5000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **3000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **1000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **冬季对照 冬季吸附** |  |
| **5000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **3000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **1000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图2-15 秋季吸附前后各小时排放的CO2质量Fig.2-15 CO2 emissions quality before and after adsorption for each hour in the autumn

图2-16 冬季吸附前后各小时排放的CO2质量Fig.2-16 CO2 emissions quality before and after adsorption for each hour in the winter

通过进一步的数据分析可以得出各小时GY-1对CO2的吸附量，若以CO2 8h的吸附总量作为100%，则可以算出各小时GY-1对CO2的吸附比例，如表2-5所示。可以看出，13: 00～20:00，其吸附量始终在不断下降，随着各季节平均室温的降低，GY-1的吸附比例随时间下降得也越来越快，这与CH4吸附量的变化相似。经计算得出，春、夏、秋、冬四个季节1kg GY-1 8h分别可以吸附CO2 40.41g、35.96g、51.29g和56.67g。

表2-5 不同季节各小时GY-1对CO2的吸附量及吸附比例

Tab. 2-5 The CO2 adsorption and ratio of GY-1 of each hour in different seasons

|  |  |  |  | 各小时 | |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 1St h | 2Nd h | 3Rd h | 4Th h | 5Th h | 6Th h | 7Th h | 8Th h | 总计 |
| 春季 CO2 吸附量(g) | 155.6 | 71.4 | 40.0 | 33.5 | 34.7 | 29.8 | 23.3 | 16.0 | 404.1 |
| 春季吸附比例(%) | 38.50 | 17.66 | 9.90 | 8.28 | 8.58 | 7.37 | 5.76 | 3.95 | 100 |
| 夏季 CO2 吸附量(g) | 128.5 | 55.5 | 43.6 | 35.8 | 30.6 | 27.1 | 21.8 | 16.8 | 359.6 |
| 夏季吸附比例(%) | 35.73 | 15.42 | 12.12 | 9.95 | 8.50 | 7.54 | 6.05 | 4.68 | 100 |
| 秋季 CO2 吸附量(g) | 239.9 | 111.4 | 50.8 | 32.2 | 30.6 | 23.3 | 15.2 | 9.4 | 512.9 |
| 秋季吸附比例(%) | 46.77 | 21.73 | 9.90 | 6.29 | 5.96 | 4.55 | 2.97 | 1.84 | 100 |
| 冬季 CO2 吸附量(g) | 298.4 | 124.6 | 64.3 | 38.4 | 17.1 | 10.2 | 8.6 | 5.2 | 566.7 |
| 冬季吸附比例(%) | 52.65 | 21.99 | 11.34 | 6.78 | 3.01 | 1.81 | 1.51 | 0.91 | 100 |

### **2.2.4** 吸附剂**GY-1**对**NH3**的吸附效果

分别将每个季节对照组与试验组三次平行试验测得的NH3浓度进行组内Duncan's

多组样本间差异显著性分析，结果表明每个季节两组试验的组内差异均不显著

*新疆农业大学博士学位论文*

（*P*> 0.05），这说明同组内三次平行试验之间的一致性较高，因此本文将三次平行试验

NH3的平均浓度作为该组NH3的浓度。从图2-17～图2-20可以看出，各季节在牛舍中铺撒10kg GY-1，牛舍内NH3的浓度比对照试验均有所降低，吸附试验组春、夏、秋、冬四个季节8h的NH3最终浓度较对照组分别下降41.56%、36.28%、31.17%和

38.04%。

**氨气浓度(mg/m 3)**

**氨气浓度(mg/m 3)**

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **春季对照 春季吸附** |  |
| **30** |  | | |
| **25** |  | | |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季对照 夏季吸附** |  |
| **50** |  | | |
| **40** |  | | |
| **30** |  | | |
| **20** |  | | |
| **10** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图2-17 春季吸附前后舍内NH3浓度的变化

Fig. 2-17 NH3 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the spring

**氨气浓度(mg/m3 )**

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |

图2-18 夏季吸附前后舍内NH3浓度的变化

Fig. 2-18 NH3 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the summer

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照 秋季吸附** |  |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **冬季对照 冬季吸附** |  |
| **12** |  | | |
| **10** |  | | |
| **8** |  | | |
| **6** |  | | |
| **4** |  | | |
| **2** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图2-19 秋季吸附前后舍内NH3浓度的变化Fig.2-19 NH3 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the autumn

**氨气浓度(mg/m 3)**

图2-20 冬季吸附前后舍内NH3浓度的变化Fig.2-20 NH3 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the winter

通过8h牛舍内NH3浓度的变化可以算出各小时NH3的排放质量。从图2-21～图2-24可以看出，各季节在牛舍中铺撒10kg GY-1，舍内NH3的排放量比对照试验均有所降低，并且随着时间的继续，同一季节各小时NH3排放量的降低量在逐渐减少。在各季节的吸附试验中，由于某些时段的NH3浓度较前一时段有所降低，因而出现这些时段排放量为负值的情况。

*4种吸附（收）剂在不同季节对牛舍中CH4、CO2和NH3吸附（收）性能的研究*

**氨气质量(g)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **春季对照 春季吸附** |  |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
| **-5** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季对照 夏季吸附** |  |
| **35** |  | | |
| **30** |  | | |
| **25** |  | | |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
| **-5** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图2-21 春季吸附前后各小时排放的NH3质量Fig.2-21 NH3 emissions quality before and after adsorption for each hour in the spring

**氨气质量( g)**

**氨气质量(g)**

图2-22 夏季吸附前后各小时排放的NH3质量Fig.2-22 NH3 emissions quality before and after adsorption for each hour in the summer

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照 秋季吸附** |  |
| **14** |  | | |
| **12** |  | | |
| **10** |  | | |
| **8** |  | | |
| **6** |  | | |
| **4** |  | | |
| **2** |  | | |
| **0** |  | | |
| **-2** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **冬季对照 冬季吸附** |  |
| **10**  **5**  **0**  **-5**  **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00**  **时间** | | |

图2-23 秋季吸附前后各小时排放的NH3质量Fig.2-23 NH3 emissions quality before and after adsorption for each hour in the autumn

**氨气质量(g)**

图2-24 冬季吸附前后各小时排放的NH3质量Fig.2-24 NH3 emissions quality before and after adsorption for each hour in the winter

通过进一步的数据分析可以得出各小时GY-1对NH3的吸附量，若以NH3 8h的吸附总量作为100%，则可以算出各小时GY-1对NH3的吸附比例，如表2-6所示。夏季第7小时的吸附量为负值，这可能是因为牛舍内NH3的排放具有一定的波动，因此这一时段吸附试验的排放量会高出无吸附试验的排放量，但这种情况并不多见，由此可以看出同一季节12: 00～20:00牛舍内NH3浓度的变化趋势大部分都较为一致。试验过程中GY-1对NH3的吸附量总体呈不断下降的趋势，除冬季外，其它季节后4h 的

吸附量之和不到各自季节吸附总量的10%。经计算得出，春、夏、秋、冬四个季节1kg GY-1 8h分别可以吸附NH3 1.98g、2.86g、1.01g和0.64g。

*新疆农业大学博士学位论文*

表2-6 不同季节各小时GY-1对NH3的吸附量及吸附比例

Tab. 2-6 The NH3 adsorption and ratio of GY-1 of each hour in different seasons

|  |  |  |  | 各小时 | |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 1St h | 2Nd h | 3Rd h | 4Th h | 5Th h | 6Th h | 7Th h | 8Th h | 总计 |
| 春季 NH3 吸附量(g) | 9.05 | 4.90 | 2.81 | 1.17 | 0.75 | 0.71 | 0.01 | 0.41 | 19.81 |
| 春季吸附比例(%) | 45.68 | 24.72 | 14.17 | 5.91 | 3.81 | 3.58 | 0.03 | 2.09 | 100 |
| 夏季 NH3 吸附量(g) | 16.94 | 6.02 | 3.93 | 1.40 | 0.17 | 0.07 | -0.01 | 0.11 | 28.63 |
| 夏季吸附比例(%) | 59.17 | 21.03 | 13.71 | 4.88 | 0.58 | 0.23 | -0.02 | 0.40 | 100 |
| 秋季 NH3 吸附量(g) | 3.63 | 2.70 | 1.80 | 0.95 | 0.34 | 0.28 | 0.22 | 0.20 | 10.12 |
| 秋季吸附比例(%) | 35.84 | 26.72 | 17.76 | 9.40 | 3.38 | 2.74 | 2.15 | 2.01 | 100 |
| 冬季 NH3 吸附量(g) | 2.57 | 1.39 | 0.70 | 0.75 | 0.36 | 0.13 | 0.37 | 0.10 | 6.37 |
| 冬季吸附比例(%) | 40.28 | 21.76 | 11.02 | 11.76 | 5.72 | 2.04 | 5.87 | 1.62 | 100 |

### **2.2.5** 吸附试验与对照试验的差异显著性分析

各季节舍内某气体的平均浓度可以反映相应季节该气体的排放水平，因此以各气体的平均浓度为参照来比较吸附剂GY-1的吸附效果。将每个季节对照组与试验组气体的平均浓度之间进行配对样本T检验(Paired-Samples T Test)，分析表明：吸附试验与对照试验相比，各季节牛舍中CH4、CO2和NH3的平均浓度都极显著降低(*P*<0.01)，如表2-7所示，说明吸附剂GY-1在各季节对舍内的CH4、CO2和NH3具有较好的吸附作用。

表2-7 各季节吸附前后舍内气体浓度的差异显著性分析

Tab. 2-7 Significant difference analysis of gases concentration before and after adsorption in cowshed in different seasons

| 项目 | 春季浓度(mg/m3) | 夏季浓度(mg/m3) | 秋季浓度(mg/m3) | 冬季浓度(mg/m3) |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 对照试验 | 568±80 | 547±111 | 569±101 | 567±71 |
| CH4  吸附试验 | 509±69\*\* | 497±103\*\* | 486±91\*\* | 460±69\*\* |
| 对照试验 | 6 627±3 098 | 6 659±3 028 | 6 546±2 887 | 6 609±3 104 |
| CO2  吸附试验 | 6 432±3 026\*\* | 6 460±2 962\*\* | 6 248±2 796\*\* | 6 294±2 981\*\* |
| 对照试验 | 18.59±6.95 | 28.87±9.38 | 11.45±4.17 | 7.60±1.78 |
| NH3  吸附试验 | 9.56±4.51\*\* | 14.58±6.79\*\* | 6.85±2.91\*\* | 4.76±1.07\*\* |

注：肩标\*\*表示两组之间差异极显著(*P*<0.01)，表中数据为平均值±标准差。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

### **2.2.6** 各季节间平均室温、相对湿度、气体平均浓度与气体吸附总量的相关性分析

从表2-4、表2-5和表2-6可以看出，各季节吸附剂GY-1对CH4、CO2和NH3 8h的吸附总量并不相同。由于各季节试验牛的日粮组成及干物质总量不变、牛的体型相似、体重相近、试验方法一致，各季节之间舍内CH4和CO2的平均浓度差异均不显著

（*P*> 0.05），因此可能影响CH4、CO2和NH3吸附总量的因素有各季节间的平均室温和平均相对湿度，此外，除秋季和冬季外，其它各季节间舍内NH3的平均浓度均差异显著（*P*<0.05），因此，季节间NH3平均浓度的差异也是影响NH3吸附总量的因素之一。表2-8 各季节间平均室温、平均相对湿度、气体平均浓度与GY-1气体吸附总量的线性相关性

Tab. 2-8 Linear correlation of average temperature、average relative humidity、average gas concentration

And gas adsorption total amount of GY-1 between different seasons

|  | 平均室温 |  | 平均相对湿度 | | 平均浓度 | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | r | P | r | P | r | P |
| CH4 吸附总量 | -0.973\* | 0.027 | 0.850 | 0.150 | — | — |
| CO2 吸附总量 | -0.976\* | 0.024 | 0.775 | 0.225 | — | — |
| NH3 吸附总量 | 0.993\*\* | 0.007 | -0.666 | 0.334 | 0.995\*\* | 0.005 |

注：肩标\*表示两个变量之间具有显著的相关性(*P*<0.05)，肩标\*\*表示两个变量之间具有极显著的相关性（*P*<0.01）。

运用SPSS 11.5软件的Correlate模块分别将上述因素与CH4、CO2和NH3的吸附总量之间进行皮尔逊(Pearson)线性相关性分析。如表2-8所示，各季节间的平均室温与CH4和CO2的吸附总量都呈显著的负相关性(*P*<0.05)，与NH3吸附总量具有极显著的正线性相关性（*P*<0.01）；季节间平均相对湿度与三种气体的吸附总量之间无显著的相关性（*P*> 0.05）；各季节间舍内NH3平均浓度与NH3吸附总量具有极显著的正线性相关性（*P*<0.01）。从表2-8 可以看出，平均相对湿度与CH4 吸附总量之间的相关系数

（r=0.850）接近于1，但是从零假设成立的概率*P*=0.150来看，其与CH4吸附总量不相关的概率较高。

由于季节间平均相对湿度与NH3的吸附总量之间无显著的相关性(*P*> 0.05)，因此剔除季节间平均相对湿度这一因素。为了比较温度和浓度中哪一个因素对NH3的吸附总量影响更大，采用SPSS 11.5软件的Correlate模块对各季节间的平均温度、NH3平均浓度和NH3吸附总量3个变量之间进行偏相关分析（Partial）。设变量平均室温为x，

NH3的平均浓度为y, GY-1对NH3 8h的吸附总量为z，则rxz为控制NH3的平均浓度

*新疆农业大学博士学位论文*

y的影响时，平均室温x与吸附总量z之间的偏相关系数，对应*P*值用*P*xz表示；ryz为控制平均室温x的影响时，NH3的平均浓度y与吸附总量z之间的偏相关系数，对应*P*值用*P*yz表示。如表2-9所示，ryz> rxz，由此可以看出季节间NH3平均浓度对NH3吸附总量的影响要高于季节间平均室温的影响，也就是说当室温一定时，NH3吸附量随着舍内NH3浓度的升高而增加较大；当浓度一定时，NH3吸附量随室温的升高而增加较小。

表2-9 各季节间平均室温、NH3平均浓度与GY-1 NH3吸附总量的偏相关性

Tab. 2-9 Partial correlation of average temperature、NH3 average concentration、NH3 adsorption total amount of GY-1 between different seasons

|  | rxz | Pxz | ryz | Pyz |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| NH3 吸附总量 | 0.347 3 | 0.774 | 0.602 1 | 0.589 |

## **2.3** 讨论

### **2.3.1** 温度影响**GY-1**吸附性能的原因

本试验中，夏季舍内平均温度是冬季的9.6倍，但夏季1kg GY-1 8h的CH4吸附量却只有冬季吸附量的51.9%，夏季CO2的吸附量仅占冬季的63.5%，这说明季节间的平均室温与CH4、CO2的吸附量之间呈显著的负相关性(*P*<0.05)。在GY-1的骨架结构中，存在着直径为6.5Å×7.0Å的十二元环椭圆形直孔道和直径为2.6Å×

5.7Å的八元环椭圆形直孔道，八元环位于十二元环孔道之间。CH4和CO2的分子直径分别为4.1Å和3.3Å，只能沿十二圆环椭圆形直孔道进入GY-1的内部，NH3的分子直径约为2.6Å，可以通过上述两种孔径。这种直接进入孔道内部的吸附方式为物理吸附，吸附能主要是由分子间的范德华力构成，这种作用力使GY-1 对CH4 和

CO2的吸附并不牢固，所以温度升高，吸附能绝对值就会降低，CH4和CO2吸附量也随之降低[191-193]。但是，物理吸附方式并不能解释GY-1吸附NH3的特点，因为当控制季节间舍内NH3平均浓度对吸附总量的影响时，各季节间的平均室温与NH3吸附总量的偏相关系数为0.347 3，说明两者之间有一定的正相关性，也就是说NH3的吸附量随着季节间温度的升高而升高，这说明上述物理吸附只是GY-1吸附NH3的方式之一，对NH3的吸附可能还存在着另一种占据主导地位的化学吸附方式，因为化学吸

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

附的特点是热稳定性强，温度越高，吸附能的绝对值就会越高，吸附性能就越强。在查阅大量资料后发现，GY-1孔道内表面具有很强的静电力场和极性，因此对H2O、NH3等极性分子亲合力很强[194,195]。NH3极易溶于水(101.325kPa，20℃时溶解度为1: 702)并通过氢键结合成NH3·H 2O，一水合氨能小部分电离成NH和OH。而GY-1骨架上的平衡阳离子极易与周围的NH发生交换，且交换后的GY-1骨架结构并没有被破坏[196]。GY-1与NH的交换可用公式2-3表示：

4

4

4

Na+G  + NH  →NH  G  + Na+ (2-3)

4 4

其中G代表GY-1骨架，NH的直径是2.9Å，这种吸附方式是一种化学吸附。在两种吸附方式共存的情况下，GY-1对NH3的吸附方式可能以对NH的化学吸附为主，所以随着季节间平均室温的升高，GY-1对NH3的吸附量越高。因此，介于这种局限性，在温度较高的夏季，应该选用其它吸附剂吸附舍内的CH4和CO2，而在温度较低的秋季和冬季，应该选用其它吸附剂吸附舍内的NH3。

4

4

### **2.3.2** 季节间**NH3**平均浓度影响**GY-1 NH3**吸附总量的原因

当控制季节间平均室温对吸附总量的影响时，各季节间舍内NH3的平均浓度与吸附总量的偏相关系数为0.602 1，这说明这两者之间呈正相关。舍内NH3浓度越高说明单位体积内NH3分子的密度越大，弥漫在吸附剂GY-1有效吸附范围内的NH3分子就越多，GY-1对这些分子的吸附机会和吸附效率就会增大，因此对NH3吸附总量也就越大，这与活性炭吸附CH4和CO2的特性相似[197, 198]。从表2-9可以看出，季节间NH3平均浓度对NH3吸附总量的影响要高于季节间平均室温对其的影响。

### **2.3.3** **GY-1**吸附量随吸附时间的变化

从表2-4～表2-6可以看出，在前两个小时内，GY-1对CH4、CO2和NH3的吸附量分别占各自8h吸附总量的67.3%～79.2%、51.2%～74.6%和62.0%～80.2%，此后对

CH4、CO2和NH3的吸附量不大并且逐渐降低。虽然浓度是影响NH3吸附总量的主要因素，但是通过试验数据发现GY-1吸附2h后，舍内NH3的浓度只是上升缓慢而并没有降低，所以排除了因浓度降低而造成NH3吸附量降低的可能性。在参考其它固体吸附剂吸附气体的文献后[190, 197, 198]，推测可能是由于试验开始时，大量的CH4、CO2 和

*新疆农业大学博士学位论文*

NH3分子被吸附在GY-1的孔道上将孔道堵塞，因此导致吸附量的骤降。由于GY-1孔道内表面具有很强的静电力场和极性，因此对极性分子H2O的亲合力很强，H2O分子被吸附在GY-1表面形成一层水膜，这可能是导致CH4和CO2吸附量下降较快的另一个原因。

试验发现，随着各季节平均室温的升高，GY-1的CH4和CO2吸附比例随时间下降得越来越缓慢；随着各季节舍内NH3平均浓度的降低，GY-1的NH3吸附比例随时间也下降得越来越缓慢。夏季CH4后4h的吸附量之和占CH4吸附总量的14.9%，而冬季这一数值仅为7.9%；夏季CO2后4h的吸附量之和占其吸附总量的26.8%，冬季这一数值仅为7.2%；冬季NH3后4h的吸附量之和占NH3吸附总量的15.3%，而夏季这一数值仅为1.2%。如果以吸附量为90%的吸附时间定为饱和时间，则春、夏、秋、冬GY-1吸附CH4的饱和时间分别为4.5h、5.25h、3.75h和3.25h；吸附CO2的饱和时间分别为5.75h、6.5h、4.75h和3.5h；吸附NH3的饱和时间分别为3.5h、2.75h、3.75h和5.25h。这说明如果一个季节前期的气体吸附比例越高，那么吸附剂GY-1前期被占用的孔道就会越多，后期空孔道数量就会大大减少，因此后期的气体吸附比例就会越

低；而如果前期吸附比例较小，则后期仍有较多的孔道可以吸附气体。

### **2.3.4** **GY-1**对舍内**CH4**、**CO2**和**NH3**浓度变化趋势的影响

冬季CH4的吸附试验及各季节NH3的吸附试验中，由于某些时段CH4或NH3的吸附量大于排放量，因而出现该时段气体排放量为负值的情况，也就是说这些时段舍内CH4或NH3的浓度较前一时段有所下降，这和舍内CH4和NH3的排放趋势有关。

我们知道，反刍动物在采食之前，瘤胃内残留有大量CH4气体，进食后，草料将气体挤出瘤胃，在接下来的采食及反刍过程中排放的CH4较少[199]，呈现出舍内CH4浓度第1小时急剧升高，随后增幅骤降，浓度增加较为缓慢的趋势。而NH3的排放主要是通过粪尿中脲酶分解尿素形成NH3并散发至空气中所致。通过观察发现，试验牛的首次集中采食从喂料开始，持续时长约为0.5h～1.0h，二次集中采食约在首次集中采食开始后的5.5h～6.5h。采食中或采食后约0.5h内便进行饮水，排便主要集中在采食结束后的1.0h～1.5h，排尿主要集中在饮水后的0.5h～1.0h，即试验牛大量排便排尿的时

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

间主要集中在试验的前2.5h和后2.5h，其它时间排泄量不大，这就导致了舍内NH3

浓度在第2.5小时至第5.5小时上升较为缓慢。因此，在GY-1的吸附作用下，舍内的

CH4和NH3浓度在某些时段较前一时段会有所下降。而在吸附试验中，CO2的浓度变化并没有出现下降的情况。舍内CO2主要是来自试验牛和试验人员的呼吸作用，因此排放较为均衡，有数据表明，1头500kg的干奶牛每小时能够产生135.6g的CO2[72]。由于其每小时的排放量比CH4高数倍至几十倍，所以10kg的GY-1对CO2的吸附量不足以使牛舍内CO2的浓度降低。

*新疆农业大学博士学位论文*

# 第3章 吸收剂GY-2在不同季节对牛舍内NH3吸收性能的研究

NH3是一种无色、有刺激性和腐蚀性的气体，是大气中除N2和NO2以外含N最丰富的化合物之一[200]。如果空气中NH3含量超过50ppm人就可以闻到，如果吸入了

50～100ppm以上浓度的NH3，人的眼、鼻、喉都会受到强烈的刺激。美国职业安全与卫生管理总署(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)规定，在NH3的浓度达到50ppm的环境中的日工作时间不得超过8h，或周工作时间不超过40h[201]。随着畜牧业氮排放的日益加剧，研究人员采用了多种方法来减排动物源氨氮的排放。例如添加酶制剂[202,203]、合成氨基酸[204,205]等，但这些内源性的减排方法成本较高，甚至有些添加剂会降低反刍动物的生产性能或带来某些副作用[189]，所以当务之急是寻找一种新的外源性的减排氨氮的方法。NH3 极易溶于水（101.325kPa，20℃时溶解度为

1: 702），用水作为吸收剂有利于降低成本，但由于受气液平衡的限制，吸收效率相对较低。本试验采用吸收剂GY-2吸收NH3，在不同季节的牛舍内连续8h监测NH3的浓度并分别与以纯水作为吸收剂和无任何吸收剂的两组对照试验进行比较，通过外源性的方法来研究NH3的减排。

## **3.1** 材料与方法

### **3.1.1** 试验动物与日期、地点

同第2章本节内容。

### **3.1.2** 试验材料及仪器设备

试验所用吸收剂GY-2 呈无色透明粘稠状液体，纯度≥75%（质量分数），密度为

1.51 g/mL，纯水对照试验用水为桶装纯净水(18.9L)。主要仪器设备有：室内温湿度计、空气盒气压表、电子台秤(最大量程为30kg；精度为10g)、15L塑料桶、500m L量筒、底部直径50cm塑料盆、GD80便携式氨气检测报警仪（最大量程为500ppm；分辨率为

0.1ppm）、GD80便携式甲烷检测报警仪(最大量程为5 000ppm；分辨率为1ppm)、GD80

便携式二氧化碳检测报警仪（最大量程为50 000ppm；分辨率为1ppm）。三种检测仪均

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

用标准气体进行了标定校正，测定误差为±1%。

### **3.1.3** 试验牛舍基本情况

同第2章2.1.4的内容。

### **3.1.4** 奶牛日粮组成及饲养管理

同第2章2.1.5的内容。

### **3.1.5** 采样及分析方法

试验当天送料前清除牛粪。送料后，关闭前门并在牛舍内用砖块和编织袋将前门内侧下方的缝隙堵住，此时在牛舍南端配药室量取10份1L(约1.51kg)的GY-2溶液分别倒入10个塑料盆中。11: 50将窗户关闭并记录此时牛舍中各采样点NH3、CH4 和

CO2的背景浓度，同时助手在牛舍正中央的通道上均匀摆放装有GY-2溶液的塑料盆，在10min内摆放完毕。12: 00准时将事先称好的日粮投喂给干奶牛，然后每间隔15min读取一次气体浓度数据，每1h 记录一次室温、相对湿度，试验测定至20: 00，持续

8h。为方便叙述，将此GY-2的吸收试验定为试验G。此外，本试验还设计了两组对照试验：试验N不摆放任何液体，直接进行气体浓度测定；试验W将盆中的GY-2溶液换为1L的纯净水。根据往年的气象资料及试验期间中央气象台的气象预报，在每个季节选取气温相近的9天分别进行上述三组试验的三次平行试验。采样点的选取方

法为：在舍内南北通道上的同一平面均匀取5个点，在垂直方向各取3个点，分别在距地面0.8m、1.6m和3.0m的高度进行读数，然后计算整栋牛舍各气体浓度的平均值。

### **3.1.6** 数据统计方法

试验数据均剔除了牛舍中CH4、CO2和NH3的背景浓度，并根据实际测得的气温与气压，利用公式2-1将ppm换算为mg/m3。用公式3-1计算1L吸收剂GY-2（或1L水）对NH3 8h的吸收质量。采用SPSS 11.5软件的Compare Means模块进行标准差计算、单因素方差分析(One-Way ANOVA)和邓肯氏(Duncan's)多组样本间差异显著性分

*新疆农业大学博士学位论文*

析，用Correlate模块进行皮尔逊(Pearson)线性相关性分析和偏相关分析(Partial)。

(*C*N - *C*G(W))*V*

*M* 

（3-1）

*V*G1000

上式中：*m*—1L GY-2(或1L水) 8h吸收NH3的质量(g)；

*C*N—试验N牛舍中NH3 8h的终浓度(mg/m3)；

*C*G(W)—试验G(或试验W)牛舍中NH3 8h的终浓度(mg/m3)；

*V*—气体实际占有的空间体积(m3)；

*V*G—吸收剂GY-2的体积（L）。

## **3.2** 结果与分析

### **3.2.1** 试验期间牛舍内的温湿度变化

分别将每个季节9次试验测得的温湿度进行Duncan's多组样本间差异显著性分析，结果表明同一季节9次试验的温湿度差异均不显著(*P*> 0.05)，这可能是因为紧闭门窗的牛舍对舍外的温湿度变化具有一定的隔离和缓冲作用，因此可以近似的认为同一季节9次试验的温湿度处于同一水平，故本文将每个季节9次试验的平均温湿度作为对应季节的温湿度。试验期间，春季、夏季、秋季、冬季12: 00～20:00的平均室温分别为19.2℃、29.7℃、10.9℃和4.0℃，各季节温度之间的差异均极显著（*P*<0.01），这说明本试验研究各季节（即不同温区）GY-2对NH3的吸收性能是有意义的。春季、夏季、秋季、冬季12: 00～20:00的平均相对湿度分别为79.8%、80.1%、77.7%和90.4%，春季、夏季、秋季相对湿度之间差异不显著（*P*> 0.05），冬季相对湿度较其它三个季节差异极显著（*P* <0.01），这可能由于冬季室外大量积雪使得相对湿度本底较高，所以8h的平均相对湿度也比其它季节高。由于试验是从中午12: 00开始，下午20: 00结束，所以这段时间内的室温受室外气温及日照的影响，呈现先升高后降低的趋势，随着试验牛的呼吸及粪尿的排放，室内的相对湿度逐渐上升，如表3-1所示（表中各时刻的温

湿度均为9次试验的平均值）。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

表3-1 不同季节牛舍内各时刻的温湿度

Tab. 3-1 The moment temperature and relative humidity in different seasons in cowshed

各时刻

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 13:00 | 14:00 | 15:00 | 16:00 | 17:00 | 18:00 | 19:00 | 20:00 |  |
| 春季 | 17.8 | 18.7 | 19.6 | 20.2 | 20.6 | 19.8 | 19.2 | 17.8 | 19.2±1. 0bB |
| 温度 夏季 | 25.8 | 27.2 | 28.7 | 29.9 | 30.7 | 31.4 | 32.3 | 31.8 | 29.7±2.3aA |
| (℃) 秋季 | 9.9 | 10.3 | 11.2 | 11.9 | 11.5 | 11.4 | 10.6 | 10.0 | 10.9±0.7cC |
| 冬季 | 2.4 | 3.6 | 4.6 | 4.8 | 4.7 | 4.3 | 4.2 | 3.7 | 4.0±0.8dD |
| 春季 | 75.4 | 76.5 | 77.6 | 79.7 | 80.3 | 81.5 | 82.9 | 84.8 | 79.8±3. 2bB |
| 相对 夏季 | 68.4 | 72.3 | 76.2 | 79.8 | 82.4 | 84.8 | 87.8 | 89.2 | 80.1±7.4bB |
| 湿度  秋季 | 65.1 | 71.7 | 73.4 | 76.7 | 80.8 | 83.0 | 84.7 | 86.3 | 77.7±7.3bB |
| 冬季 | 82.8 | 85.5 | 88.8 | 90.8 | 91.5 | 93.6 | 94.6 | 96.0 | 90.4±4.5aA |

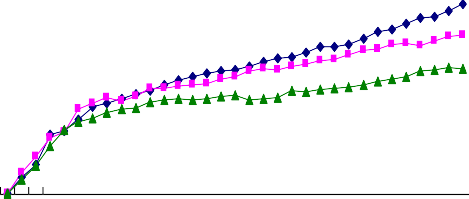
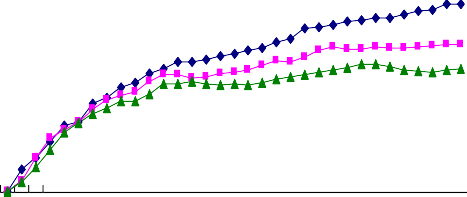
项目平均

(%)

注：最后一列数字肩标不同小写字母表示差异显著(*P*<0.05)，肩标不同大写字母表示差异极显著（*P*<0.01），最后一列数据为平均值±标准差。

### **3.2.2** 吸收剂**GY-2**对**NH3**的吸收效果

分别将每个季节三组的3次平行试验测得的NH3浓度进行组内Duncan's差异显著性分析，结果表明各组试验的组内差异均不显著(*P*> 0.05)，这说明同组内3次平行试验之间的一致性较高，因此本文将各组3次平行试验NH3的平均浓度作为该组NH3的浓度。从图3-1～图3-4可以看出，摆放纯水试验组W后，舍内NH3浓度较试验N组有所降低，摆放吸收剂GY-2后的舍内NH3浓度下降最多。摆放10L GY-2后，春、夏、秋、冬四个季节8h的NH3最终浓度较试验N分别下降34.76%、34.12%、40.32%和46.41%，而摆放10L纯水8h后与试验N相比，上述季节的最终浓度只分别下降了21.52%、16.17%、26.25%和35.51%。



**氨气浓度(mg/m 3)**

**氨气浓度(mg/m 3)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **春季试验N 春季试验W 春季试验G** |  |
| **30** |  | | |
| **25** |  | | |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季试验N 夏季试验W 夏季试验G** |  |
| **50** |  | | |
| **40** |  | | |
| **30** |  | | |
| **20** |  | | |
| **10** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图3-1 春季三组试验中舍内NH3浓度的变化

Fig. 3-1 NH3 concentration changes of the three groups in cowshed in the spring

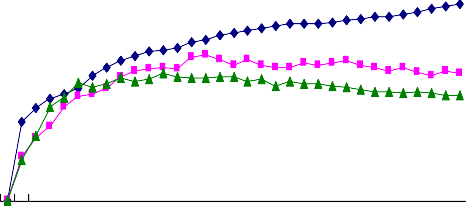
图3-2 夏季三组试验中舍内NH3浓度的变化

Fig. 3-2 NH3 concentration changes of the three groups in cowshed in the summer

*新疆农业大学博士学位论文*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季试验N 秋季试验W 秋季试验G** |  |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **冬季试验N 冬季试验W 冬季试验G** |  |
| **12** |  | | |
| **10** |  | | |
| **8** |  | | |
| **6** |  | | |
| **4** |  | | |
| **2** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |



**氨气浓度(mg/m3)**

图3-3 秋季三组试验中舍内NH3浓度的变化

**氨气浓度(mg/m 3)**

Fig. 3-3 NH3 concentration changes of the three groups in cowshed in the autumn

图3-4 冬季三组试验中舍内NH3浓度的变化

Fig. 3-4 NH3 concentration changes of the three groups in cowshed in the winter

通过8h牛舍内NH3浓度的变化可以算出各小时NH3的排放质量。从图3-5～图3-8可以看出，在牛舍内摆放10L GY-2，除夏季第1小时外，舍内各小时NH3的排放量比试验N均有所降低；在牛舍内摆放10L纯水，除秋季第1、3小时和冬季第6小时外，舍内各小时NH3的排放量比试验N也有所降低，但是其降低量不如GY-2大。试验G中春季第7个小时、冬季后4个小时的排放量均为负值，这是因为这些时段舍内的NH3浓度较各自前一时段有所降低；夏季第1小时的排放量比试验N组还要高，这可能是因为牛舍内NH3的排放突然升高造成的，在这1小时内排放的NH3即使在GY-2的吸收作用下，其排放量依然高于试验N，但这种情况并不多见，由此可以说明同一季节12: 00～20:00牛舍内NH3浓度的变化趋势大部分都较为一致。

**18**

图3-5 春季三组试验各小时排放的NH3质量Fig.3-5 NH3 emissions quality of the three groups for each hour in the spring

**氨气质量( g )**

**氨气质量(g)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | | **春** | **季试验N 春季试验W 春季试验G** | |  | |
| **16** |  |  | |  |  | |  |
| **14** |  |  | |  |  | |  |
| **12** |  |  | |  |  | |  |
| **10** |  |  | |  |  | |  |
| **8** |  |  | |  |  | |  |
| **6** |  |  | |  |  | |  |
| **4** |  |  | |  |  | |  |
| **2** |  |  | |  |  | |  |
| **0** |  |  | |  |  | |  |
| **-2** |  |  | |  |  | |  |
|  | **13:00** | **14:00** | | **15:00 16:00 17:00 18:00** | **19:00** | | **20:00** |
|  |  |  | | **时间** |  | |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季试验N 夏季试验W 夏季试验G** |  |
| **30** |  | | |
| **25** |  | | |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图3-6 夏季三组试验各小时排放的NH3质量Fig.3-6 NH3 emissions quality of the three groups for each hour in the summer

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

**12**

**氨气质量(g)**

**氨气质量(g)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季试验N 秋季试验W 秋季试验G** |  |
| **12** |  | | |
| **10** |  | | |
| **8** |  | | |
| **6** |  | | |
| **4** |  | | |
| **2** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **冬季试验N 冬季试验W 冬季试验G** |  |
| **10** |  | | |
| **8** |  | | |
| **6** |  | | |
| **4** |  | | |
| **2** |  | | |
| **0** |  | | |
| **-2** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图3-7 秋季三组试验各小时排放的NH3质量Fig.3-7 NH3 emissions quality of the three groups for each hour in the autumn

图3-8 冬季三组试验各小时排放的NH3质量Fig.3-8 NH3 emissions quality of the three groups for each hour in the winte

通过进一步的数据分析可以得出各小时GY-2对NH3的吸收量，若以NH3 8h的吸收总量作为100%，则可以算出各小时GY-2对NH3的吸收比例，如表3-2所示。经计算得出，春、夏、秋、冬四个季节1L GY-2 8h分别可以吸收NH3 1.57g、2.62g、

1.16g和0.85g 。

表3-2 不同季节各小时GY-2、纯水对NH3的吸收量及吸收比例

Tab. 3-2 The NH3 absorption and ratio of GY-2、pure water of each hour in different seasons

|  |  |  |  |  | 各小时 | |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 季节 | 项目 | 1St h | 2Nd h | 3Rd h | 4Th h | 5Th h | 6Th h | 7Th h | 8Th h | 总计 |
|  | W 组吸收量(g) | 0.99 | 1.02 | 1.05 | 1.16 | 1.23 | 1.29 | 1.41 | 1.59 | 9.74 |
| 春季  试验 | G 组吸收量(g) | 1.67 | 1.81 | 1.83 | 1.76 | 2.09 | 1.98 | 2.17 | 2.41 | 15.72 |
|  | G 组吸收比例(%) | 10.60 | 11.50 | 11.67 | 11.17 | 13.31 | 12.60 | 13.81 | 15.35 | 100 |
|  | W 组吸收量(g) | 0.30 | 0.70 | 1.27 | 0.61 | 0.61 | 0.82 | 3.63 | 4.50 | 12.44 |
| 夏季  试验 | G 组吸收量(g) | -0.44 | 4.85 | 2.94 | 2.88 | 3.28 | 3.99 | 3.92 | 4.85 | 26.25 |
|  | G 组吸收比例(%) | -1.69 | 18.46 | 11.19 | 10.97 | 12.48 | 15.18 | 14.93 | 18.47 | 100 |
|  | W 组吸收量(g) | -0.23 | 2.57 | -0.16 | 2.12 | 0.39 | 0.50 | 1.38 | 0.99 | 7.55 |
| 秋季  试验 | G 组吸收量(g) | 0.82 | 1.05 | 1.66 | 1.77 | 1.13 | 1.43 | 1.85 | 1.89 | 11.60 |
|  | G 组吸收比例(%) | 7.05 | 9.04 | 14.33 | 15.26 | 9.74 | 12.37 | 15.96 | 16.27 | 100 |
|  | W 组吸收量(g) | 1.20 | 0.27 | 0.47 | 1.15 | 0.99 | -0.31 | 1.23 | 1.48 | 6.49 |
| 冬季  试验 | G 组吸收量(g) | 0.36 | 1.15 | 1.23 | 1.35 | 1.23 | 0.92 | 1.12 | 1.13 | 8.48 |
|  | G 组吸收比例(%) | 4.25 | 13.61 | 14.45 | 15.87 | 14.53 | 10.85 | 13.15 | 13.30 | 100 |

### **3.2.3** 各气体三组试验的差异显著性分析

各季节舍内某气体的平均浓度可以反映相应季节该气体的排放水平，所以笔者以

*新疆农业大学博士学位论文*

各气体平均浓度为参照来比较吸收剂GY-2的吸收效果。

表3-3 各季节三组试验间NH3、CH4和CO2浓度的差异显著性分析

Tab. 3-3 Significant difference analysis of NH3、CH4、CO2 concentration of the three groups in each seasons

| 气体种类 | 试验组 | 春季(mg/m3) | 夏季(mg/m3) | 秋季(mg/m3) | 冬季(mg/m3) |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 试验 N | 18.39±6.42aA | 28.70±10.11aA | 10.76±3.54aA | 8.49±1.71aA |
| NH3 | 试验 W | 15.83±4.96abAB | 26.71±8.05aAB | 8.57±2.36bB | 6.63±1.28bB |
|  | 试验 G | 13.93±4.18bB | 21.80±6.07bB | 7.55±1.77bB | 5.98±0.93bB |
|  | 试验 N | 583±105 | 568±168 | 594±108 | 590±76 |
| CH4 | 试验 W | 596±66 | 579±153 | 591±96 | 604±89 |
|  | 试验 G | 587±112 | 565±138 | 599±97 | 592±78 |
|  | 试验 N | 6635±2829 | 6555±2105 | 6762±1878 | 6854±2809 |
| CO2 | 试验 W | 6656±2167 | 6507±2486 | 6778±2812 | 6935±2125 |
|  | 试验 G | 6722±2405 | 6548±2879 | 6784±2355 | 6902±2389 |

注：同列数字肩标不同小写字母表示差异显著(*P*<0.05)，肩标不同大写字母表示差异极显著（*P*<0.01），表中数据为平均值±标准差。

分别将各季节三组试验之间舍内NH3、CH4和CO2的平均浓度进行Duncan's多组样本间差异显著性分析，结果表明：摆放10L吸收剂GY-2 8h后，各季节舍内NH3的平均浓度较无吸收试验组N极显著降低(*P* <0.01)，舍内平均浓度均低于纯水试验组，且夏季试验的平均浓度显著低于夏季纯水试验组（*P*<0.05）。此外，在进行NH3测定的同时，本试验还对CH4和CO2的浓度进行了测定，从表3-3可以看出，吸收剂GY-2对CH4和CO2无显著的吸收效果（*P*> 0.05），由于气体浓度的轻微波动或仪器的测定误差，试验结束时冬季舍内CO2的最终浓度只比无吸收试验组低0.71%，在其它季节甚至略高于无吸收试验。

### **3.2.4** 各季节间平均室温、**NH3**平均浓度与**GY-2**吸收总量的相关性分析

从表3-2可以看出，各季节GY-2对NH3 8h的吸收总量并不相同。由于各季节试验牛的日粮组成及干物质总量不变、牛的体型相似、体重相近、试验方法一致，因此可能影响吸收总量的因素有各季节间的平均室温、平均相对湿度和NH3的平均浓度。皮尔逊(Pearson)线性相关性分析表明：季节间平均室温与NH3吸收总量具有显著的正线性相关性(r=0.979, *P* <0.05)；季节间平均相对湿度与NH3吸收总量无显著的相关性（r=－0.476, *P*> 0.05）；各季节舍内NH3平均浓度与吸收总量具有极显著的正线性相关

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

性(r=0.992, *P* <0.01)，因此剔除季节间平均相对湿度这一因素。

为了比较温度和浓度中哪一个因素对吸收总量影响更大，采用SPSS 11.5软件的Correlate模块对各季节间的平均温度、NH3平均浓度和NH3吸收总量3个变量之间进行偏相关分析(Partial)。设变量平均室温为x, NH3的平均浓度为y, GY-2对NH3 8h的吸收总量为z，则rxz为控制NH3的平均浓度y的影响时，平均室温x与吸收总量z之间的偏相关系数，对应*P*值用*P*xz表示；ryz为控制平均室温x的影响时，NH3的平均浓度y与吸收总量z之间的偏相关系数，对应*P*值用*P*yz表示。如表3-4所示，ryz> rxz，由此可以看出季节间NH3平均浓度对吸收总量的影响要高于季节间平均室温的影响，也就是说当室温一定时，吸收量随着舍内NH3浓度的增加而增加较大；当浓度一定时，吸收量随室温的升高而增加较小。

表3-4 各季节间平均室温、NH3平均浓度与GY-2 NH3吸收总量的相关性

Tab. 3-4 Correlation of average temperature & NH3 average concentration and NH3 absorption total amount of GY-2 between different seasons

|  | rxz | Pxz | ryz | Pyz |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| NH3 | 0.099 5 | 0.937 | 0.768 3 | 0.442 |

### **3.2.5** 试验**G**中同一季节各小时吸收量与舍内各小时**NH3**平均浓度的相关性分析

从表3-2可以看出，同一季节吸收剂GY-2各小时对NH3的吸收量并不相同。将试验G中同一季节各小时NH3的吸收量与各小时舍内NH3的平均浓度之间进行皮尔逊(Pearson)线性相关性分析后发现，这两个变量在各季节均呈显著的正线性相关性(*P*<0.05)，其中冬季呈极显著的正相关性（*P* <0.01），这说明GY-2各小时对NH3的吸收量大小与舍内NH3浓度高低的变化一致，相关系数与*P*值如表3-5所示。

表3-5 同一季节各小时吸收量与舍内各小时NH3平均浓度之间的相关性

Tab. 3-5 Correlation of the absorption amount of each hour and NH3 average concentration of each hour in cowshed in same season

| 项目 | 春季 | 夏季 | 秋季 | 冬季 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| r 值 | 0.707\* | 0.810\* | 0.780\* | 0.930\*\* |
| P 值 | 0.048 | 0.015 | 0.022 | 0.001 |

注：肩标\*表示两个变量之间具有显著的相关性(*P*<0.05)，肩标\*\*表示两个变量之间具有极显著的相关性（*P*<0.01）。

*新疆农业大学博士学位论文*

## **3.3** 讨论

### **3.3.1** **NH3**浓度对**GY-2**吸收量的影响

从3.2.4和3.2.5中可以看出，无论是季节之间舍内NH3平均浓度的变化还是同一季节各时间NH3浓度的变化，NH3浓度对吸收剂GY-2的NH3吸收量都有正相关的影响。GY-2本质是一种中强酸，在水中不能完全电离，尽管如此，在1L吸收剂GY-2 (质量分数为75%)中依然能够电离出0.24mol的H+，即GY-2溶液的pH值为0.62。而

NH3是一种碱性气体，极易溶于水(101.325kPa，20℃时溶解度为1: 702)并通过氢键结合成NH3·H 2O，一水合氨能小部分电离成NH和OH. GY-2与NH3的反应实质上是由GY-2在水中电离出的H+与NH3在水中电离出的OH之间结合生成H2O的反应。夏季无吸收试验中，舍内8h NH3的累积浓度最高为44.53mg/m3，也就是说GY-2 的

4

NH3饱和吸收量要远远高于舍内NH3的最大质量。因此当舍内NH3浓度升高时，弥漫在气液界面之间NH3分子的密度就会增大，溶于水的NH3就越多，所以GY-2的吸收量就越大。在纯水吸收试验中，各季节的吸收总量也是随着季节间舍内NH3平均浓度的升高而增大，再一次验证了这一现象。由于CH4气体酸碱性为中性，难溶于水，CO2为酸性气体，只能略溶于水，而GY-2是一种中强酸溶液，故难以吸收CH4和CO2，因此，GY-2吸收试验各季节舍内这两种气体的浓度与无吸收对照试验的浓度差异不显著(*P*> 0.05)。

### **3.3.2** 季节间室温对**GY-2**吸收量的影响

温度对GY-2的NH3吸收量有两方面的影响：一、GY-2对NH3的吸收是一种以酸碱中和反应为原理的化学吸收，而化学吸收的特点之一是温度越高，吸收能的绝对值就会越高，吸收性能也就越强，温度与吸收量呈正相关；二、当压强一定、温度升高时，NH3分子运动速率加快，容易自水面逸出，其溶解度会随着温度的升高而减少，温度与吸收量呈负相关，但是这没有排除温度升高造成粪尿中NH3散发量增加的影响，因此需要进行偏相关分析。偏相关分析表明，当控制季节间NH3平均浓度的影响时，季节间平均室温与吸收总量之间的相关系数为0.099 5，这说明温度对吸收量的

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

正性影响要略高于负性影响。虽然温度的升高会使NH3的物理溶解度降低，但是导致

NH3反应速率常数升高的因素占主导地位，有利于化学反应的进行，所以总的效应表现为NH3的溶解度略有升高，即GY-2对NH3的吸收量会略微增加，这与杨兰和[206]等研究废碱液吸收CO2和H2S的结果相似。

### **4.3.1** **GY-2**与纯水吸收性能的比较

无吸收试验中冬季舍内NH3的平均浓度为8.49mg/m3, GY-2和纯水的NH3吸收总量分别为8.48g和6.49g；夏季舍内NH3的平均浓度为28.70mg/m3，是冬季的3.38倍，GY-2和纯水的NH3吸收总量分别是冬季的3.10倍和1.92倍。虽然舍内NH3平均浓度升高使得GY-2和纯水对NH3的吸收总量都得以增加，但是从以上数据可以看出两个现象：一、两组吸收试验吸收总量增加的倍数均低于NH3平均浓度增加的倍数；二、GY-2试验吸收总量增加的倍数要高于纯水试验增加的倍数。第一种现象可能是由于吸收剂摆放位置造成的。由于牛舍中试验条件的限制，只在地面摆放了GY-2, GY-2只能吸收距其较近的NH3，因此GY-2对NH3的吸收量只与NH3的浓度呈正相关关系而不是正比例关系。出现第二种现象是因为吸收剂GY-2中电离出的H+能与NH3在水中电离出的OH发生酸碱中和反应，使得水中的NH3·H 2O不断被消耗，因而不断地有NH3溶于水电离出更多的OH以维持电离平衡，纯水则无此酸碱中和反应而只有物理性溶解，因此GY-2吸收试验夏季NH3吸收总量较冬季增加的倍数要高于纯水试验较冬季增加的倍数。由于吸收剂GY-2的这种特性，在舍内NH3浓度较低的冬季和秋季，应该选用其它吸收剂吸收舍内的NH3。

*新疆农业大学博士学位论文*

# 第4章 吸附剂GY-3在不同季节对牛舍内NH3吸附性能的研究

畜禽养殖业对环境危害的主要因素之一是畜禽的粪尿，主要表现为畜禽养殖场排放的污水、粪渣及恶臭气体等对水体、大气、土壤、人体健康即生态系统所造成的直接或间接的影响，而恶臭气体中的NH3便是一个很重要的环境污染因子[207]。欧洲产生的NH3 80%～95%来自农业，而由畜禽粪尿产生的NH3至少占80%[208]。1996年，丹麦农业生产过程中产生的NH3占99%，其中76%来自畜禽粪尿，猪和奶牛对农业NH3排放的贡献率达到86%[209]。近年来，研究人员采用了多种方法来减少氨氮的排放，例如添加酶制剂[202,203]、合成氨基酸[204,205]等，但这些内源性的减排方法成本较高，甚至有些添加剂会降低反刍动物的生产性能[189]，所以寻找一种新的外源性的减排方法迫在眉睫。GY-3是一种粘土矿物，其主要成分的每一个结构单位由两层硅氧四面体片和一层夹于其间的铝（镁）氧（羟基）八面体片构成，属于2: 1型三层硅酸盐矿物。其主要成分的理论化学式为：Nax(H2O) 4Al2[AlxSi4-xO10](OH) 2，理论化学组成为：SiO2 66.7%, A12O3 28.39%, H2O 5%[210]。这种矿物具有较大的比表面积，因而具有较强的吸附能力，此外，八面体中部分Al3+被Mg2+置换、四面体中Si4+被Al3+置换，这种类质同象置换作用使得层间产生永久的负电荷，因此对阳离子的吸附效果尤为显著[211]。本试验在不同的季节分别将GY-3直接铺撒于牛舍内，连续8h监测NH3的浓度并与无吸附剂的对照试验进行比较，用外源性的方法去研究NH3的减排效果。

## **4.1** 材料与方法

### **4.1.1** 试验动物与日期、地点

同第2章本节内容。

### **4.1.2** 试验材料

试验所用吸附剂GY-3粒度200目，其主要化学成分如表4-1所示：

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

表4-1 吸附剂GY-3的主要化学成分

Tab. 4-1 Main chemical components of adsorbent GY-3

| 成分 | SiO2 | Al2O3 | CaO | Na2O | K2O | MgO | Fe2O3 | TiO2 | 合计 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量分数(%) | 68.03 | 18.44 | 0.43 | 3.28 | 1.48 | 2.77 | 3.51 | 0.68 | 98.62 |

### **4.1.3** 仪器设备

同第2章本节内容。

### **4.1.4** 试验牛舍基本情况

同第2章本节内容。

### **4.1.5** 奶牛日粮组成及饲养管理

同第2章的本节内容。

### **4.1.6** 采样及分析方法

试验当天送料前清除牛粪。送料后，关闭前门并在牛舍内用砖块和编织袋将前门内侧下方的缝隙堵住，11: 50将窗户关闭并记录此时牛舍中各采样点NH3、CH4和CO2的背景浓度，同时助手在牛舍中央通道的塑料布上均匀铺撒10kg、面积约为8m2、厚度约为1.2mm的吸附剂GY-3，并在10min内铺撒完毕。12: 00准时将事先称好的日粮投喂给干奶牛，然后每间隔15min读取一组气体浓度数据，每1h记录一次室温、相对湿度，试验测定至20: 00，持续8h。采样点的选取方法为：在舍内南北通道上的同一平面均匀取5个点，在垂直方向各取3个点，分别在距地面0.8m、1.6m和3.0m的高度进行读数，然后计算整栋牛舍NH3浓度的平均值。根据中央气象台的气象信息在每个季节选取气温相近的6天分别进行3次吸附平行试验、3次无吸附剂的对照试验。

### **4.1.7** 数据统计方法

试验数据均剔除了牛舍中CH4、CO2和NH3的背景浓度，并根据实际测得的气温与气压，利用公式2-1将ppm换算为mg/m3。用公式4-1计算1kg吸附剂GY-3对NH3 8h的吸附质量。采用SPSS 11.5软件的Compare Means模块进行标准差计算、单因素方差分析(One-Way ANOVA)、邓肯氏(Duncan's)多组样本间差异显著性分析和配对样

*新疆农业大学博士学位论文*

本T检验(Paired-Samples T Test)，用Correlate模块进行皮尔逊(Pearson)线性相关性分析和偏相关分析(Partial)。

*m*(*C*0*C*1 )*V*

*m*

吸1000

（4-1）

上式中：*m*吸—1kg GY-3 8h吸附NH3的质量(g)；

用

*C*0—对照试验牛舍中NH3 8h的终浓度(mg/m3)；

*C*1—吸附试验牛舍中NH3 8h的终浓度(mg/m3)；

*V*—气体实际占有的空间体积(m3)；

*m*用—吸附剂GY-3的用量(kg)。

## **4.2** 结果与分析

### **4.2.1** 试验期间牛舍内的温湿度变化

分别将每个季节对照组与试验组共六次试验测得的温湿度进行Duncan's多组样本间差异显著性分析，结果表明同一季节六次试验的温湿度差异均不显著(*P*> 0.05)。为了尽量减小同季节组内试验之间的温度差异，根据中央气象台发布的气象预报尽可能地选择白天温差较小的日期进行试验，尽管如此，同一季节六次试验白天气温最大相差达6℃，而平均室温最大温差不超过2℃，这可能是由于牛舍具有一定的保温及隔热作用，所以同一季节六次试验的温湿度差异均不显著（*P*> 0.05）。因此可以近似的认为同一季节六次试验的温湿度处于同一水平，故本文将每个季节六次试验的平均温湿度作为对应季节的温湿度。试验期间，春季、夏季、秋季、冬季12: 00～20:00的平均室温分别为20.0℃、30.9℃、10.6℃和2.7℃，各季节温度之间的差异均极显著（*P*<0.01），这说明本试验研究各季节（即不同温区）GY-3对NH3的吸附性能是有意义的。春季、夏季、秋季、冬季12: 00～20:00的平均相对湿度分别为80.8%、83.7%、83.0%和89.9%，冬季相对湿度较春季差异极显著（*P*<0.01），较秋季之间差异显著（*P*<0.05），其它季节之间差异均不显著（*P*> 0.05），如表4-2所示(表中各时刻的温湿度均为六次试验的平均值)。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

表4-2 不同季节牛舍内各时刻的温湿度

Tab. 4-2 The moment temperature and relative humidity in different seasons in cowshed

各时刻

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 13:00 | 14:00 | 15:00 | 16:00 | 17:00 | 18:00 | 19:00 | 20:00 |  |
| 春季 | 18.3 | 19.7 | 20.7 | 21.2 | 20.8 | 20.5 | 19.8 | 19.2 | 20.0±1. 0bB |
| 温度 夏季 | 26.2 | 28.5 | 30.2 | 31.7 | 32.5 | 33.2 | 32.8 | 32.2 | 30.9±2. 5aA |
| (℃) 秋季 | 9.2 | 10.7 | 11.2 | 11.8 | 11.2 | 10.8 | 10.5 | 9.7 | 10.6±0.9cC |
| 冬季 | 1.2 | 2.2 | 2.8 | 3.5 | 3.5 | 3.2 | 2.8 | 2.2 | 2.7±0.8dD |
| 春季 | 74.2 | 75.2 | 78.5 | 80.8 | 81.8 | 83.5 | 85.2 | 86.8 | 80.8±4.5bB |
| 相对 夏季 | 68.8 | 76.2 | 80.8 | 84.5 | 88.5 | 89.8 | 90.2 | 90.8 | 83.7±7.9abAB |
| 湿度  秋季 | 72.2 | 77.0 | 81.2 | 83.5 | 84.8 | 86.8 | 88.5 | 90.2 | 83.0±6.1bAB |
| 冬季 | 79.8 | 85.2 | 88.8 | 91.0 | 92.2 | 93.5 | 93.8 | 94.5 | 89.9±5.1aA |

项目平均

(%)

注：最后一列数字肩标不同小写字母表示差异显著(*P*<0.05)，肩标不同大写字母表示差异极显著（*P*<0.01），最后一列数据为平均值±标准差。

### **4.2.2** 吸附剂**GY-3**对**NH3**的吸附效果

分别将每个季节对照组与试验组三次平行试验测得的NH3浓度进行组内Duncan's多组样本间差异显著性分析，结果表明每个季节两组试验的组内差异均不显著(*P*> 0.05)，这说明同组内三次平行试验之间的一致性较高，因此本文将三次平行试验NH3的平均浓度作为该组NH3的浓度。从图4-1～图4-4可以看出，各季节在牛舍中铺撒10kg GY-3，舍内NH3的浓度比对照试验均有所降低，春、夏、秋、冬四个季节8h的NH3浓度较对照组分别下降28.43%、28.34%、30.79%和34.16%。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **春季对照 春季吸附** |  |
| **35** |  | | |
| **30** |  | | |
| **25** |  | | |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季对照 夏季吸附** |  |
| **50** |  | | |
| **40** |  | | |
| **30** |  | | |
| **20** |  | | |
| **10** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

**氨气浓度(mg/m 3)**

**氨气浓度(mg/m 3)**

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |

图4-1 春季吸附前后舍内NH3浓度的变化

Fig. 4-1 NH3 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the spring

图4-2 夏季吸附前后舍内NH3浓度的变化

Fig. 4-2 NH3 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the summer

*新疆农业大学博士学位论文*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照 秋季吸附** |  |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **冬季对照 冬季吸附** |  |
| **10** |  | | |
| **8** |  | | |
| **6** |  | | |
| **4** |  | | |
| **2** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

**氨气浓度(mg/m 3)**

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  |

图4-3 秋季吸附前后舍内NH3浓度的变化

**氨气浓度(mg/m 3)**

Fig. 4-3 NH3 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the autumn

图4-4 冬季吸附前后舍内NH3浓度的变化

Fig. 4-4 NH3 concentration changes before and after adsorption in cowshed in the winter

通过8h牛舍内NH3浓度的变化可以算出各小时NH3的排放质量。从图4-5～图4-8可以看出，除夏季第7小时和秋季第6、第8小时外，各季节在牛舍中铺撒10kg GY-3，舍内NH3的排放量比对照试验均有所降低，并且随着时间的继续，同一季节各小时NH3排放量的降低量在逐渐减少。

**20**

图4-5 春季吸附前后各小时排放的NH3质量Fig.4-5 NH3 emissions quality before and after adsorption for each hour in the spring

**氨气质量(g)**

**氨气质量(g)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **春季对照 春季吸附** |  |
| **15**  **10**  **5**  **0**  **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00**  **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照 秋季吸附** |  |
| **14** |  | | |
| **12** |  | | |
| **10** |  | | |
| **8** |  | | |
| **6** |  | | |
| **4** |  | | |
| **2** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图4-7秋季吸附前后各小时排放的NH3质量Fig.4-7 NH3 emissions quality before and after adsorption for each hour in the autumn

图4-6夏季吸附前后各小时排放的NH3质量Fig.4-6 NH3 emissions quality before and after adsorption for each hour in the summer

**氨气质量(g)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季对照 夏季吸附** |  |
| **40** |  | | |
| **30** |  | | |
| **20** |  | | |
| **10** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

**12**

**氨气质量(g)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **冬季对照 冬季吸附** |  |
| **10** |  | | |
| **8** |  | | |
| **6** |  | | |
| **4** |  | | |
| **2** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图4-8冬季吸附前后各小时排放的NH3质量Fig.4-8 NH3 emissions quality before and after adsorption for each hour in the winter

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

通过进一步的数据分析可以得出各时段GY-3对NH3的吸附量，若以NH3 8h的吸附总量作为100%，则可以算出各小时GY-3对NH3的吸附比例，如表4-3所示。可以看出，夏季第7小时、秋季的第6和第8小时的吸附量为负值，也就是说这些时段排放的NH3即使是在GY-3的吸附作用下，其排放量依然高于对照组，这可能是因为GY-3的吸附已经饱和或是仪器误差导致，也可能是吸附试验中这些时段牛舍内NH3排放突然升高造成的，但这种情况并不多见，由此可以看出同一季节12: 00～20:00牛舍内NH3浓度的变化趋势大部分都较为一致。试验过程中GY-3对NH3的吸附量总体呈不断下降的趋势，经计算得出，春、夏、秋、冬四个季节1kg GY-3 8h分别可以吸附NH3 1.43g、2.26g、0.87g和0.55g。

表4-3 不同季节各小时GY-3对NH3的吸附量及吸附比例

Tab. 4-3 The NH3 adsorption and ratio of GY-3 of each hour in different seasons

|  |  |  |  | 各小时 | |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 1St h | 2Nd h | 3Rd h | 4Th h | 5Th h | 6Th h | 7Th h | 8Th h | 总计 |
| 春季 NH3 吸附量(g) | 9.34 | 2.44 | 1.16 | 0.73 | 0.35 | 0.13 | 0.03 | 0.11 | 14.29 |
| 春季吸附比例(%) | 65.36 | 17.09 | 8.12 | 5.09 | 2.47 | 0.90 | 0.23 | 0.75 | 100 |
| 夏季 NH3 吸附量(g) | 16.72 | 3.60 | 1.02 | 0.62 | 0.41 | 0.13 | -0.08 | 0.19 | 22.60 |
| 夏季吸附比例(%) | 73.98 | 15.92 | 4.49 | 2.74 | 1.81 | 0.58 | -0.37 | 0.86 | 100 |
| 秋季 NH3 吸附量(g) | 5.04 | 1.92 | 0.96 | 0.14 | 0.52 | -0.11 | 0.28 | -0.09 | 8.65 |
| 秋季吸附比例(%) | 58.21 | 22.14 | 11.06 | 1.57 | 6.04 | -1.23 | 3.26 | -1.05 | 100 |
| 冬季 NH3 吸附量(g) | 3.09 | 1.23 | 0.59 | 0.31 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.13 | 5.49 |
| 冬季吸附比例(%) | 56.41 | 22.42 | 10.73 | 5.60 | 0.73 | 0.84 | 0.84 | 2.43 | 100 |

### **4.2.3** 吸附试验与对照试验的差异显著性分析

各季节舍内某气体的平均浓度可以反映相应季节该气体的排放水平，所以笔者以各气体平均浓度为参照来比较吸附剂GY-3的吸附效果。将每个季节对照组与试验组气体的平均浓度之间进行配对样本T检验(Paired-Samples T Test)，分析表明：吸附试验与对照试验相比，各季节牛舍中NH3的平均浓度都极显著降低(*P*<0.01)，如表4-4所示。此外，试验同期对CH4和CO2的浓度也进行了测定，但试验组与对照组相比，两种气体各季节舍内的平均浓度差异均不显著（*P*> 0.05），有些季节8h的最终浓度甚至略高于对照组，这可能是由试验仪器的误差或CH4及CO2浓度的轻微波动造成的。以

*新疆农业大学博士学位论文*

上结果说明GY-3在各季节对舍内的NH3具有较好的吸附作用，而对CH4和CO2无明显的吸附作用。

表4-4 各季节吸附前后舍内气体浓度的差异显著性分析

Tab. 4-4 Significant difference analysis of gases concentration before and after adsorption in cowshed in different seasons

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 春季浓度(mg/m3) | 夏季浓度(mg/m3) | 秋季浓度(mg/m3) | 冬季浓度(mg/m3) |
| 对照试验 | 19.34±6.34 | 30.92±9.95 | 11.70±3.51 | 7.53±1.49 |
|  | 12.27±4.79\*\* | 19.45±7.75\*\* | 7.40±2.53\*\* | 4.86±0.70\*\* |
|  |
| 对照试验 | 589±107 | 570±169 | 606±115 | 597±81 |
| CH4 |  |  |  |  |
| 吸附试验 | 588±114 | 575±142 | 601±92 | 595±84 |
| 对照试验 | 6808±2897 | 6722±3222 | 6852±2928 | 7029±2493 |
| CO2 |  |  |  |  |
| 吸附试验 | 6854±2969 | 6763±2835 | 6911±2945 | 7071±2484 |

NH3

吸附试验

注：肩标\*\*表示两组之间差异极显著(*P*<0.01)，表中数据为平均值±标准差。

### **4.2.4** 不同室温、**NH3**平均浓度与**GY-3**吸附量的相关性分析

从表4-3可以看出，各季节GY-3对NH3 8h的吸附总量是不同的，并且吸附作用主要集中在试验的前3 个小时，春季、夏季、秋季和冬季前3 小时的吸附量分别为

12.94g、21.33g、7.91g和4.91g，分别占各季节吸附总量的90.56%、94.39%、91.41%和89.56%。由于各季节试验牛的日粮组成及干物质总量不变、牛的体型相似、体重相近、试验方法一致，因此可能影响前3小时吸附量的因素有各季节间前3小时的平均室温、平均相对湿度和NH3的平均浓度。皮尔逊(Pearson)线性相关性分析表明：季节间前3小时的平均室温与NH3吸附量具有显著的正线性相关性(r=0.978, *P*<0.05)；前

3小时的平均相对湿度与NH3吸附量无显著的相关性(r=－0.737, *P*> 0.05)；舍内前3小时的NH3平均浓度与吸附量具有极显著的正线性相关性（r=0.998, *P*<0.01），因此剔除平均相对湿度这一因素。为了比较温度和浓度中哪一个因素对吸附量的影响更大，

笔者采用SPSS 11.5软件的Correlate模块对各季节间前3小时的平均温度、NH3平均浓度和NH3吸附量3个变量之间进行偏相关分析(Partial)。设变量平均室温为x, NH3的平均浓度为y, GY-3对NH3 前3小时的吸附量为z，则rxz为控制NH3的平均浓度

y的影响时，平均室温x与吸附量z之间的偏相关系数，对应*P*值用*P*xz表示；ryz为控制平均室温x的影响时，NH3的平均浓度y与前3小时吸附量z之间的偏相关系数，

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

对应*P*值用*P*yz表示。如表4-5所示，当控制前3小时平均室温的影响时，NH3的平均浓度与吸附量之间呈显著的正相关性(*P*<0.05)，由于ryz> rxz，因而可以看出季节间前

3小时的NH3平均浓度对吸附量的影响要高于季节间前3小时平均室温的影响，也就是说当室温一定时，吸附量随着舍内NH3浓度的升高而显著增加；当浓度一定时，吸附量随室温的升高而增加较小。

表4-5 各季节前3小时平均室温、NH3平均浓度与GY-3 NH3吸附量的相关性

Tab. 4-5 Correlation of the first three hours average temperature、NH3 average concentration、NH3 adsorption total amount of GY-3 between different seasons

|  | rxz | Pxz | ryz | Pyz |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| NH3 | 0.989 4 | 0.093 | 0.998 8\* | 0.031 |

注：肩标\*表示两个变量之间具有显著的相关性(*P*<0.05)。

## **4.3** 讨论

### **4.3.1** **GY-3**吸附**NH3**的途径

GY-3吸附NH3的途径可能有以下两种：一、GY-3中的主要成分由于具有较大的比表面积因而具有较强的吸附力，有研究表明，GY-3主要成分的层间域为单个水分子层高度，约为2.5Å～3.0Å[177]，而NH3的分子直径约为2.6, NH3可能会直接进入这些晶层当中，这种吸附方式为物理吸附。二、GY-3主要成分的结构单位中八面体内的部分Al3+会被Mg2+置换、四面体内的Si4+会被Al3+置换，使得层间产生永久的负电荷[211]，因此对阳离子的吸附效果尤为显著；GY-3主要成分的层间域容易吸附水分子[177]，而NH3极易溶于水(101.325kPa，20℃时溶解度为1: 702)并电离出带正电荷的铵根离子，因此还可能通过这种达到电荷平衡的途径间接吸附NH3，这是一种建立在化学电离基础上的物理吸附。CH4和CO2的分子直径分别为为4.1Å和3.3Å，不能直接进入晶层当中，并且CH4难溶于水，CO2微溶于水且CO2-带负电，所以GY-3

3

对CH4和CO2没有明显的吸附作用。

### **4.3.2** 舍内**NH3**平均浓度和平均室温影响**GY-3**吸附量的原因

从表4-3可以看出，吸附作用主要集中在试验的前3个小时，春季、夏季、秋季

*新疆农业大学博士学位论文*

和冬季前3小时的吸附量分别为12.94g、21.33g、7.91g和4.91g，而对应季节前3个小时NH3的平均浓度分别为12.80mg/m3、21.52mg/m3、8.10mg/m3和6.13mg/m3。舍内NH3浓度越高说明单位体积内NH3分子的密度就越大，弥漫在吸附剂GY-3有效吸附范围内的NH3分子就越多，GY-3对这些分子的吸附机会和吸附效率就会增大，因此对NH3吸附总量也就越大。当控制季节间舍内前3小时NH3平均浓度对吸附量的影响时，平均室温与前3小时吸附量的相关系数为0.989 4(*P*=0.093)，说明两者之间有一定的正相关性。温度越高，吸附性能就越强，也就是说吸附能的绝对值在

增大，而这种吸附方式是一种化学吸附，这说明GY-3的主要成分对NH3可能存在一种以化学吸附为主导的吸附方式，其吸附机理目前尚不明确，有待于今后进一步研究。鉴于GY-3在舍内NH3浓度较低的秋季和冬季吸附量较小，因此在秋季和冬季应该选用其它吸附剂吸附舍内的NH3。

### **4.3.3** **GY-3**吸附量随吸附时间的变化

牛舍中NH3的浓度随着不断地积累而逐渐增大，虽然浓度是影响吸附量的主要因素，但从表4可以看出，各季节GY-3对NH3的吸附量并没有因舍内NH3浓度的升高而升高，反而呈逐渐降低的趋势。在参考其它固体吸附剂吸附气体的文献后

[190,197,198]，笔者推测可能是由于试验开始时，大量的NH3和NH被吸附在GY-3的层间域从而将层间缝隙堵塞导致吸附量骤降。试验发现，随着各季节舍内NH3平均浓度的降低，GY-3的吸附比例随时间下降得也越来越缓慢，其中冬季后5h的吸附量之和占其吸附总量的10.2%，而夏季这一数值仅为6.1%。如果以吸附量为90%的吸附时间定为饱和时间，则春、夏、秋、冬的饱和时间分别为2.75h、2.25h、3.0h和3.5h。这是因为夏季试验前期GY-3对NH3的吸附量大，过早的接近饱和，因此后期空的层间域较少；而冬季试验前期对NH3的吸附量较少，因此后期仍有较多空的层间域吸附NH3。但是冬季后期较高的吸附比例并没能增加其吸附总量，这可能是因为在GY-3吸附NH3的同时还吸附了别的气体从而占用了层间域。

4

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

# 第5章 吸收剂GY-4在不同季节对牛舍内CO2和NH3吸收性能的研究

大量观测事实表明：由于人类活动的影响，大气中许多温室效应气体的浓度己发生了全球尺度的变化。CO2的平均浓度从工业革命前的280ppm增加到2005年的379ppm，自1750年工业革命以来，大气中的CO2浓度增加了36%[212]。近年来，动物源CO2的排放已成为全球关注的热点，反刍动物通过呼吸、嗳气和粪便排放的CO2不容忽视[2]。FAO估测，畜牧业排放的CO2占总CO2排放量的9%，并以每年至少0.5%

（1.8μmol/mol）的速度增长[74]。此外，畜禽养殖业排放的NH3也是一个很重要的环境污染因子，对水体、大气、土壤、人体健康即生态系统可造成直接或间接的影响[207]。研究人员采用多种方式对减少反刍动物排放CH4的排放进行了研究[94,97,108,121,122]，获得了一定的效果，但对CO2的减排研究较少，这可能是由于反刍动物CO2的排放途径主要是通过呼吸进行，因此内源性的减排方法无法获得满意的效果。CO2是一种酸性气

体，GY-4是一种碱性液体，可以吸收空气中的CO2，而NH3极易溶于水，利用这些原理，本试验采用吸收剂GY-4，通过外源性的方法对各季节牛舍内的CO2和NH3进行吸收，初步探究了其对CO2和NH3的吸收性能。

## **5.1** 材料与方法

### **5.1.1** 试验动物与日期、地点

同第2章本节内容。

### **5.1.2** 试验材料及仪器设备

试验所用吸收剂GY-4的溶质为实验纯，纯度≥99%（质量分数），溶剂为桶装纯净水。主要仪器设备有：室内温湿度计、空气盒气压表、电子台秤(最大量程为30kg；精度为10g)、15L塑料桶、底部直径为50cm的塑料盆、GD80便携式二氧化碳检测报警仪(最大量程为50 000ppm；分辨率为1ppm)、GD80便携式氨气检测报警仪(最大量程为500ppm；分辨率为0.1ppm)、GD80 便携式甲烷检测报警仪（最大量程为 5

*新疆农业大学博士学位论文*

000ppm；分辨率为1ppm）。三种检测仪均用标准气体进行了标定校正，测定误差为±1%。

### **5.1.3** 试验牛舍基本情况

同第2章2.1.4的内容。

### **5.1.4** 奶牛日粮组成及饲养管理

同第2章2.1.5的内容

### **5.1.5** 采样及分析方法

同第4章本节内容。

### **5.1.6** 采样前的准备及采样方法

试验前一天配置10mol/L的吸收剂GY-4共62.5L，平均分配并倒入10个塑料盆中，用农用塑料膜将盆口密封后待用。试验当天送料前清除牛粪。送料后，关闭前门并在牛舍内用砖块和编织袋将前门内侧下方的缝隙堵住，11: 50将所有窗户关闭并记录此时牛舍中各采样点CO2、NH3和CH4的背景浓度，同时助手在牛舍中央通道上均匀摆放装有GY-4的塑料盆，将封口用的塑料膜撤去，在10min内摆放完毕。12: 00准时将事先称好的日粮投喂给干奶牛，然后每间隔15min读取一组气体浓度数据，每1h记录一次室温、相对湿度，试验测定至20: 00，持续8h。采样点的选取方法为：在舍内南北通道上的同一平面均匀取5个点，在垂直方向各取3个点，分别在距地面0.8m、

1.6m和3.0m的高度进行读数，然后计算整栋牛舍各气体浓度的平均值。根据中央气象台的气象信息在每个季节选取气温相近的6天分别进行3次吸收平行试验和3次无吸收剂的对照试验。

### **5.1.7** 数据统计方法

试验数据均剔除了牛舍中CH4、CO2和NH3的背景浓度，并根据实际测得的气温与气压，利用公式2-1将ppm换算为mg/m3。用公式5-1计算62.5L GY-4(10mol/L)对

CO2或NH3 8h的吸收质量。采用SPSS 11.5软件的Compare Means模块进行标准差计算、单因素方差分析(One-Way ANOVA)、邓肯氏(Duncan's)多组样本间差异显著性分

*4 种吸附(收)剂在不同季节对牛舍中 CH4、CO2 和 NH3 吸附(收)性能的研究*

析和配对样本T检验(Paired-Samples T Test)，用Correlate模块进行皮尔逊(Pearson)线性相关性分析。

*M* (*C*0 - *C*1)*V*



（5-1）

1000

上式中：*m*—62.5L GY-4(10mol/L)吸收CO2或NH3的质量(g)；

*C*0—对照试验牛舍中CO2或NH3 8h的终浓度(mg/m3)；

*C*1—吸收试验牛舍中CO2或NH3 8h的终浓度(mg/m3)；

*V*—气体实际占有的空间体积(m3)。

## **5.2** 结果与分析

### **5.2.1** 试验期间牛舍内的温湿度变化

分别将每个季节对照组与试验组共六次试验测得的温湿度进行Duncan's多组样本间差异显著性分析，结果表明同一季节六次试验的温湿度差异均不显著(*P*> 0.05)。这是因为试验根据中央气象台发布的气象预报尽可能地选择白天温差较小的日期进行试验，并且牛舍具有一定的保温及隔热作用，所以同一季节六次试验的温湿度差异均不显著（*P*> 0.05）。因此可以近似的认为同一季节六次试验的温湿度处于同一水平，故本文将每个季节六次试验的平均温湿度作为对应季节的温湿度。试验期间，春季、夏季、秋季、冬季12: 00～20:00的平均室温分别为20.6℃、28.6℃、10.4℃和4.5℃，各季节温度之间的差异均极显著（*P*<0.01），这说明本试验研究各季节（即不同温区）GY-4对气体的吸收性能是有意义的。春季、夏季、秋季、冬季12: 00～20:00的平均相对湿度分别为80.9%、81.3%、82.6%和90.2%，冬季相对湿度较其它三个季节差异极显著

（*P*<0.01），除冬季外的其它三个季节之间差异均不显著（*P*> 0.05），如表5-1所示（表中各时刻的温湿度均为六次试验的平均值）。

表5-1 不同季节牛舍内各时刻的温湿度

*新疆农业大学博士学位论文*

Tab. 5-1 The moment temperature and relative humidity in different seasons in cowshed

各时刻

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 13:00 | 14:00 | 15:00 | 16:00 | 17:00 | 18:00 | 19:00 | 20:00 |  |
| 春季 | 18.5 | 19.8 | 21.2 | 21.7 | 21.7 | 21.2 | 20.8 | 20.3 | 20.6±1. 1bB |
| 温度 夏季 | 24.8 | 26.2 | 28.2 | 29.5 | 30.3 | 30.5 | 29.8 | 29.7 | 28.6±2. 1aA |
| (℃) 秋季 | 8.8 | 10.2 | 10.8 | 11.7 | 11.2 | 10.8 | 10.2 | 9.8 | 10.4±0.9cC |
| 冬季 | 3.3 | 4.2 | 4.7 | 5.2 | 5.2 | 4.7 | 4.5 | 4.2 | 4.5±0.6dD |
| 春季 | 76.3 | 77.2 | 78.8 | 80.5 | 82.2 | 82.7 | 83.8 | 85.3 | 80.9±3.2bB |
| 相对 夏季 | 71.2 | 73.7 | 77.3 | 80.8 | 83.7 | 85.7 | 88.2 | 89.8 | 81.3±6.8bB |
| 湿度  秋季 | 72.7 | 76.5 | 80.7 | 83.2 | 84.3 | 86.3 | 87.8 | 89.7 | 82.6±5.8bB |
| 冬季 | 80.2 | 84.5 | 88.3 | 91.2 | 93.2 | 94.2 | 94.8 | 95.5 | 90.2±5.5aA |

项目平均

(%)

注：最后一列数字肩标不同小写字母表示差异显著(*P*<0.05)，肩标不同大写字母表示差异极显著（*P*<0.01），最后一列数据为平均值±标准差。

### **5.2.2** 吸收剂**GY-4**对**CO2**的吸收效果

分别将每个季节对照组与试验组三次平行试验测得的 CO2 浓度进行组内 Duncan’s

多组样本间差异显著性分析， 结果表明每个季节两组试验的组内差异均不显著

(*P*> 0.05)，这说明同组内三次平行试验之间的一致性较高，因此本文将三次平行试验

CO2 的平均浓度作为该组 CO2 的浓度。从图 5-1～图 5-4 可以看出，各季节在牛舍中摆放 62.5L (10mol/L) 的 GY-4 8h 内，牛舍内 CO2 的浓度比对照试验有所下降。春、夏、秋、冬四个季节 8h 的 CO2 最终浓度较对照组分别下降 12.25%、12.93%、12.04%和

11.66%。

**14000**

**12000**

**10000**

**8000**

**6000**

**4000**

**2000**

**0**

**12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00**

**时间**

**夏季对照 夏季吸附**

**二氧化碳浓度(mg/m 3)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **春季对照 春季吸附** |  |
| **12000** | | |
| **10000** | | |
| **8000** | | |
| **6000** | | |
| **4000** | | |
| **2000** | | |
| **0** | | |
| **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
| **时间** | | |

**14000**

图5-1 春季吸收前后舍内CO2浓度的变化Fig.5-1 CO2 concentration changes before and after absorption in cowshed in the spring

**二氧化碳浓度(mg/m3 )**

图5-2 夏季吸收前后舍内CO2浓度的变化Fig.5-2 CO2 concentration changes before and after absorption in cowshed in the summer

*4种吸附（收）剂在不同季节对牛舍中CH4、CO2和NH3吸附（收）性能的研究*

**二氧化碳浓度(mg/m3 )**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照 秋季吸附** |  |
| **12000** |  | | |
| **10000** |  | | |
| **8000** |  | | |
| **6000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **冬季对照 冬季吸附** |  |
| **12000** | | |
| **10000** | | |
| **8000** | | |
| **6000** | | |
| **4000** | | |
| **2000** | | |
| **0** | | |
| **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
| **时间** | | |

图5-3 秋季吸收前后舍内CO2浓度的变化

**二氧化碳浓度(mg/m3 )**

Fig. 5-3 CO2 concentration changes before and after absorption in cowshed in the autumn

图5-4 冬季吸收前后舍内CO2浓度的变化

Fig. 5-4 CO2 concentration changes before and after absorption in cowshed in the winter

通过8h牛舍内CO2浓度的变化可以算出各小时CO2的排放质量。从图5-5～图5-8可以看出，除秋季第1小时和冬季第2小时外，各季节在牛舍中摆放62.5L (10mol/L)的GY-4 8h，舍内CO2的排放量比对照试验均有所降低。

**二氧化碳质量(g)**

**二氧化碳质量(g)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **春季对照 春季吸收** |  |
| **6000** |  | | |
| **5000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **3000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **1000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间(h)** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季对照 夏季吸收** |  |
| **5000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **3000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **1000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间(h)** | | |

图5-5 春季吸收前后各小时排放的CO2质量Fig.5-5 CO2 emissions quality before and after absorption for each hour in the spring

**二氧化碳质量(g)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照** **秋季吸收** |  |
| **5000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **3000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **1000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间(h)** | | |

图5-7秋季吸收前后各小时排放的CO2质量Fig.5-7 CO2 emissions quality before and after absorption for each hour in the autumn

图5-6 夏季吸收前后各小时排放的CO2质量Fig.5-6 CO2 emissions quality before and after absorption for each hour in the summer

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **冬季对照** **冬季吸收** |  |
| **6000** |  | | |
| **5000** |  | | |
| **4000** |  | | |
| **3000** |  | | |
| **2000** |  | | |
| **1000** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间(h)** | | |

图5-8 冬季吸收前后各小时排放的CO2质量Fig.5-8 CO2 emissions quality before and after absorption for each hour in the winter

**二氧化碳质量(g)**

通过进一步的数据分析可以得出各时段GY-4对CO2的吸收量，若以CO2 8h 的

*新疆农业大学博士学位论文*

吸收总量作为100%，则可以算出各小时GY-4对CO2的吸收比例，如表5-2所示。从中可以看出，同一季节中GY-4对CO2各小时的吸收量总体呈上升的趋势，夏季的吸收量最大，冬季最小。此外，秋季第1小时和冬季第2小时的吸收量为负值，也就是说这些时段排放的CO2即使是在GY-4的吸收作用下，其排放量依然高于对照组，这可能是由于吸收试验中这些时段牛舍内CO2排放突然升高造成的，但这种情况并不多见，由此可以看出同一季节12: 00～20:00牛舍内CO2浓度的变化趋势大部分都较为一致。春、夏、秋、冬四个季节在牛舍中摆放62.5L (10mol/L) GY-4 8h，分别可以吸收CO2 2466.5g、2581.5g、2265.1g和2197.4g。

表5-2 不同季节各小时GY-4对CO2的吸收量及吸收比例

Tab. 5-2 The CO2 absorption and ratio of GY-4 of each hour in different seasons

|  |  |  |  | 各小时 | |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 1St h | 2Nd h | 3Rd h | 4Th h | 5Th h | 6Th h | 7Th h | 8Th h | 总计 |
| 春季 CO2 吸收量(g) | 86.9 | 195.0 | 232.0 | 229.1 | 286.0 | 452.8 | 437.8 | 546.9 | 2466.5 |
| 春季吸收比例(%) | 3.5 | 7.9 | 9.4 | 9.3 | 11.6 | 18.4 | 17.7 | 22.2 | 100 |
| 夏季 CO2 吸收量(g) | 210.3 | 188.5 | 185.5 | 300.5 | 294.2 | 416.9 | 405.0 | 580.6 | 2581.5 |
| 夏季吸收比例(%) | 8.1 | 7.3 | 7.2 | 11.6 | 11.4 | 16.1 | 15.7 | 22.5 | 100 |
| 秋季 CO2 吸收量(g) | -37.4 | 163.1 | 199.3 | 420.1 | 336.0 | 371.4 | 359.4 | 453.1 | 2265.1 |
| 秋季吸收比例(%) | -1.7 | 7.2 | 8.8 | 18.5 | 14.8 | 16.4 | 15.9 | 20.0 | 100 |
| 冬季 CO2 吸收量(g) | 109.2 | -94.8 | 286.1 | 210.3 | 440.1 | 449.8 | 368.2 | 428.5 | 2197.4 |
| 冬季吸收比例(%) | 5.0 | -4.3 | 13.0 | 9.6 | 20.0 | 20.5 | 16.8 | 19.5 | 100 |

### **5.2.3** 吸收剂**GY-4**对**NH3**的吸收效果

各季节对照组与试验组三次平行试验之间NH3浓度差异均不显著(*P*> 0.05)，因此本文将三次平行试验NH3的平均浓度作为该组NH3的浓度。从图5-9～图5-12可以看出，各季节在牛舍中摆放62.5L (10mol/L)的GY-4 8h，舍内NH3的浓度比对照组均有所降低。试验组春、夏、秋、冬四个季节8h的NH3最终浓度较对照组分别下降了17.81%、

14.12%、21.13%和23.89%。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

**35**

**氨气浓度(mg/m 3)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **春季对照 春季吸附** |  |
| **30** |  | | |
| **25** |  | | |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图5-9 春季吸收前后舍内NH3浓度的变化Fig.5-9 NH3 concentration changes before and after absorption in cowshed in the spring

**氨气浓度(mg/m 3)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照** **秋季吸附** |  |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图5-11秋季吸收前后舍内NH3浓度的变化Fig.5-11 NH3 concentration changes before and after absorption in cowshed in the autumn

**50**

图5-10夏季吸收前后舍内NH3浓度的变化Fig.5-10 NH3 concentration changes before and after absorption in cowshed in the summer

**氨气浓度(mg/m 3)**

**氨气浓度(mg/m 3)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季对照 夏季吸附** |  |
| **40** |  | | |
| **30** |  | | |
| **20** |  | | |
| **10** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **冬季对照** **冬季吸附** |  |
| **12** |  | | |
| **10** |  | | |
| **8** |  | | |
| **6** |  | | |
| **4** |  | | |
| **2** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **12:00 13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间** | | |

图5-12 冬季吸收前后舍内NH3浓度的变化Fig.5-12 NH3 concentration changes before and after absorption in cowshed in the winter

通过8h牛舍内NH3浓度的变化可以算出各小时NH3的排放质量。从图5-13～图5-16可以看出，试验组秋季第4小时、冬季第4、第5小时的NH3排放量为负值，这可能是因为在GY-4的吸收作用下，试验组中这些时段舍内NH3浓度较前一时段有所降低。

**氨气质量(g)**

**氨气质量(g)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **春季对照 春季吸收** |  |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间(h)** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **夏季对照 夏季吸收** |  |
| **35** |  | | |
| **30** |  | | |
| **25** |  | | |
| **20** |  | | |
| **15** |  | | |
| **10** |  | | |
| **5** |  | | |
| **0** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间(h)** | | |

图5-13 春季吸收前后各小时排放的NH3质量Fig.5-13 NH3 emissions quality before and after absorption for each hour in the spring

图5-14 夏季吸收前后各小时排放的NH3质量Fig.5-14 NH3 emissions quality before and after absorption for each hour in the summer

*新疆农业大学博士学位论文*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **秋季对照 秋季吸收** |  |
| **12** |  | | |
| **10** |  | | |
| **8** |  | | |
| **6** |  | | |
| **4** |  | | |
| **2** |  | | |
| **0** |  | | |
| **-2** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间(h)** | | |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | **冬季对照 冬季吸收** |  |
| **12** |  | | |
| **10** |  | | |
| **8** |  | | |
| **6** |  | | |
| **4** |  | | |
| **2** |  | | |
| **0** |  | | |
| **-2** |  | | |
|  | **13:00 14:00 15:00 16:00 17:00 18:00 19:00 20:00** | | |
|  | **时间(h)** | | |

**氨气质量(g)**

**氨气质量(g)**

图5-15 秋季吸收前后各小时排放的NH3质量Fig.5-15 NH3 emissions quality before and after absorption for each hour in the autumn

图5-16 冬季吸收前后各小时排放的NH3质量Fig.5-16 NH3 emissions quality before and after absorption for each hour in the winter

通过进一步的数据分析可以得出各时段GY-4对NH3的吸收量，若以NH3 8h的吸收总量作为100%，则可以算出各小时GY-4对NH3的吸收比例，如表5-3所示。可以看出，同一季节中GY-4对NH3各小时的吸收量总体呈上升的趋势，夏季的吸收量最大，冬季最小。此外，冬季第6小时的吸收量为负值，也就是说这一时段排放的

NH3即使是在GY-4的吸收作用下，其排放量依然高于对照组，这可能是由于这一时段牛舍内NH3 排放突然升高造成的，但这种情况并不多见，由此可以看出同一季节

12: 00～20:00牛舍内NH3浓度的变化趋势大部分都较为一致。经计算得出，春、夏、秋、冬四个季节在牛舍中摆放62.5L (10mol/L) GY-4 8h，分别可以吸收NH3 8.98g、

10.30g、5.80g和4.05g。

表5-3 不同季节各小时GY-4对NH3的吸收量及吸收比例

Tab. 5-3 The NH3 absorption and ratio of GY-4 of each hour in different seasons

|  |  |  |  | 各小时 | |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 1St h | 2Nd h | 3Rd h | 4Th h | 5Th h | 6Th h | 7Th h | 8Th h | 总计 |
| 春季 NH3 吸收量(g) | 0.76 | 1.16 | 0.63 | 1.01 | 1.12 | 1.43 | 1.54 | 1.33 | 8.98 |
| 春季吸收比例(%) | 8.42 | 12.95 | 7.00 | 11.20 | 12.50 | 15.94 | 17.20 | 14.79 | 100 |
| 夏季 NH3 吸收量(g) | 0.67 | 0.59 | 1.02 | 1.48 | 1.22 | 1.27 | 1.80 | 2.26 | 10.30 |
| 夏季吸收比例(%) | 6.46 | 5.69 | 9.86 | 14.40 | 11.89 | 12.31 | 17.44 | 21.95 | 100 |
| 秋季 NH3 吸收量(g) | 0.20 | 0.31 | 1.28 | 1.08 | 0.63 | 0.90 | 0.83 | 0.59 | 5.80 |
| 秋季吸收比例(%) | 3.37 | 5.35 | 22.05 | 18.58 | 10.77 | 15.45 | 14.26 | 10.17 | 100 |
| 冬季 NH3 吸收量(g) | 0.48 | 0.67 | 0.75 | 0.75 | 0.87 | -0.39 | 0.36 | 0.56 | 4.05 |
| 冬季吸收比例(%) | 11.80 | 16.63 | 18.54 | 18.48 | 21.49 | -9.63 | 8.86 | 13.83 | 100 |

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

### **5.2.4** 吸收试验与对照试验的差异显著性分析

各季节舍内某气体的平均浓度可以反映相应季节该气体的排放水平，所以笔者以各气体平均浓度为参照来比较GY-4的吸收效果。将每个季节对照组与试验组气体的平均浓度之间进行配对样本T检验(Paired-Samples T Test)，分析表明：吸收试验与对照试验相比，各季节牛舍中CO2和NH3的浓度都极显著降低(*P*<0.01)，如表5-4所示。此外，试验同期对CH4也进行了测定，试验组与对照组相比：各季节舍内CH4的平均浓度差异均不显著(*P*> 0.05)，8h的最终浓度略高于或略低于对照组，这可能是由试验仪器的误差或CH4浓度的轻微波动造成的。以上结果说明GY-4在各季节对舍内的CO2和NH3具有较好的吸收作用，而对CH4无明显的吸收作用。

表5-4 各季节吸收前后舍内气体浓度的差异显著性分析

Tab. 5-4 Significant difference analysis of gases concentration before and after absorption in cowshed in different seasons

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 春季浓度(mg/m3) | 夏季浓度(mg/m3) | 秋季浓度(mg/m3) | 冬季浓度(mg/m3) |
| 对照试验 | 6644±2938 | 6679±3148 | 6782±2864 | 6716±2802 |
|  | 6091±2519\*\* | 6070±2720\*\* | 6304±2470\*\* | 6258±2430\*\* |
|  |
| 对照试验 | 18.97±7.00 | 28.70±9.11 | 11.32±3.45 | 7.53±1.83 |
|  | 16.55±5.30\*\* | 26.28±7.36\*\* | 9.68±2.40\*\* | 6.16±1.20\*\* |
|  |
| 对照试验 | 574±93 | 564±94 | 565±107 | 571±147 |
| CH4 |  |  |  |  |
| 吸收试验 | 572±111 | 577±102 | 567±104 | 558±113 |

CO2

NH3

吸收试验吸收试验

注：肩标\*\*表示两组之间差异极显著(*P*<0.01)，表中数据为平均值±标准差。

### **5.2.5** 各季节间不同室温、相对湿度、气体平均浓度与气体吸收总量的相关性分析

各季节GY-4对CO2和NH3 8h的吸收总量并不相同。由于各季节试验牛的日粮组成及干物质总量不变、牛的体型相似、体重相近、试验方法一致，各季节之间舍内CO2的平均浓度差异均不显著(*P*> 0.05)，因此可能影响CO2和NH3吸收总量的因素有各季节间的平均室温和平均相对湿度，此外，除秋季和冬季外，其它各季节间舍内NH3的平均浓度均差异极显著（*P*<0.01），因此，季节间NH3平均浓度的差异也是影响NH3吸附总量的因素之一。运用SPSS 11.5软件的Correlate模块分别将上述3种因素与CO2和NH3吸收总量之间进行皮尔逊（Pearson）线性相关性分析。如表5-5所示，各季节间的平均室温与CO2和NH3的吸收总量呈极显著的正相关性（*P*<0.01）；平均相对湿度与

*新疆农业大学博士学位论文*

CO2和NH3吸收总量之间无显著的相关性(*P*> 0.05)；季节间NH3的平均浓度与其吸收总量呈显著的正相关性（*P*<0.05）。

表5-5 各季节间平均室温、平均相对湿度、气体平均浓度与GY-4气体吸收总量的相关性

Tab. 5-5 Correlation of average temperature、average relative humidity、average gas concentration and gas absorption total amount of GY-4 between different seasons

|  | 平均室温 |  | 平均相对湿度 | | 平均浓度 | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | r | P | r | P | r | P |
| CO2 吸收总量 | 0.996\*\* | 0.004 | -0.769 | 0.231 | — | — |
| NH3 吸收总量 | 0.993\*\* | 0.007 | -0.837 | 0.163 | 0.967\* | 0.033 |

注：肩标\*表示两个变量之间具有显著的相关性(*P*<0.05)，肩标\*\*表示两个变量之间具有极显著的相关性（*P*<0.01）。

### **5.2.6** 同一季节各小时气体吸收量与舍内各小时气体平均浓度之间的相关性分析

从表5-2和表5-3可以看出，同一季节GY-4各小时对CO2和NH3的吸收量并不相同。将同一季节各小时CO2和NH3的吸收量分别与吸收试验中舍内各小时CO2 和

NH3的平均浓度之间进行皮尔逊(Pearson)线性相关性分析后发现：春季、夏季和秋季各小时CO2的吸收量与各小时CO2的平均浓度之间具有极显著的正相关性(*P*<0.01)，冬季具有显著的正相关性（*P*<0.05）；夏季各小时NH3的吸收量与各小时NH3的平均浓度之间具有极显著的正相关性（*P*<0.01），从*P*值和r值综合来看，春季也有弱的正相关性，但是不显著（*P*> 0.05），而秋季和冬季无显著的相关性（*P*> 0.05）。这说明同一季节内，GY-4对CO2的吸收量随着CO2浓度的升高而升高，对NH3的吸收量只有在春季和夏季有此规律，在秋季和冬季则无明显的规律，如表5-6所示。

表5-6 同一季节各小时气体吸收量与舍内各小时气体平均浓度之间的相关性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 |  | 春季 | 夏季 | 秋季 | 冬季 |
|  | r 值 | 0.955\*\* | 0.889\*\* | 0.930\*\* | 0.790\* |
| CO2 | *P* 值 | 0.000 | 0.003 | 0.001 | 0.020 |
|  | r 值 | 0.692 | 0.843\*\* | 0.457 | -0.032 |
| NH3 | *P* 值 | 0.057 | 0.009 | 0.255 | 0.940 |

Tab. 5-6 Correlation of gas absorption amount of each hour and gas average concentration of each hour in cowshed in same season

注：肩标\*表示两个变量之间具有显著的相关性(*P*<0.05)，肩标\*\*表示两个变量之间具有极显著的相关性（*P*<0.01）。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

## **5.3** 讨论

### **5.3.1** 舍内温度和**CO2**浓度影响**CO2**吸收量的原因

从表5-5和表5-6可以看出，无论是季节之间舍内CO2平均浓度的变化还是同一季节各小时CO2浓度的变化，CO2浓度与GY-4的CO2吸收量之间都有显著(*P*<0.05)或极显著（*P*<0.01）的正相关性。吸收剂GY-4是一种碱性液体，CO2在GY-4中的溶解包括参与化学反应的CO2以及物理溶解的CO2，由于CO2的分压很低，物理溶解的

CO2的量可以忽略不计[213, 214]，因此，常压下GY-4对CO2的吸收可以看做是一种化学吸收。虽然温度的降低会使CO2的物理溶解度升高，但是导致CO2反应速率常数降低的因素占主导地位，有利于化学反应的进行，所以总的效应表现为CO2的溶解度变小，即GY-4对CO2的吸收量会降低，这与杨兰和[206]等的研究结果一致。当舍内CO2浓度升高时，说明单位体积内CO2分子的密度越大，弥漫在气液界面的CO2分子就越多，GY-4对这些分子的吸收机会和吸收效率就会增加，因此对CO2吸收量也就越大。

### **5.3.2** 舍内温度和**NH3**浓度影响**NH3**吸收量的原因

吸收剂GY-4是一种碱性液体，而NH3也是一种碱性气体，GY-4不与NH3发生化学反应，但是从图5-9～图5-12来看，吸收试验各季节舍内NH3的浓度较对照试验都有所降低，这是因为NH3极易溶于水(101.325kPa，20℃时溶解度为1: 702)的缘故。

NH3溶于水有两个过程，一是溶于水并通过氢键结合成NH3·H 2O；二是NH3·H 2O能小部分电离成NH和OH。在强碱的条件下，第二个过程会受阻，但第一个过程不会受阻，因此被吸收的这部分NH3溶解在溶剂H2O中，而GY-4的溶质并没有起吸收的作用。从表5-5可以看出，季节间平均室温和NH3平均浓度与NH3吸收总量之间分别有极显著(*P*<0.01)和显著(*P*<0.05)的正相关性。对于一种极易溶于水的气体来讲，水是过量的，气体浓度升高，其在水中的溶解度自然会增加。但是温度升高，NH3在水中的分子活性增加，更容易从水中逸出，溶解度应该是降低的，也就是说温度与NH3的溶解度呈负相关。本试验的结果为正相关，这可能是因为

4

*新疆农业大学博士学位论文*

温度的升高导致粪尿中NH3的散发量增加，NH3浓度对溶解度的正性影响要高于温度对溶解度的负性影响。从表5-6可以看出，在温度较高的夏季，NH3浓度与其溶解度的正相关性尤为显著，而随着季节温度的降低，NH3浓度与其溶解度的正相关性越来越小，尤其是在冬季吸收试验的16: 00～18:00，舍内NH3浓度在不断下降，温度也在下降，这段时间每小时的溶解度（即吸收量）却在增加，这说明此时温度的影响起主要作用。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

# 第6章 总体讨论

纵观全部试验，4种不同的吸附（收）剂有其各自的吸附（收）特点和方式，并且在同一季节对CH4、CO2和NH3的吸附量也有所不同。因此，本章节将从各吸附（收）剂的吸附（收）性能及吸附（收）量等方面进行汇总和比较。

从表6-1可以看出，4种吸附（收）剂对NH3的吸附（收）总量与季节间的平均室温都有显著的正线性相关性(*P*<0.05)，其中吸附剂GY-1和吸收剂GY-4的这一指标呈极显著的正线性相关性（*P*<0.01）；除吸收剂GY-4为显著的正线性相关（*P*<0.05）外，其它3种吸附（收）剂对NH3的吸附（收）总量与季节间舍内NH3的平均浓度呈极显著的正线性相关性（*P*<0.01）；吸附剂GY-1和GY-3试验中，各小时气体的吸附量随着吸附时间的增加而降低，而在吸收剂GY-2各季节及GY-4夏季对NH3的吸收试验中则呈现相反的规律。

表6-1 4种吸附(收)剂对各气体吸附(收)性能的汇总

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 气体种类 | GY-1 | GY-2 | GY-3 | GY-4 |
| 吸附(收)总量与季节间平均室温的线性相关性 | CH4 | 负(*P*<0.05) | — | — | — |
| CO2 | 负(*P*<0.05) | — | — | 正(*P*<0.01) |
| NH3 | 正(*P*<0.01) | 正(*P*<0.05) | 正(*P*<0.05) | 正(*P*<0.01) |
| 吸附(收)总量与季节间舍内气体平均浓度的线性相关性 | CH4 | — | — | — | — |
| CO2 | — | — | — | — |
| NH3 | 正(*P*<0.01) | 正(*P*<0.01) | 正(*P*<0.01) | 正(*P*<0.05) |
|  | CH4 | 物理 | — | — | — |
| 吸附(收)方式 | CO2 | 物理 | — | — | 化学 |
|  | NH3 | 物理、化学(主) | 物理、化学(主) | 物理、化学(主) | 物理 |
| 随吸附(收)时间增加， 同季节各小时气体吸附(收)量的变化规律 | CH4 | 降低 | — | — | — |
| CO2 | 降低 | — | — | 增加 |
| NH3 | 降低 | 增加 | 降低 | 仅夏季增加 |

Tab. 6-1 Rollup of adsorption (absorption) performance of 4 kinds of adsorbents (absorbers) adsorb (absorb) the gases

GY-1与GY-3同属于固体吸附剂，从表2-4、表2-5、表2-6及表4-3可以看出，在吸附8h的过程中，这两种吸附剂对气体的吸附量呈逐渐下降的趋势，并且下降的幅

*新疆农业大学博士学位论文*

度较大，尤其是在第8h的吸附量更是不及吸附第1h的数十分之一甚至百分之一，因此可以近似的认为其已吸附饱和。而GY-2与GY-4都是液体吸收剂，从表3-2、表5-2和表5-3可以看出，在吸附8h的过程中，这两种吸收剂对气体的吸收量逐渐上升，因而它们的吸收并没有达到饱和。因此，需将吸附剂与吸收剂的吸附性能分别进行讨论。

从表6-2可以看出，无论是各个季节的吸附量还是四个季节的平均吸附量，GY-1对NH3的吸附性能都要优于GY-3，四季的NH3平均吸附量比GY-3高26.56%，春季的NH3平均吸附量更是比同季节的GY-3高38.46%。另一方面，GY-1除对NH3具有吸附作用外，对CH4和CO2这两种温室气体也具有吸附作用，如果按照IPCC第四次的评估报告所述，单位质量CH4的全球增温潜势是CO2的25倍[3]，这相当于1kg GY-1最多可以吸附约564g当量的CO2，其吸附性能不容小觑。

表6-2 四种吸附(收)剂在各季节对各气体8h吸附(收)量的汇总

Tab. 6-2 Rollup of adsorption (absorption) amount of 4 kinds of adsorbents (absorbers) adsorb (absorb) the gases 8 hours in different seasons

8小时吸附（收）量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | GY-1(g/kg) | GY-2(g/L) | GY-3(g/kg) | GY-4(g/L) |
|  | 春季 | 12.69 | — | — | — |
|  | 夏季 | 10.52 | — | — | — |
| CH4 | 秋季 | 16.12 | — | — | — |
|  | 冬季 | 20.28 | — | — | — |
|  | 平均 | 14.90 | — | — | — |
|  | 春季 | 40.41 | — | — | 39.46 |
|  | 夏季 | 35.96 | — | — | 41.30 |
| CO2 | 秋季 | 51.29 | — | — | 36.24 |
|  | 冬季 | 56.67 | — | — | 35.16 |
|  | 平均 | 46.08 | — | — | 38.04 |
|  | 春季 | 1.98 | 1.57 | 1.43 | 0.14 |
|  | 夏季 | 2.86 | 2.62 | 2.26 | 0.16 |
| NH3 | 秋季 | 1.01 | 1.16 | 0.87 | 0.09 |
|  | 冬季 | 0.64 | 0.85 | 0.55 | 0.06 |
|  | 平均 | 1.62 | 1.56 | 1.28 | 0.12 |

气体种类季节

对于吸收剂GY-2和GY-4来讲，8h的试验时间并未使其吸收达到饱和，虽然这

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

两种吸收剂对NH3都具有吸收作用，但GY-4对NH3的吸收其本质仅是水对NH3的溶解，因此不具有可比性。

由于试验条件的约束，试验人员及动物都无法长时间耐受污浊低氧的空气环境，因而无法将试验延续至吸收剂达到饱和吸收的时间，也不能够减少吸收剂的使用量使其达到饱和吸收（这样一来GY-4对NH3的吸收会由于仪器分辨率的限制而无法测定），因此，只有通过酸碱中和反应的原理计算GY-4对CO2的理论饱和吸收量。经计算得出，1L吸收剂GY-4最多可吸收218g CO2，这相当于1kg GY-4的溶质最多可吸收551g

CO2，可以看出其对温室气体的吸附量仅次于吸附剂GY-1。

如此看来，吸附剂GY-1无论是在气体的吸附种类上还是在温室气体吸附量上都具有极强的优势，吸收剂GY-4的总体吸收性能排在第二，而GY-2对NH3的吸收量也是较高的，吸附剂GY-3的吸附性能则较为一般。尽管吸附剂GY-1在各气体的吸附量上优势较高，且成本低廉，但它存在以下不足：一、吸附时间较短；二、随着吸附时间的增加，吸附量迅速降低；三、在温度较高的夏季，其温室气体吸附量会受到影响。而吸收液GY-4对CO2的吸收特性恰好可以弥补GY-1的不足，因此在实际生产中可以与吸附剂GY-1配合使用。

*新疆农业大学博士学位论文*

# 第7章 本文结论

根据本试验的结果，在本试验条件下可得出以下结论：

(1)春季、夏季和秋季，10kg GY-1吸附8h可极显著降低牛舍中CH4、CO2和NH3

的浓度(*P*<0.01)。在春、夏、秋、冬四个季节，1kg GY-1 8h分别可以吸附CH4 12.69g、

10.52g、16.12g和20.28g；可以吸附CO2 40.41g、35.96g、51.29g和56.67g；可以吸附NH3 1.98g、2.86g、1.01g和0.64g. 当室温一定时，NH3的吸附总量随着季节间舍内

NH3平均浓度的升高而增加较大；当NH3浓度一定时，NH3的吸附总量随季节间平均室温的升高而增加较小；NH3平均浓度对NH3吸附总量的影响要高于平均温度对NH3吸附总量的影响；CH4、CO2和NH3的吸附量随着吸附时间的增加而迅速降低。

(2)各季节10L GY-2吸收8h可极显著降低牛舍中NH3的平均浓度(*P*<0.01)，各季节舍内NH3平均浓度都要低于纯水吸收试验组，其中夏季NH3平均浓度显著低于夏季纯水试验组（*P* <0.05）。在春、夏、秋、冬四个季节，1L GY-2 8h分别可以吸收NH3

1.57g、2.62g、1.16g和0.85g。当室温一定时，吸收量随着舍内NH3浓度的增加而增加较大；当浓度一定时，吸收量随室温的升高而增加较小。吸收剂GY-2对CH4和CO2没有明显的吸收作用(*P*> 0.05)。

(3)各季节10kg GY-3吸附8h可极显著降低牛舍中NH3的浓度(*P*<0.01). 在春、夏、秋、冬四个季节，1kg GY-3 8h分别可以吸附NH3 1.43g、2.26g、0.87g和0.55g。

NH3吸附量随着季节间初始浓度的增加而增加，随着吸附时间的增加而迅速降低，浓度对吸附量的影响要高于温度对吸附量的影响。吸附剂GY-3对CH4和CO2没有明显的吸附作用(*P*> 0.05)。

(4) 62.5L(10mol/L) GY-4吸收8h可极显著降低各季节牛舍中的CO2和NH3的平均浓度(*P*<0.01). 春、夏、秋、冬四个季节，62.5L (10mol/L) GY-4 8h分别可以吸收CO2

2466.5g、2581.5g、2265.1g和2197.4g；分别可以吸收NH3 8.98g、10.30g、5.80g 和

4.05g. CO2吸收量随着同一季节各小时CO2平均浓度和季节间平均室温的升高而升高。

NH3吸收总量随着季节间舍内NH3平均浓度的升高而升高，夏季NH3各小时的吸收量随着舍内各小时NH3平均浓度的升高而升高，冬季由于温度较低，溶解度增大，NH3

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

各小时的吸收量与舍内NH3 各小时的平均浓度无显著的正相关性(*P*> 0.05). GY-4 对

CH4没有明显的吸收作用(*P*> 0.05)。

(5)通过本研究可以看出，吸附剂GY-1无论是在气体的吸附种类上还是在温室气体吸附量上都具有极强的优势，吸收剂GY-4的总体吸收性能位居其次，而GY-2 对

NH3的吸收量也较高，吸附剂GY-3的吸附性能则较为一般。吸附剂GY-1与吸收剂

GY-4可以搭配使用。

综上所述，4种不同的吸附（收）剂通过外源性的吸附（收）方式，可显著降低牛舍内的CH4、CO2和NH3浓度，为减少这些气体对养殖人员身体健康和动物生产性能的威胁提供参考。

*新疆农业大学博士学位论文*

# 第8章 展望

本试验旨在研究外源性吸附（收）材料减少牛舍中CH4、CO2和NH3浓度的可行性及对这些吸附（收）材料吸附（收）性能进行初步探讨。牛舍中的空气组成成分较为复杂，除本试验研究的3种气体外，还混杂着H2S、N2O等多种气体，这些气体的存在可能也会对这4中吸附（收）剂的吸附（收）性能产生一定的影响。因此，在后续的试验中，应当更加系统和全面的运用材料学及分子动力学的知识，深入研究这些吸附（收）剂在实验室及实际环境中（混合气体）吸附各气体的吸附（收）动力学行为，以完善其吸附（收）理论。例如文中各种吸附（收）剂对3种气体的吸附（收）方式是通过对它们结构、性质的了解及阅读相关文献后的推测，还需要运用材料学及分子动力学的知识在实验室条件下进一步对它们的吸附方式加以验证和完善。

本试验中的吸附（收）剂都是铺撒或摆放在牛舍地面，铺撒（摆放）的方式、厚度（浓度）、面积、高度的改变可能也会影响这些吸附（收）剂的吸附（收）性能。因此，增加这些吸附（收）剂的用量、改变铺撒（摆放）高度以及对这些吸附（收）剂进行组合后的吸附（收）效果，是今后研究的重点。此外，由于吸附剂GY-1与GY-3对CH4、CO2和NH3的吸附存在着气体分子进入吸附剂结构孔隙的吸附特点，因此可以进行解吸，对这些吸附材料的再生性试验，也是今后研究的重点。

由于实际生产中试验条件的限制，无法在完全密闭的空间内进行气体测定。介于目前动物源温室气体排放对环境造成的较大影响以及我国政府对减少碳排放的高度重视，建议有关部门建造大型的（至少可容纳30个牛只样本）呼吸代谢实验室，以期对动物源温室气体的排放及吸附（收）做出更加精准、深入的研究。

除奶牛养殖业外，其它的动物养殖行业CH4、CO2及NH3的排放也是不容小觑的，相信上述吸附（收）剂在其它养殖领域也能发挥巨大的作用。随着新型吸附材料的开发与研制，相信会有更多更好的材料被运用到动物源碳、氮的减排的工作当中，这也必将会为我国节能减排的宏伟目标做出不可忽视的贡献。

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

参 考 文 献

[1] Reilly J, Prinn R, Harnisch J, et al. Multi-gas assessment of the Kyoto Protocol[J]. Nature, 1999, 401: 549-555.

[2] 蔡松锋. 中国农业源非二氧化碳类温室气体减排政策研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.

[3] IPCC. IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007: Working Group I Report: The Physical Scientific Basis[M]. UK: Cambridge university press, 2007: 211-212.

[4] IPCC. Climate change 2007: Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry[R/OL][. http: //www. ipcc. ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter7](http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter7). pdf

[5] International Rice Research Institute (IRRI). Trends in the rice economy: Rice production, area, and yiel[d. 2008. ht](http://beta.irri.org/statistics/index.php?option=com_content&amp;task=view&amp;id=413&amp;Itemid)tp: //[beta. i](http://beta.irri.org/statistics/index.php?option=com_content&amp;task=view&amp;id=413&amp;Itemid)rr[i. org/statistics/index. phpoption=com\_content&task=view&id=413&Itemid](http://beta.irri.org/statistics/index.php?option=com_content&amp;task=view&amp;id=413&amp;Itemid)

=352.

[6] Streets D G, Bond T C, Carmichael G R, et al. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(21): 8809-8832.

[7] 王庚辰, 温玉璞. 温室气体浓度和排放检测及相关过程[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.

[8] 闵航, 陈美慈, 钱泽澍. 不同栽培措施对水稻田甲烷释放甲烷产生菌和甲烷氧化菌的影响[J]. 农业环境保护, 1994, 13(1): 7-11.

[9] 沈壬兴, 上官行健, 王明星, 等. 广州地区稻田甲烷排放及中国稻田甲烷排放的空间变化[J]. 地球科学进展, 1995, 10(4): 387-392.

[10] 蔡祖聪. 中国稻田甲烷排放研究进展[J].土壤, 1999, (5): 266-269.

[11] 王效科, 李长生, 欧阳志云, 等. 温室气体排放与中国粮食生产[C]. 第二次全国气候变化学术讨论会论文集, 2003, 111-115.

[12] 谢旻, 王体健. 中国地区稻田CH4和生物质燃烧CO排放对对流层氧化性的影响[J]. 生态学报, 2007, 27(11): 4803-4814.

[13] 朱鲁生, 王玉军, 李光德, 等. 中国农业甲烷排放的研究进展[J]. 环境科学进展, 1995, 3(5): 26-35.

[14] 张新民, 张遂安. 中国的煤层甲烷[M]. 陕西: 陕西科学技术出版社, 1991.

[15] 钟玲文. 中国煤层甲烷含量及分布特征[J]. 新疆石油地质, 2004, 25(3): 325-328.

[16] 郑爽, 王佑安, 王震宇. 中国煤矿甲烷向大气排放量[J]. 煤矿安全, 2005, 36(2): 29-33.

[17] 郑爽. 我国煤层甲烷类温室气体排放及清单编制[J]. 中国煤炭, 2002, 28(5): 37-40.

[18] Khalil M A K. Non-CO2 greenhouse gases in the atmosphere[J]. Annu Rev Energy Environ, 1999, 24: 645-661.

[19] 王明星, 戴爱国, 黄俊, 等. 中国CH4排放量的估算[J]. 大气科学, 1993, 17: 52-64.

[20] Khalil M A K, Shearer M J, Rasmussen R A, et al. Methane sources in China: historical and current

*新疆农业大学博士学位论文*

emissions[J]. Chemosphere,1993,26:127-142.

[21] 金会军, 吴杰, 程国栋, 等. 青藏高原湿地CH4排放评估[J]. 科学通报, 1999, 44: 1758-1762.

[22] 崔宝ft. 三江平原沼泽地CH4排放规律及估算[J]. 地理科学, 1997, 17: 93-96.

[23] 丁维新, 蔡祖聪. 我国沼泽甲烷排放量估算[J].土壤, 2002, 6: 348-353.

[24] 黄国宏, 肖笃宁, 李玉祥, 等. 芦苇湿地温室气体CH4排放研究[J]. 生态学报, 2001, 21: 14941497.

[25] 叶勇, 卢昌义. 海莲红树林土壤CH4动态研究[J]. 土壤与环境, 2000, 9: 91-95.

[26] Saarnio S, Alm J, Martikainen P J, et al. Effects of raised CO2 on potential CH4 production and oxidation in, and CH4 emission from a boreal mire[J]. J Ecology, 1998, 86: 261-268.

[27] 余国泰. 中国城市生活垃圾中甲烷排放清单编制的初步研究[J]. 环境科学进展, 1997, 12(增刊): 41-49.

[28] Bogner J E, Spokas K A, Burton E A. Kinetics of methane oxidation in a landfill cover soil: temporal variation, a whole-landfill oxidation experiment, and modeling of net CH4 emissions[J]. Environ. Sci. Techuol 1997, 31: 2504-2514.

[29] 松藤康司, 立藤绫子. 根据填埋构造的不同来研究温室气体的产生和控制[J]. 废弃物学会杂志(日本), 1997, 8(6): 438-446.

[30] 高庆先, 杜吴鹏, 卢士庆, 等. 中国城市固体废弃物甲烷排放研究[J]. 气候变化研究进展, 2006, 2(6): 269-272.

[31] 乐群, 张国君, 王铮. 中国各省甲烷排放量初步估算及空间分布[J]. 地理研 究, 2012, 31(9): 1559-1570.

[32] Frankenberg C, Meirink J F, Van Weele M, et al. Assessing methane emissions from global space- borne observations[J]. Science, 2005, 308: 1010-1014.

[33] Ferretti D F, Miller J B, White J W C, et al. Unexpected changes to the global methane budget over the past 2000 years[J]. Science, 2005, 309: 1714-1717.

[34] Carmo J B, Keller M, Dias J D, et al. A source of methane from upland forests in the Brazilian Amazon[J]. Geophys Res Lett, 2006, 33, L04809, doi: 10.1029/2005GL025436.

[35] Keppler F, Hamilton J T G, Brass M, et al. Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions[J]. Nature, 2006, 439: 187-191.

[36] 谢旻, 李树, 江飞, 等. 中国地区陆地植被甲烷排放及其对对流层低层甲烷浓度的影响[J]. 科学通报, 2008, 53(19): 2365-2370.

[37] 《环境与可持续发展》编辑部. 我国学者在青藏高原生态系统甲烷排放研究方面取得重要成果[J]. 环境与可持续发展, 2011, 4: 67-68.

[38] China contributing two thirds to increase in CO2 emissions[EB/OL]. http: //www. mnp. nl/en/service/pressreleases/2008/20080613 China contributing two thirds to increase in CO2 emissions. html.

*4*种吸附*(收)剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*(收)*性能的研究

[39] IPCC, Climate Change 2007: The Fourth IPCC Assessment Report [R]. Valencia, Spain: Intergovern- mental Panelon Climate Change, 2007.

[40] 安祥华, 姜昀. 我国火电行业二氧化碳排放现状及控制建议[J]. 中国煤炭, 2011, 37(1): 108-110.

[41] 冉锐, 翁端. 中国钢铁生产过程中的CO2排放现状及减排措施[J]. 科技导报, 2006, 24(10): 53.

[42] 赵晏强, 李小春, 李桂菊. 中国钢铁行业CO2排放现状及点源分布特征[J]. 钢铁研究学报, 2012, 24(5): 1-5.

[43] 顾竣. 水泥工业发展低碳经济的时机已经到来[EB/OL][. ht](http://www/)t[p: //www.](http://www/) bmlink. com/news/message/248642. html.

[44] 韩娟, 赵晨, 汪牡丹, 等. 我国水泥工业二氧化碳排放现状与减排分析[J]. 海南大学学报自然科学版, 2010, 28(3): 252-256.

[45] 蒋小谦, 康艳兵, 刘强, 等. 2020年我国水泥行业CO2排放趋势与减排路径分析[J]. 中国能源, 2012, 34(9): 17-21.

[46] 石建屏, 李新, 吕淑珍, 等. 中国水泥工业CO2排放现状及减排对策[J]. 环境科学学报, 2012, 32(8): 2028-2033.

[47] 孙会峰, 朱建国, 谢祖彬, 等. 稻田CO2排放对大气CO2浓度升高的响应[J]. 土壤, 2012, 44(6): 933-940.

[48] Khalil M A K, Rasmussen R A. Emissions of trace gases from Chinese rice fields and biogas generation: CH4, CO, CO2, chlorocarbons, and hydrocarbons[J]. Chemosphere, 1990, 20: 207-226.

[49] 宋文质, 王少彬, 苏维瀚, 等. 我国农田土壤的主要温室气体CO2、CH4和N2O排放研究[J]. 环境科学, 1996, 17(1): 85-92.

[50] 康德梦. 中国科协论文汇编[M].北京, 1991: 227.

[51] 李长生, 肖向明, S Frolking, 等. 中国农田的温室气体排放[J]. 第四纪研究, 2003, 23(5): 493-503.

[52] 宋秋来, 赵泽松, 龚振平, 等. 东北黑土区旱作农田土壤CO2排放规律[J]. 农业工程学报, 2012, 28(23): 200-207.

[53] International Energy Agency (IEA). CO2 emissions fromfuel combustion 2009 [M]. Paris: IEA Publi- cation, 2009: 117-180.

[54] International Energy Agency (IEA). World energy outlook 2009 [M]. Paris: IEA Publication, 2009: 355-364.

[55] US Environmental Protection Agency. Inventory of U. S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2008 [R]. 2010.

[56] European Environment Agency. Annual European Union greenhouse gas inventory 1990-2008 and inventory report 2010 [R]. 2010.

[57] 蔡博峰, 曹东, 刘兰翠, 等. 中国交通二氧化碳排放研究[J]. 2011, 7(3): 197-203.

[58] 蔡闻佳, 王灿, 陈吉宁. 中国公路交通业CO2 排放情景与减排潜力[J]. 清华大学学报(自然科学

*新疆农业大学博士学位论文*

版),2007,47(12):2142-2145.

[59] 樊守彬, 李钢, 田刚. 城市公交车在实际道路上的CO2排放特征[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(4): 60-64.

[60] 王文兴, 卢筱凤, 庞燕波, 等. 中国氨的排放强度地理分布[J]. 环境科学学报, 1997, 17(1): 2-7.

[61] 李新艳, 李恒鹏. 中国大气NH3和NOx排放的时空分布特征[J]. 中国环境科学, 2012, 32(1): 37-42.

[62] Buijman, E D, Mass H F M, et al. Anthropoyenic NH3 emission in Europ[J]. Atmospheric Environ- ment, 1987, 21(5).

[63] 宋敬阳. 我国大气NH3源的排放因子及贡献率[J]. 中国环境管理干部学院学报, 1998, 15, 16合刊(1, 2): 41-44.

[64] 王庭富. 21世纪合成氨的展望[J]. 化工进展, 2001(8): 6-8.

[65] D Moller, H Schieferdecker. Ammonia emission and deposition of NHx in the G. D. R[J]. Atmospheric Environment, 1989, 23(6): 1187-1193.

[66] 兰国栋. 乌鲁木齐市米东区恶臭气体NH3 和H2S 污染特征分析[J]. 干旱环境监 测, 2009, 23(2): 77-80.

[67] 喻乐华, 张和平, 童贞恭. 建筑中的氨气污染[J]. 江西建材, 2002, 1: 31-32.

[68] 佚名, 帕乔里: 全球应该向“低碳社会”转变[EB/OL]. [2008-05-14]. [http: //zhiku. ditan360. com/gdpl](http://zhiku.ditan360.com/gdpl)/3517. html.

[69] 单丽伟, 冯贵颖, 范三红. 产甲烷菌的研究进展[J]. 微生物学杂志, 2003, 23(6): 42-46.

[70] FAO. Number of Livestock(2007)[EB/OL][. ht](http://www.fao.org/economic/ess/publications-studies/)t[p: //www. fao. org/economic/ess/publications-studies/](http://www.fao.org/economic/ess/publications-studies/) statistical-yearbook/fao-statistical-yearbook-2007-2008/a-resources/en/.

[71] 林余, 张稳, 黄耀. 中国动物源CH4排放空间分布和时间变化研究[J]. 环境科学, 2011, 32(8): 2212-2220.

[72] 鲁琳, 刘凤华, 颜培实. 家畜环境卫生学实验指导[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2005.

[73] 娜仁花, 董红敏. 营养因素对反刍动物甲烷排放影响的研究现状[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(6): 2534-2536.

[74] 王永康译. 减少反刍动物甲烷产生量的饲喂策略[J]. 中国奶牛, 2010, 4: 54-56.

[75] 腾讯公益. 大气中温室气体浓度已达历史最高值[EB/OL]. [2009-12-13]. [http: //news. qq. com/a/](http://news.qq.com/a/) 20091213/001688. html.

[76] Sedorovich D M, Rotz C A, Richard T L. Greenhouse Gas Emissions on Dairy Farms[M]. Michigan: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2008.

[77] Capper J L, Cady R A, Bauman D E. Dairy's environmental impact[J]. Hoard's Dairyman, 2009, 9: 547.

[78] 刘晃, 车轩. 中国水产养殖二氧化碳排放量估算的初步研究[J]. 南方水产, 2010, 6(4): 77-80.

[79] 孔源, 韩鲁佳. 我国畜牧业粪便废弃物的污染及其治理对策的探讨[J]. 中国农业大学学

*4*种吸附*(收)剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*(收)*性能的研究

报,2002,7(6):92-96.

[80] 王远孝, 葛津瑶, 张京, 等. 南京市活禽交易市场空气中PM10和NH3污染调查[J]. 畜牧与兽医, 2006, 38(3): 28-30.

[81] 张克强, 高怀友. 畜禽养殖业污染物处理与处置[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[82] 刘东, 王方浩, 马林, 等. 中国猪粪尿NH3排放因子的估算[J]. 农业工程学报, 2008, 24(4): 218-224.

[83] 刘东, 马林, 王方浩, 等. 河北省猪粪尿氮产生量及氨挥发量的研究[J]. 河北农业大学学报, 2007, 30(6): 5-10.

[84] 赵海梅. 低浓度氨作业对工人呼吸系统的影响[J]. 职业卫生与应急救援, 2001, 19(3): 153-154.

[85] PINARES-PATINO C S. Methane emission by alpaca fed on Luceme hay or grazed on pastures of perennial ryegrass white clover or birdsfoot trefoil [J]. Journal of Agricultural Science, 2003, 14 215-226.

[86] 张晓庆, 金艳梅, 那日苏. 反刍动物甲烷生成量的调控[J]. 家畜生态学报, 2006, 27(6): 1-2.

[87] Blaxter K L. 1962. The Energy Metabolism of Rumimants[J]. Hutchimson Scientific and Technical, 179-203.

[88] Holter, Yang J. Methane production in dry and lactating Holstein cows[J]. Journal of Dairy Science, 1992, 75: 2165.

[89] Johnson K. A., Johnson D. E. Methane emissions from cattle[J]. Journal of Animal Science, 1995, 73 (8): 2483-2492.

[90] 杨在宾. 反刍动物碳水化合物代谢及瘤胃调控技术研究进展[EB/OL]. (2006-04-12) [http: //www.](http://www/) sdfeedste. com/yingyangyanjiushuo/xsjl/200604/45. html.

[91] McCaughey, W. P, K. Wittenberg and D. Corrigan. Impact of pasture type on methane production by lactating beef cows[J]. Journal of Animal Science, 1999, 79: 221-226.

[92] 韩继福, 冯仰廉, 张晓明, 等. 阉牛不同日粮的纤维消化、瘤胃内VFA对甲烷产生量的影响[J]. 中国兽医学报, 1997, 17(3): 278-280.

[93] 萧宗法, 刘秀州, 陈吉斌, 等. 饲料精粗比对荷兰种干乳牛消化道甲烷产量的影响[J]. 中国畜牧学会会志, 1998(27): 166.

[94] 张爱忠, 卢德勋, 王立志, 等. 不同精粗比日粮条件下绒ft羊瘤胃内环境和发酵指标动态变化的研究[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2005(12): 23-25.

[95] Sommer S G, Petersen S O, Sogaard H T. Greenhouse gas emission from stored livestock slurry[J]. Journal of Environmental Quality, 2000, 29: 744-751.

[96] 冯仰廉. 反刍动物营养学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

[97] 王丽凤. 日粮中添加甲烷抑制剂对绵羊瘤胃中甲烷产量影响的研究[M]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2004.

[98] 李建新, 高腾云. 影响瘤胃甲烷气产量的因素及其控制措施[J]. 家畜生态, 2002, 23(4): 67-69.

*新疆农业大学博士学位论文*

[99] 张运涛, 方德罗. 反刍动物甲烷排放及其对全球变暖的影响[J]. 中国畜牧杂志, 1999, 35(1): 47-48.

[100] 李长皓, 王加启, 张思维, 等. 饲喂秸秆型日粮和青贮型日粮对青年奶牛瘤胃发酵及氮代谢的影响[J]. 中国奶牛, 2007(7): 17-20.

[101] Ferry, G G Biochemistry of methanogenesis. Crit. Rev Biochen[J]. Molecule Biology, 1992, 27: 473-503.

[102] 于震, 张永根. 反刍动物瘤胃甲烷的产生及调控措施[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2007, 9: 35-36.

[103] Newbold C J, Hassan E, Wang S M, et al. Influence of foliage from African multipurpose trees on activity of rumen protozoa and bacteria[J]. British Journal of nutrition, 1997, 78: 237-249.

[104] Mclnerney S M. Toxicological and structural studies of the antiprotozoal agent found in Enterolobium cyclocarpus[D]. BSc(Hons) Thesis, University of New England, Armidale, 1995.

[105] Puchala R, Min B R, Goetsch A L, et al. The effect of a condensed tannin-containing forage on methane emission by goats[J]. Journal of Animal Science, 2005, 83: 182-186.

[106] Mathieu F, Jouany J P, Senaud J, et al. The effect of Saccharomyces cerevisiae and Aspergillus oryzae on fermentations in the rumen of faunated and defaunated sheep; protozoal and probiotic interactions[J]. Reproduction Nutrition and Developmemt, 1996, 36: 271-287.

[107] McGinn S M, Beauchemin K A, Coates T, et al. Methane emissions from beef cattle: Effects of monensin, sunflower oil, enzymes, yeast, and fumaric acid[J]. Journal of Animal Science, 2004, 82: 3346-3356.

[108] Tedeschi, L. O., D. G. Fox. Potential environmental benefits of ionophores in ruminant diets[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32: 1591-1602.

[109] 林雪彦, 谢幼梅. 莫能菌素在畜牧生产中的应用[J]. 黄牛杂志, 2000, 26(3): 62-65.

[110] Rumpler W V, Johnson D E and Bates D B. The effect of hinge dietary cation concentration on methanogenesis by steers fed diets with and without ionophores[J]. Journal of Animal Science, 1986, 62: 1737-1741.

[111] Schonheit P and Beimborn D B. ATP synthesis in Methanobacterium thermoautotrophicum coupled to CH4 formation from H2-CO2 in the apparent absence of an electrochemical proton potential across the cytoplasmic membrane[J]. European Journal Biochem, 1985, 148: 545-550.

[112] Deceyer D. I, Veil C. J, Teller E, et al. Manipulation of rumen digestion in relation to the level of production in ruminants[J]. Journal of Animal Nutrual, 1986, 36: 132-143.

[113] May C, Payne A L, Stewart P L, et al. A delivery system for agents, International Patent Application, 1995.

[114] Asanuma, Hino. Effect of the addition of fumarate on methane production by ruminal microorganisms in vitro[J]. Journal of Dairy Science, 1997, 82: 780.

[115] Frumholtz, P. P., C. J. Newbold and R. T. Wallace. Influence of Asergillus oryzae fermentation extracts

*4*种吸附*(收)剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*(收)*性能的研究

On the basal ration in rumensimulation technology[J]. Journal Agriculture Science.1989,113:169.

[116] Mutsvangwa, T., I. E. Edwards. The effect of dietary inclusion of yeast culture on patterns of rumen fermentation, food intake and growth of intensively fed bulls[J]. Animal Production. 1992, 55: 35.

[117] Garcia-Lopez P M, J Kung L, Odom J M. In vitro inhibition of microbial methane production by 9, 10-anthraquinone[J]. Journal of Animal Science, 1996, 74: 2276-2284.

[118] Dumitru R, Palencia H, Schroeder S D, et al. Targeting methanpterin biosynthesis to inhibit methano- genesis[J]. Applied Enviroment Microbiology, 2003, 69: 7236-7241.

[119] Mohammed N, Ajisaka N, Lila Z A, et al. Effect of Japanese horseradish oil on methane production and ruminal fermentation in vitro and in steers[J]. Journal of Animal Science, 2004, 82: 1839-1846.

[120] Sar C, Mwenya B, Santoso B, et al. Effect of *Escherichia coli* W3110 on ruminal methanogensis and nitrate reduction in vitro[J]. Anim Feed Sci Technol, 2005, 118: 295-306.

[121] Holloway P E, Baker S K. Development of antibodies to rumen methanogens in sheep[J]. Asian Australian Journal of Animal Science, 2000, 13: 264.

[122] Wright A D G, Kennedy P, O Neill C J, et al. Reducing methane emissions in sheep by immunization against rumen methanogens[J]. Vaccine, 2004, 22: 3976-3985.

[123] 农村家用沼气发酵工艺规程[S]. GB9958-88.

[124] 刘德江, 高桂丽, 朱妍梅, 等. 猪粪、牛粪、羊粪沼气发酵比较试验[J]. 塔里木大学学报, 2005, 17(2): 10-12.

[125] 刘树民, 韩靖玉, 岳海军. 中国北方寒冷地区沼气的综合开利用[J]. 内蒙古农牧大学学报, 2002, 24(4): 83-86.

[126] IPCC. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 4: Agriculture Forestry and Other Land Use[M]. Kanagawa, Japan: IPCC National Greenhouse Gas Inventories Program, 2006.

[127] 陆日东, 李玉娥, 石锋, 等. 不同堆放方式对牛粪温室气体排放的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 1235-1241.

[128] Khan R Z, Müller C, Sommer S G. Micromete orogical mass balance technique for measuring CH4 emissions from stored cattle slurry[J]. Biology and Fertility of Soils, 1997, 24: 442-444.

[129] 陆日东, 李玉娥, 万运帆, 等. 堆放奶牛粪便温室气体排放及影响因子研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(8): 198-204.

[130] 沈跃. 黄牛品种改良与减排甲烷潜力的研究[J]. 农业环境保护, 1995, 14(1): 15-17.

[131] 向涛. 家畜生理学生化学(下)[M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 1989, 249.

[132] Van Soest, P. J. Nutritional Ecology of the ruminant. Second Edition[M]. Ithaca: Cornell University Press, 1994.

[133] 屈健. 丝兰属提取物降低动物体内外有害气体浓度作用机制[J]. 饲料研究, 2004, 9: 26-28.

*新疆农业大学博士学位论文*

[134] 詹晶, 张俊娜, 邓荣荣. 我国畜牧业低碳化发展的路径选择—基于畜牧业排放源对甲烷增长的回归分析[J]. 广西社会科学, 2012, 207(9): 50-54.

[135] 魏毅. 广西车田沸石用于吸附室内甲醛的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2007.

[136] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 54-132.

[137] 昌竹. 环境工程原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 164.

[138] 冯孝庭. 吸附分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 3-9.

[139] 叶振华, 宋清. 吸附及离子交换[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.

[140] 姜兆华, 孙德智, 邵光杰, 等. 应用表面化学与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000: 47-69.

[141] 周伟. 改性斜发沸石吸附OH-后的再生改型及吸附性能研究[D]. 保定: 河北工业大学, 2011.

[142] 叶振华. 化工吸附分离过程仁[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992: 7.

[143] 李翠红. 分子筛吸附剂对甲醛分子吸附性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.

[144] Breck B W, Eversole W G, Milton R M, et al. Crystalline zeolites, I. The properties of a new synthetic zeolite[J]. Type A. J. Am. Chem. Soc, 1956, 78: 5967-5973.

[145] 张建, 陈素红, 张成禄, 等. 水枝锦活性炭对孔雀石绿的吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(3): 1-5.

[146] 立本英机, 安部郁夫. 活性炭的应用技术[M]. 高尚愚, 译. 南京: 东南大学出版社, 2002.

[147] 孙剑平, 冯国会, 班福忱, 等. 活性炭和分子筛对甲醛气体吸附性能的比较[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2010, 26(6): 1182-1185.

[148] KARATEPEA N, ORBAKBI, YAVUZR, et al. Sulfur dioxide adsorption by activated carbon shaving different textural and chemical properties[J]. Fuel, 2008, 87(15/16): 3207-3215.

[149] 活性炭网. 活性炭应用广泛向多领域特异性扩展[R/OL]. (2008-12-01)[2009-03-02][. ht](http://www/)t[p: //www.](http://www/) active-carbons. com /Info/Industrial News/77077. htm.

[150] 施红, 努尔东拜, 吴云海, 等. 活性炭吸附法去除废水中重金属的研究进展[J]. 江苏环境科技, 2006, 19(A02): 110-113.

[151] 孙鸿, 苏深, 马静红, 等. 煤矸石制备活性炭-沸石复合材料的研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(3): 63-66.

[152] 常明泉, 陈芳, 郝新才, 等. 活性炭的临床解毒作用[J]. 中国药事, 2008, 22(11): 1014-1015, 1021.

[153] 王新涛, 刘凤军. 微粒子活性炭在胃癌诊治中的应用[J]. 中国现代普通外科进展, 2007, 10(6): 533-535.

[154] 孙康, 蒋剑春. 国内外活性炭的研究进展及发展趋势[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(6): 98-104.

[155] 崔静, 赵乃勤, 李家俊. 活性炭制备及不同品种活性炭的研究进展[J]. 炭素技术, 2005, 24(1): 26-31.

[156] Hemandez M A. Adsoprtion charaeteristics of natural clinoptilolite and Mordenite zeolites from Mexieo[J]. Adsoprtion, 2000(6), 33-45.

[157] 冯灵芝. 斜发沸石去除水中氨氮的试验研究[D]. 郑州: 郑州大学环境工程系, 2006.

*4*种吸附*(收)剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*(收)*性能的研究

[158] 肖举强, 于连群, 李桂荣, 等. 活化沸石处理污染水源水的研究[J]. 给水排水, 1997, 23(6): 16-18.

[159] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组. 沸石分子筛[M]. 北京: 科学出版社, 1978, 13-21.

[160] 万政钰. 利用改性沸石吸附剂处理氨气的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2009.

[161] 沸石分子筛结构委员会[EB/OL][. ht](http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl)t[p: //izasc-mirror. la. asu. edu/fmi/xsl/IZA-SC/ft. xsl.](http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl)

[162] 高繁华, 张永民, 高雄厚. 沸石的改性技术[J]. 工业催化, 1998, 3(2): 20-29.

[163] 屠巍. 沸石界面物理化学性质的研究-沸石对溶液中氨氮和磷的吸附性能[D]. 上海: 华东师范大学理工学院化学系, 2006.

[164] 张铨昌. 天然沸石矿物的性能与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 21-26.

[165] 李增新, 张启军. 天然沸石在农业中的应用[J]. 农业环境保护, 1995, 15(6): 42-43.

[166] 孙忠, 侯晓勇. 改型沸石在饮水净化中的应用研究[J]. 非金属矿, 2002, 25(2): 49-50.

[167] 叶振华. 化工吸附分离过程[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992: 12.

[168] 李酽. 建筑用沸石杀菌涂料研制[J]. 非金属矿, 1999, 22(2): 18-19.

[169] 丁浩, 许霞. 矿物基体功能材料及其在建筑涂料中的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003, (6): 17.

[170] 陈国安. 沸石处理重金属离子废水[J]. 矿产保护与利用, 2001, (6): 17-19.

[171] 夏丽华, 董秉直, 高乃云, 等. 改性沸石去除氨氮和有机物的研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 22(10): 78-82.

[172] 霍爱群, 姜华. 改性天然沸石用于饮用水体除铅机理探讨[J]. 给水排水, 1997, 23(6): 16-18.

[173] 刘文质, 张玉杰. 饮用水沸石除氟仁[J]. 水处理技术, 1995, 21(3): 166-170.

[174] HB. 库兹涅佐夫. 水质放射性污染净化原理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980: 261-266.

[175] 熊慕慕. 我国膨润土矿资源及发展方向[J]. 洛阳师范学院学报, 2008, 3: 183-184.

[176] 王丽芹. 砚ft膨润土的改型及其对含磷废水的吸附研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.

[177] 徐立恒. 有机膨润土的结构调控及吸附性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.

[178] 王鸿禧. 膨润土[M]. 北京: 地质出版社, 1988.

[179] 姚道坤. 中国膨润土矿床及其开发应用[M]. 北京: 地质出版社, 1994.

[180] 邱俊, 吕宪俊. 膨润土及改性产品在环境工程中的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003, 37(6): 45-49, 60.

[181] 崔学奇, 吕宪俊, 周国华. 膨润土的性能及其应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2000, 14(2): 6-9.

[182] 陆诗建, 李清方, 张建. 醇胺溶液吸收二氧化碳方法及反应原理概述[J]. 科技创新导报, 2009, 13: 4-7.

[183] 叶振华. 吸附分离过程基础[M]. 北京: 化工出版社, 1988.

[184] 商云帅. 以高岭土为原料沸石分子筛的合成及其氮氧吸附性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009.

[185] 郭强. 一种用于CO2吸收的固体吸收剂[J]. 舰船防化, 2004, 3: 21-24.

*新疆农业大学博士学位论文*

[186] 徐向华, 梁新刚, 任建勋. 固态胺吸附和解吸CO2的数值模拟[J]. 航天医学与医学工程, 2004, 17(4): 292-296.

[187] 赵书广. 中国养猪大成[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 778-805.

[188] 李庆康, 吴雷, 刘海琴, 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.

[189] 龚飞飞, 邵伟, 胡登林, 等. 奶牛低碳与低氮养殖的研究进展[J]. 中国奶牛, 2011, 17: 38-42.

[190] 张铨昌, 杨华蕊, 韩成. 天然沸石离子交换性能及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 1-78.

[191] 陈玉平, 吕玲红, 邵庆, 等. 烷烃在丝光沸石型分子筛中吸附和扩散行为[J]. 物理化学学报, 2007, 23(6): 905-910.

[192] 李智, 孙孝敏, 彭程. 小分子烷烃在TON沸石上吸附性能的计算机模拟[J]. 石油学报, 2010, 26(1): 147-152.

[193] 高浩中, 张铨昌. 天然沸石对二氧化碳的吸附和对混合气体的分离纯化[J]. 地质科学, 1987, 4: 384-392.

[194] 赵临远, 何丽新, 杨燕. 辉沸石的吸附性能与应用[J]. 化学时刊, 2001, 11: 28-31.

[195] 张铨昌, 郭伯芝. 斜发沸石和丝光沸石的吸水性能[J]. 地质科学, 1988, 2: 147-154.

[196] 张冬娜, 宋永会, 弓爱君, 等. 利用丝光沸石吸附高浓度氨氮的研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(5): 17-20.

[197] 李明, 姚金花. 活性炭含水量对甲烷吸附量的影响[J]. 天津化工, 2001, 5: 4-6.

[198] 张丽丹, 王晓宁, 韩春英, 等. 活性炭吸附二氧化碳性能的研究[J]. 北京化工大学学报, 2007, 34(1): 76-80.

[199] 龚飞飞, 胡登林, 刘志强, 等. 不同日粮组成对冬季密闭青年母牛舍碳排放影响的研究[J]. 中国畜牧杂志, 2010, 46(14): 43-47.

[200] 袁文辉, 叶振华. 离子交换与吸附[J]. 1998, 14(3): 256-260.

[201] 马良, 邓九兰, 张文俊, 等. 中国环境检测[J]. 2001, 17(4): 63-65.

[202] 赵林果, 王传槐, 叶汉玲. 复合酶制剂降解植物性饲料的研究[J]. 饲料研究, 2001, 1: 2-4.

[203] 顾宪红, 方路. 酶制剂对肉仔鸡生产性能及主要营养素代谢率的影响[J]. 饲料研究, 2000, 1: 39-40.

[204] 史清河. 通过日粮控制减少猪排泄物中氨与硫化氢的产生与散发量[J]. 家畜生态, 2002, 22(1): 34-39．

[205] 杜永才, 周庆安, 李云甫. 采用营养调控措施减少畜牧业对环境的污染[J]. 家畜生态, 2003, 2(2): 48-51．

[206] 杨兰和, 刘淑琴, 梁杰, 等. 废碱液同时吸收CO2和H2S方法与传质模型的研究[J]. 煤炭学报, 2003, 28(1): 64-68.

[207] 刘东. 中国猪和奶牛粪尿氨(NH3)挥发的评价研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2007.

*4*种吸附*(收)剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*(收)*性能的研究

[208] Van Der Hoek K W. Estimating ammonia emission factors in Europe: Summary of the work of the UNECE ammonia expert Panel[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(3): 315-316.

[209] Hutchings N J, Sommer S G, Andersen J M, et al. A detailed ammonia emission inventory for Denrnark[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 1959-1968.

[210] 陈树沛. 改性膨润土的制备及其对室内污染气体甲醛吸附的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2008.

[211] 马小隆, 刘晓明, 宋吉勇. 膨润土的改性及其对废水中铬的吸附性能研究[J]. 能源环境保护, 2005, 19(4): 18-21.

[212] IPCC. Climate Change 2007: Summary for Policymakers. In: The Physical Science Basis. Contribution of Working GroupⅠto the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panelon Climate Change. Solomon, S, D Qin, M Manning, Z Chen, M Marquis, K B Averyt, M Tignor and H L Miller(eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

[213] 骆培成, 王志祥, 焦真, 等. 填料塔中的NaOH水溶液脱除空气中微量CO2的传质动力学[J]. 化工时刊, 2004, 18(2): 35-40.

[214] 骆培成, 王志祥, 杨照, 等. 超低分压下CO2在NaOH和Na2CO3水溶液中的溶解度[J]. 化学工程, 2003, 31(3): 69-72.

*新疆农业大学博士学位论文*

致谢

本论文是在恩师余雄教授的悉心指导下完成的。从论文的选题、试验设计、试验过程、论文撰写及修改无不渗透着导师的大量心血。导师严谨的治学态度、渊博的学识和谦虚谨慎的风范给我树立了榜样，三年来的培养、关心和教诲使我受益匪浅。值此论文完成之际，谨向导师致以崇高的敬意和衷心的感谢，并祝导师的身体早日康复！

感谢新疆农业大学动物科学学院杨开伦教授、陈勇教授、刘珩、潘榕实验师、邵永钢、李凤鸣、刘素萍、翟荣仙、臧长江、邵伟老师，李昊、孟军等同学在实验、学习方面的指导和帮助。

感谢师弟孙斌在试验阶段给予我的帮助，忍受牛舍中的严寒、高温高湿以及恶劣的空气环境，是他不怕吃苦的精神，才使我的试验得以顺利结束。

感谢新疆伊犁职业技术学院的张浩副教授，新疆伊犁中洲高科技发展有限责任公司巴彦岱牛场的张宝刚场长、易海波、苏爱国副场长、孔宪龙、郭学利、牛云龙、王卓东、程吉润、张连生等职工在试验过程中给予我的大力支持和帮助。

感谢我的妻子袁玎对我学习生活默默无闻的支持。新婚后，我便前往伊犁开展了为期一年的试验，后来又进入了繁忙的论文数据处理与撰写阶段，三年来一直疏于对她的关心和照顾，甚至没有时间带她去度蜜月。而妻子却一直深深地理解我、支持我，不仅如此，洗衣做饭等家务活也全由她来承担，为我付出了很多。我无法用只言片语来表达我对她深深地爱，只有今后更加努力的学习和工作，不辜负她对我的期望！

深深的感谢我的父母在三年的学习中给予的鼎立支持！

我的母校新疆农业大学陪我度过了九个春夏秋冬，在这里我挥洒汗水，收获良知，九年的高校学习生活即将结束，最后，愿我的母校人才济济，硕果累累，明天更美好！

龚飞飞

于新疆农业大学

2013年5 月

*4*种吸附*（收）剂在不同季节对牛舍中CH4*、*CO2和NH3*吸附*（收）*性能的研究

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | 作者简历 |  |
| 姓 | 名：龚飞飞 |  | 性 别：男 |
| 民  籍 | 族：汉 族  贯：陕西省安康市 |  | 出生日期：1985 年 9 月  毕业院校：新疆农业大学 |

政治面貌：中共党员

教育经历：2004年9月—2008年6月新疆农业大学，动物科学专业，攻读农学学士学位；

2008年9月—2011年6月新疆农业大学，动物营养与饲料科学专业，攻读农学硕士学位；

2010年9月—至今新疆农业大学，动物营养与饲料科学专业，攻读农学博士学位；

读博期间发表的主要论文：

[1]龚飞飞，张浩，胡登林，等.新疆冬季密闭高、中产奶牛牛舍碳、氮、硫排放的对比[J].中国奶牛，2011,198(6)：59-62.

[2]龚飞飞，胡登林，赵正剑，等.补饲营养调控剂对暖季放牧羔羊生长发育及生化指标的影响[J].中国草食动物，2011, 31(4)：26-29.

[3]龚飞飞，邵伟，胡登林，等.奶牛低碳与低氮养殖的研究进展[J].中国奶牛，2011, 17: 38-42.

[4]龚飞飞，胡登林，赵正剑，等.奶牛粪尿中含氮量、NH3和H2S散发量的比较[J].中国乳品工业，2011, 39(8)：30-32.

[5]龚飞飞，孙斌，张宝刚，等.吸附剂GY-1对牛舍内NH3吸附性能的研究[J].新疆农业大学学报，2013, 36(1)：7-11.

[6]龚飞飞，孙斌，张浩，等.不同季节吸收剂GY-4对牛舍内CO2和NH3吸收性能的研究[J].新疆农业大学学报（已录用）。

[7]龚飞飞，孙斌，孟克巴特，等.春季、秋季荷斯坦泌乳牛牛粪自然发酵下CH4、CO2和NH3释放量的研究[J].中国畜牧杂志（已录用）。

[8]龚飞飞，孙斌，孟克巴特，等.夏季荷斯坦泌乳牛牛粪自然发酵下CH4、CO2和NH3释放量的研究

[J].中国畜牧杂志（已录用）。

[9]龚飞飞，孙斌，张宝刚，等.不同季节吸收剂GY-2对牛舍内NH3吸收性能的研究[J].中国奶牛（已录用）。

*新疆农业大学博士学位论文*

[10]孙斌,龚飞飞,邵伟,等.新疆不同季节荷斯坦干乳牛与泌乳牛甲烷24小时排放及排放量变化的研究[J].中国奶牛,2013,3:28-31.

[11]胡登林,龚飞飞,余雄,等.补饲营养调控剂对暖季放牧羔羊体尺及增重的影响[J].中国草食动物,2011,214(2):32-34.

[12]胡登林,龚飞飞,李艳丽,等.补饲营养调控剂对暖季放牧羔羊生长发育及相关激素的影响[J].新疆农业科学,2011,48(10):1906-1911.

[13]孟克巴特,龚飞飞,孙斌,等.冷季荷斯坦泌乳牛牛粪自然发酵下CH4、CO2和NH3释放量的研究

[J].中国畜牧杂志,2012,48(15):64-66.

[14]赵正剑，胡登林，龚飞飞，等. TMR日粮不同苜蓿干草长度对奶牛生产性能的影响[J].中国奶牛，2011,200(8)：22-25.