

不同改性金属盐对猪粪堆肥过程氮磷保存的影响

曾小岚¹, 郑嘉熹¹, 魏源送^{2*}, 方云³, 吴晓凤², 陈立平⁴

(1. 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 3. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 4. 轻工业环境保护研究所, 北京 100089)

摘要:采用混合水平均匀试验 $U_6(6^2 \times 3)$, 考察猪粪堆肥过程中分别添加不同摩尔分数(20%、40%、60%)的改性赤泥(pH为 5.0 ± 0.2 和 7.0 ± 0.2)、改性镁橄榄石(pH = 7.0 ± 0.2)以及硫酸镁对氮磷营养元素保存的影响. 结果表明, 以猪粪初始总氮含量的20%添加改性镁橄榄石(第17 d)和40%添加硫酸镁(第10 d)的保氮效果相近, 并优于其他试验组. 添加金属盐类的试验组的固磷效果均优于对照组, 其中按20%添加 pH = 5 的赤泥(第21 d)对 TP 的保存效果最佳, 且其中正磷酸盐所占比例最小.

关键词: 氮磷保存; 改性赤泥; 镁橄榄石; 硫酸镁; 猪粪堆肥

中图分类号: X705; X713 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)08-1959-07

Impacts on N and P Conservation During Swine Manure Composting with Different Modified Metal-Salts Addition

ZENG Xiao-lan¹, ZHENG Jia-xi¹, WEI Yuan-song², FANG Yun³, WU Xiao-feng², CHEN Li-ping⁴

(1. School of Chemistry & Environment, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100191, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. College of Resources & Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 4. Institute of Light Industry Environmental Protection, Beijing 100089, China)

Abstract: Batch experiments were carried out by using mixed-level uniform design method $U_6(6^2 \times 3)$ to investigate the effect of the addition of different metal-salts at 20%, 40% and 60% of N_{TN} respectively, including modified red-mud (MR) at pH 5.0 ± 0.2 and 7.0 ± 0.2 , respectively, modified forsterite (MF) at pH 7.0 ± 0.2 , and $MgSO_4$ on nitrogen and phosphorus conservation during swine manure composting. The results showed that the optimum effect of N saved occurred at No. 5 experiment (20%, MF, day 17) and No. 3 experiment (40%, $MgSO_4$, day 10). Meanwhile, the P conservation of experiments with metal salts addition was better than that of the control, and the No. 6 experiment (20%, MR with pH = 5, day 21) was the highest on TP conservation, with the lowest ratio of PO_4^{3-} -P/TP.

Key words: nutrients conservation; modified red-mud; forsterite; magnesium sulfate; swine manure composting

近年来我国集约化畜禽养殖产业得到了大力发展, 2008年底全国存栏猪为46 291.3万头, 全年肉猪出栏数达到了61 016.6万头^[1]. 管理及处置畜禽粪便的通常做法是将其堆肥处理后施用于农田^[2]. 但传统畜禽粪便堆肥过程存在氮素的大量流失^[3-5], 并且其堆肥产品在农用过程又存在因暴雨径流导致的磷素流失^[6], 污染环境, 引起水体富营养化. 因此, 在堆肥过程中实现保氮固磷是解决所面临问题的有效途径之一.

已有的研究主要关注如何减少氮素损失, 主要手段有: ①通过调节堆肥的工艺参数如碳氮比、温度、湿度、通风量和通风方式、pH等减少氮素的损失^[7, 8]; ②添加调理剂、吸附剂和固定剂等吸附或抑制氨气的挥发, 从而保存氮素, 如添加园林废弃物、秸秆等作为调理剂^[9], 或在堆肥过程中加入含金属阳离子的化学试剂作为抑制剂控制 pH 值, 减少氨气态氮的挥发^[10]; ③喷洒生物菌剂^[11]调控堆肥过

程中的优势微生物群落, 以改变氮形态的转化途径实现氮素的保存. 而如何在施用堆肥产品的过程中保存磷素减少流失的研究仍旧很少. 此前, Jeong等^[12, 13]以及任丽梅等^[14]通过添加镁盐和磷酸盐的混合试剂使 NH_4^+ 以磷酸铵镁共沉淀的形式保存下来; 杨宇等^[15, 16]的研究表明, 添加适量镁盐即可在猪粪堆肥过程生成磷酸镁和磷酸铵镁的混合晶体. 磷酸铵镁作为缓释肥可有效控制磷的释放, 而已有的研究中均采用直接添加化学试剂的方式, 有引入负离子影响堆肥过程的隐患; 另外, 添加化学试剂的方法因其经济性而在推广应用上受到阻碍. 因此, 寻求经济廉价、来源广泛的替代材料是解决该问题的

收稿日期: 2009-09-29; 修订日期: 2009-12-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578156); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z344)

作者简介: 曾小岚(1963~), 女, 副教授, 主要研究方向为固体废物资源化利用、环境监测等, E-mail: xlzeng@buaa.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: yswei@cees.ac.cn

可行途径. 赤泥是从铝土矿中提炼氧化铝后排出的工业固体废物, 富含钙、镁、铁、铝等金属离子, 有研究将赤泥作为水处理过程中的除磷吸附剂和絮凝剂^[17, 18]. 此外, 常用做耐火材料的镁橄榄石属于矿石材料, 经加工后的镁橄榄石中 Mg_2SiO_4 的质量分数高达 85% ~ 90%. 因此, 为了达到在畜禽粪便堆肥中同时保存氮磷养分的目的, 本研究以猪粪为对象, 选用赤泥和镁橄榄石, 采用均匀设计的批量试验方法, 考察赤泥和镁橄榄石对猪粪堆肥过程氮磷保存的影响, 优化筛选适宜的添加剂, 以期开发经济高效的畜禽粪便堆肥氮磷养分保存探索新途径.

1 材料与方 法

1.1 试验原料及堆肥系统

试验用猪粪为育肥猪鲜粪, 采自于北京郊区某一集约化养殖场. 采用木屑为堆肥过程的调理剂, 同时调节混合堆料的含水率及 C/N. 堆肥原料的特性如表 1 所示.

表 1 猪粪堆肥原料特性

Table 1 Characteristics of the raw materials in swine manure composting

| 项目 | 密度 /kg·m ⁻³ | TN ⁽¹⁾ /g·kg ⁻¹ | C/N | 含水率 /% |
|----|---------------------------|--|-------|-----------|
| 猪粪 | 993 | 32.36 | 14.02 | 72.02 |
| 木屑 | 190 | — | — | 8 |

1) 以干重计

赤泥来自于山东铝业公司, 经 105℃ 干燥 24 h 后研磨, 过 0.15 mm 尼龙筛. 镁橄榄石由湖北宜昌鹏搏镁橄榄石有限公司提供, 型号为 KV-4, 粒径 0.15 mm. 分别取赤泥和镁橄榄石按 20 mL/g 液固比加入去离子水, 漩涡混匀 2 min, 150 r/min 振摇 2 h, 静置, 测定其 pH 值和电导率. 结果显示, 赤泥的溶液 pH 值为 12.67, 显强碱性, 电导率 (electrical conductivity, EC) 为 4 500 μ S/cm, 而镁橄榄石的溶液 pH 值为 9.82, 电导率 (EC) 为 722 μ S/cm. 对赤泥和镁橄榄石 2 种材料进行酸化改性处理, 改性后赤泥的溶液 pH 值为 5.0 \pm 0.2 和 7.0 \pm 0.2, 镁橄榄石的溶液 pH 值 7.0 \pm 0.2, 硫酸镁 (化学纯) 溶液的 pH 值为 6.34. 酸化改性后赤泥与镁橄榄石的溶液电导率分别提高了 15% 和 157%.

粒径 0.15 mm 的赤泥样品经 HF-HClO₄ 法^[19] 红外消煮后, 用 ICP-OES (Perkin Elmer-Optima 2000 ICP OES, USA) 测定其中金属离子含量. 镁橄榄石样品的金属离子含量由厂家提供. 赤泥和镁橄榄石中镁、铁、铝、钙 4 种金属离子的含量如表 2 所示.

表 2 赤泥和镁橄榄石中金属离子含量¹⁾

Table 2 Metal ions content in red-mud and forsterite

| 项目 | Mg ²⁺ /mg·g ⁻¹ | \sum Fe ⁿ⁺ /mg·g ⁻¹ | Al ³⁺ /mg·g ⁻¹ | Ca ²⁺ /mg·g ⁻¹ |
|------|---|--|---|--------------------------------------|
| 赤泥 | 5.4 | 67.5 | 8.0 | 160.9 |
| 镁橄榄石 | 293.7 | 50.0 | 5.3 | 2.1 |

1) Feⁿ⁺ 中 n 取 2 和 3

1.2 试验设计与操作

为便于优化比较, 本试验选用一定的堆肥温度 (50℃) 和堆料含水率 (50% ~ 60%) 2 个主要工艺参数^[20] 模拟高温堆肥过程, 试验过程中采用水浴保持温度在 50℃ \pm 0.2℃, 并通过补水保持堆料含水率稳定在 50% ~ 60%.

选用混合水平均匀设计 U₆ (6² × 3) 进行试验 (详见表 3), 该表的均匀度偏差为 0.299 8. 选取的 3 个因素分别为: 堆肥时间 (t)、添加剂类别 (S) 和投加量 (c), 其中①因素 t 为六水平, 分别为 3、7、10、14、17、21 d; ②因素 S 为五水平, 分别为 A 赤泥 (pH = 7.0 \pm 0.2)、B 赤泥 (pH = 5.0 \pm 0.2)、C 镁橄榄石、D 赤泥和镁橄榄石混合物 (质量比 1:1)、E 硫酸镁 (以 A ~ E 表示, 其中水平 D 在试验中作 2 次考察); ③因素 c 有三水平, 分别为 20%、40%、60%.

表 3 混合水平均匀设计 U₆ (6² × 3) 试验表¹⁾

Table 3 Mixed-level uniform design table U₆ (6² × 3)

| 试验编号 | 时间 t/d | 添加剂 S | 投加量 c/% |
|------|--------|--------------------|---------|
| 1 | 1(3) | 5(D) | 3(60) |
| 2 | 2(7) | 3(A) | 3(60) |
| 3 | 3(10) | 1(E) | 2(40) |
| 4 | 4(14) | 6(D) ²⁾ | 2(40) |
| 5 | 5(17) | 4(C) | 1(20) |
| 6 | 6(21) | 2(B) | 1(20) |

1) 每个试验号均设置 2 个平行试验, 同时设空白对照组, 括弧内数值表示】 数的水平; 2) 编号 1 和编号 4 采用相同添加剂 D

试验所用堆料为猪粪与木屑的混合物, 每份试验的堆料干重约为 100.0 g, 由表 1 所给出的原料特性数值确定猪粪和木屑的用量, 充分混合均匀后放置于 500 mL 烧杯. 以猪粪中总氮 (TN) 摩尔含量的 20%、40% 和 60% 分别投加改性金属盐. 由公式 (1)、(2)、(3) 及硫酸镁、赤泥和镁橄榄石中镁、铁、铝、钙 4 种金属离子的不同含量, 在对应的试验烧杯中添加相应量的改性金属盐, 分别为: 4.95 g (20% TN, 赤泥, pH = 5.0 \pm 0.2)、14.86 g (60% TN, 赤泥)、2.84 g (20% TN, 镁橄榄石)、7.23 g [40% TN, 赤泥: 镁橄榄石 = 1:1 (质量比)]、10.84 g [60% TN, 赤泥: 镁橄榄石 = 1:1 (质量比)]、9.06

(40% TN, 硫酸镁). 改性金属盐添加剂与堆料混合均匀后在烧杯中于阴暗处静置 24 h 至吸附平衡, 初始含水率为 56% ~ 60%, 由恒温水浴锅控制堆肥过程温度恒定为 $50^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$. 烧杯底部布设曝气管, 其上面放置一块均匀分布有小孔的圆形穿孔板将曝气管与堆料隔开, 实验装置如图 1 所示. 实验中通风量以有机质含量计为 $0.5 \text{ L} \cdot (\text{min} \cdot \text{kg})^{-1}$, 采用时间控制的间歇通风方式(通风/关闭) $15 \text{ s}/10 \text{ min}$ ^[21], 图 1 中的箭头表示空气流方向.

$$N_{\text{metal}} = \frac{\alpha \times [c_{\text{TN}} \times M_{\text{wet}} \times (1 - x)]}{14} \quad (1)$$

$$M_{\text{MgSO}_4} = N_{\text{metal}} \times \frac{b_{\text{Mg}}}{a_{\text{MgSO}_4}} \quad (2)$$

$$M_y = N_{\text{metal}} \times [x_{\text{Mg}}/b_{\text{Mg}} + x_{\text{Al}}/b_{\text{Al}} + x_{\text{Ca}}/b_{\text{Ca}} + x_{\text{Fe}}/b_{\text{Fe}}] \quad (3)$$

式中, c_{TN} 为堆料中的总氮(TN)含量, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; N_{metal} 为投加金属盐的物质的量, mol; α 为金属盐投加比例, %; M_{wet} 为堆料鲜重, kg; x 为堆料含水率, %; M_{MgSO_4} 为镁盐投加质量, g; a_{MgSO_4} 、 b_{Mg} 为硫酸镁摩尔质量、镁分子量; M_y 为赤泥或镁橄榄石投加质量, g; b 为钙(40.078)、镁(24.305)、铁(55.845)、铝(26.981)的摩尔质量; x_{Ca} 、 x_{Mg} 、 x_{Fe} 、 x_{Al} 为钙、镁、铁、铝在赤泥或镁橄榄石中的含量, %.

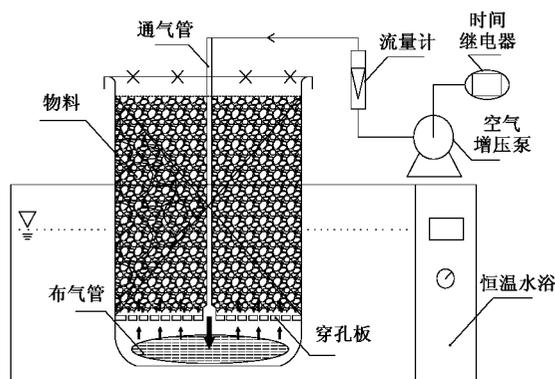


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Sketch of experimental unit

1.3 采样及分析方法

采样以堆肥时间因素的各水平为依据, 分别在试验第 3、7、10、14、17 和 21 d 取对应试验号烧杯中的全部堆料, 采用四分法从混合均匀的堆料中取得样品, 用于各项指标分析. 样品的含水率、有机质、pH 值、电导率、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 等指标在采样后 24 h 内测定. 取 5.000 0 g 新鲜样品在

105°C 下烘 24 h, 至恒重, 用称重法测定含水率; 称取 5.0 g 鲜样, 以 1:9 (湿重与体积之比) 加入新鲜去离子水后进行振荡, 离心, $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜真空过滤, 用 pH 计和电导仪分别测定滤液 pH 值和电导率; 另取 5.0 g 鲜样, 加入 45 mL 2 mol/L 的 KCl 溶液, 振荡, 离心, $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜真空过滤, 滤液采用分光光度法测定 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$. 此外, 取部分样品于 -20°C 冰箱内充分冷冻后, 进行冷冻干燥 (ALPHA 1-2LD PLUS, Christ, Germany), 将此冷干样研碎过 0.15 mm 尼龙筛后, 用于测定总凯氏氮 (TKN) 和总磷 (TP). 总凯氏氮 (TKN) 采用凯氏定氮法 (KDY-9820), NH_4^+ 采用 $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 红外消煮-分光光度法测定^[22]. 采用 SPSS 15.0 对结果进行统计分析.

2 结果与讨论

2.1 pH 值、电导率、有机质和含水率

新鲜猪粪的 pH 值通常呈弱碱性^[5], 改性后的金属盐添加剂 (赤泥、镁橄榄石及硫酸镁) 的 pH 值为弱酸性 ($\text{pH} = 5.0 \pm 0.2$) 和中性 ($\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$), 加入改性后添加剂的试验组 pH 值的初始值比对照组的略有升高, 最大值为 8.75. 图 2 中的结果显示, 猪粪堆肥试验中 pH 值的变化在 6.84 ~ 8.86 范围之间, 呈中性和弱碱性, 且与初始值比较, 差异不显著 ($p = 0.112$), 不会影响堆肥过程中 pH 值的正常变化. 对照组的 pH 值变化为 6.95 ~ 8.51.

堆肥过程中一部分有机物分解转化为水和二氧化碳, 由于二氧化碳的挥发以及有机质组成的变化, 导致电导率下降. 由图 2 可知, 不同堆肥时间和不同金属盐添加剂的样品其电导率均小于 $3000 \mu\text{S}/\text{cm}$, 低于初始电导率. 对照组的电导率有类似的变化规律, 且同一堆肥时间获取的样品试验组与对照组的电导率值接近, 表明较高电导率添加剂的加入 (如改性赤泥电导率 $> 5000 \mu\text{S}/\text{cm}$) 对堆肥过程电导率变化的影响不大, 符合堆肥要求^[23].

猪粪中的有机质含量 (质量分数) 约为 80%, 添加调理剂木屑后提高了堆料中有机质含量. 在图 2 中给出试验组和对照组的有机质含量 (质量分数). 结果表明, 试验组中不同时间样品的有机质含量在 70% ~ 79% 之间, 对照组有机质含量为 80% ~ 84%. 与初始有机质相比, 试验组的有机质降解率最高为 13.24%, 降解不明显, 但均优于对照组. 统计分析结果显示, 有机质含量 (质量分数) 与 pH 值显著相关 ($p = 0.002, n = 6$).

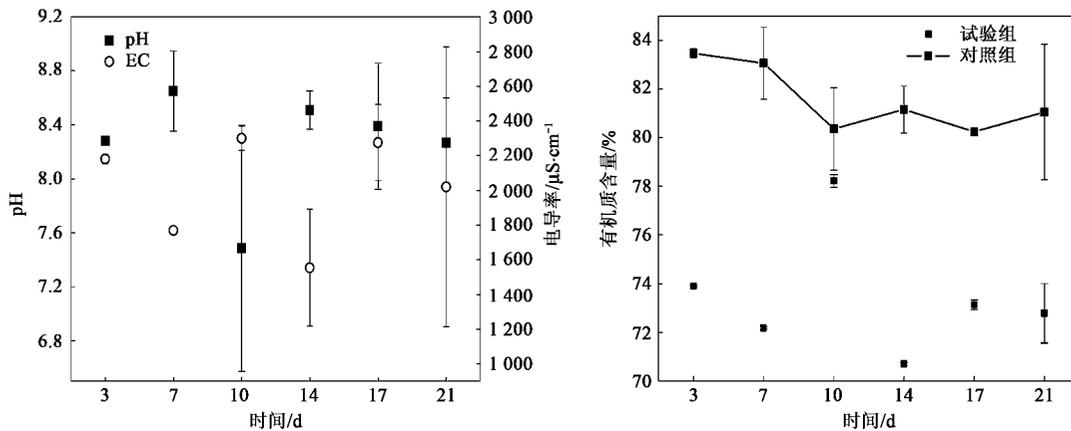


图2 添加不同金属盐时猪粪堆肥过程的 pH 值、电导率及有机质

Fig.2 pH value, electric conductivity and organic matter of swine manure composting with adding different metal salts

2.2 添加不同金属盐的猪粪堆肥过程中的氮素保存

猪粪堆肥过程中,主要由微生物的作用引起氮素在各种形态间转化^[11].表4分别列出了试验组及对照组不同取样时间下各种形态氮在堆料中的含量(质量分数).

可以看出,添加金属盐的试验组和对照组的总凯氏氮(TKN)含量(质量分数)均低于初始值,表明过程中有一部分氮素通过氨气的形式损失.添加(C)改性镁橄榄石(投加量为总氮摩尔数的20%,第17 d取样)的5号试验样品干重中总凯氏氮(TKN)的含量为34.00 mg/g,氮素损失量为2.7%,而添加40%硫酸镁的3号试验中以TKN形式计算的氮素损失量为1.1%,保氮效果优于其余的试验号.而TKN含量最小的是添加了pH=7.0、60%的赤泥的2号样品,pH值在此时达到高值.堆肥过程中由于氨气的挥发,随堆肥进程,TKN通常表现出下降的趋势.第21 d添加赤泥(pH=5.0)的样品干重中TKN含量高于第7 d添加赤泥(pH=7.0)的样品TKN(17.42 mg/g),主要原因是:①有机氮为TKN的主要成分,在堆肥初期微生物作用较强,有机氮经微生物的作用转化为无机氮,部分以氨气的形式排放;②pH值影响堆肥过程中氨气的挥发. Jeong等^[13]的研究也表明在添加镁盐和磷酸盐的堆肥过程中,堆肥后期样品中的TKN含量有所增加.比较分析试验组与对照组的TKN结果,添加20%镁橄榄石在第17 d以及添加40%硫酸镁在第10 d时对氮素有较好的保存效果,添加40%的混合金属盐[m(赤泥):m(镁橄榄石)=1:1]在第14 d和添加20%、pH=5.0赤泥在第21 d时保氮效果不明显,

而添加60%的混合金属盐[比例为1:1(质量比)赤泥+镁橄榄石]在第3 d和添加60%赤泥在第7 d时的保氮的效果差于对照组试验,出现负改善的现象,说明高比例的投加量不利于氮素的保存.此外,分别对各种不同金属盐添加剂中的4种金属离子(Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+})含量(摩尔分数)与TKN、pH值、有机质进行相关性分析,结果显示,金属盐中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 含量与堆料中有机质含量(质量分数)和pH值相关性均较显著,分别为 $p=0.045$ 、 $p=0.036$ 和 $p=0.041$ 、 $p=0.044$ ($n=6$),表明金属盐中钙镁离子的含量可能对有机质的降解有贡献,同时影响pH值的变化. Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 含量与TKN的保存量显著相关($p=0.005$, $n=6$).

如表4所示,有机氮是TKN的主要~部分,因此有机氮的变化情况类似于TKN,而其中添加40%(E)硫酸镁的3号试验中有机氮的比例明显少于其他处理情况,这种情况也可由图3中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的变化看出,3号试验中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 三者的含量(质量分数)均出现了一个峰值,其中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的含量都很低,硝化作用较弱.而样品干重中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量为11.10mg/g,占TKN的25.7%,对氮素有显著贡献,可能是硫酸镁的添加使堆肥过程中形成了磷酸铵镁或磷酸镁晶体,使铵态氮得以保存并表现出较高值.但在样品中未发现有相应的白色晶体.晶体的形成需要经历晶核的形成、晶胞的生长等一系列过程,要求一定的时间,因此,在10d较短的处理时间内,可能暂未能形成大的晶体颗粒,此外电镜扫描(SEM)结果显示,堆料表面分布有大量白色球菌,对白色晶体的发现造成了干扰.

表 4 批量试验中各种形态氮的含量比较¹⁾

Table 4 Comparison of different nitrogen species in batch experiments

| 项目 | 参数 | 试验编号 | | | | | | | |
|--|--|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| 混合水平均匀试验 | 时间 <i>t</i> /d | 3 | 7 | 10 | 14 | 17 | 21 | | |
| | 添加剂 <i>S</i> | D | A | E | D | C | B | | |
| | 投加量 <i>c</i> /% | 60 | 60 | 40 | 40 | 20 | 20 | | |
| TKN/mg·g ⁻¹ | 试验组 | 初始 | 31.92 | 27.76 | 31.84 | 29.96 | 34.96 | 32.88 | |
| | | 结束 | 25.05 | 17.42 | 31.48 | 26.47 | 34.00 | 28.91 | |
| | 对照组 | 初始 | 35.02 | | | | | | |
| | | 结束 | 31.45 | 31.71 | 32.10 | 28.76 | 32.94 | 32.02 | |
| | N _{org} /mg·g ⁻¹ | 试验组 | 初始 | 25.68 | 20.97 | 26.37 | 23.34 | 27.73 | 26.08 |
| | | | 结束 | 18.97 | 15.31 | 20.38 | 25.10 | 32.56 | 27.67 |
| 对照组 | | 初始 | 26.59 | | | | | | |
| | | 结束 | 21.72 | 23.40 | 27.15 | 26.20 | 30.32 | 31.15 | |
| NH ₄ ⁺ -N/mg·g ⁻¹ | | 试验组 | 初始 | 6.24 | 6.79 | 5.47 | 6.61 | 7.22 | 6.80 |
| | | | 结束 | 6.08 | 2.11 | 11.10 | 1.37 | 1.45 | 1.24 |
| | 对照组 | 初始 | 8.43 | | | | | | |
| | | 结束 | 9.73 | 8.31 | 4.94 | 2.56 | 2.62 | 0.87 | |
| | NO ₃ ⁻ -N/mg·g ⁻¹ | 试验组 | 初始 | 2.5E-03 | 5.2E-03 | 3.1E-03 | 2.6E-03 | 2.0E-03 | 4.1E-03 |
| | | | 结束 | 0.31 | 0.23 | 0.43 | 0.17 | 0.20 | 0.23 |
| 对照组 | | 初始 | 5.6E-03 | | | | | | |
| | | 结束 | 0.53 | 0.42 | 0.32 | 0.30 | 0.31 | 0.35 | |
| NO ₂ ⁻ -N/mg·g ⁻¹ | | 试验组 | 初始 | 0.05 | 0.07 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| | | | 结束 | 0.14 | 0.09 | 0.17 | 0.11 | 0.11 | 0.18 |
| | 对照组 | 初始 | 0.08 | | | | | | |
| | | 结束 | 0.05 | 0.05 | 0.16 | 0.11 | 0.15 | 0.10 | |

1) 表中数据为平行试验的平均值($n=2$)

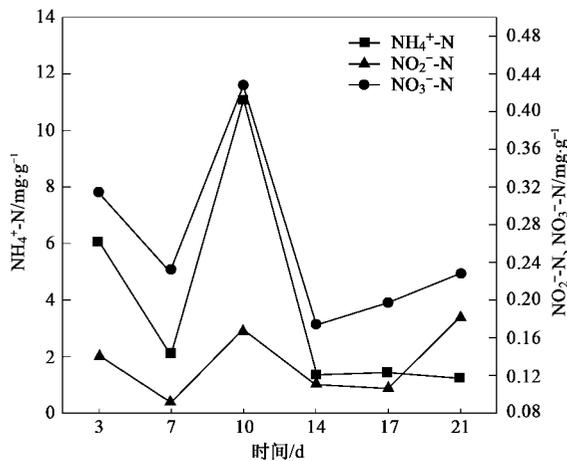


图 3 不同因素下猪粪堆肥批量试验中 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的变化

Fig. 3 Changes of NH_4^+ -N, NO_3^- -N and NO_2^- -N during batch experiments of swine manure composting

结合图 3 和表 4, 不同处理方式的堆肥过程中 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的含量均较低, 较初始值都有所增加, 且试验组与对照组差异不显著. 在堆肥初期第 3 d, 微生物对于有机物的分解作用强烈^[24], 铵态氮含量较高, 第 7 d 样品 pH 值达到最高点, 铵态氮部

分转化成氨气挥发损失, 随后 pH 值回落, 而在第 10 d 铵态氮出现峰值, 后期由于浓缩效应铵态氮含量缓慢升高.

2.3 堆肥过程中添加金属盐的磷素变化

堆肥过程中不同因素(金属盐种类、投加量和取样时间)影响下的总磷(TP)含量(质量分数)在 9.38 ~ 18.62 mg/g 之间. 如图 4(a) 所示, 添加 20% 镁橄榄石的 5 号试验样品中总磷含量最高, 添加 60% 1:1(质量比)赤泥 + 镁橄榄石的试验次之. 如表 5 所示, 添加了改性金属盐的试验组 — 含量均高于相应的对照组, 表明金属盐的添加对总磷的保存有贡献. 其中效果最好的是添加 20%、pH = 5.0 赤泥的 6 号试验, 样品中总磷的增量最为明显, 达到了 49.4%, 明显高于其余试验组, 添加 60% 1:1(质量比)赤泥 + 镁橄榄石的效果次之, 而 — 含量最低的是添加 60% 改性赤泥的试验. 由于赤泥中铁离子和钙离子在镁、铁、铝、钙 4 种离子含量(质量分数)中占到 94% 以上, 而镁橄榄石中主要是镁离子和铁离子, 其中镁离子含量高达 83.65%, 因此上述数据结果的原因可能是镁离子比其他 3 种金属离子更易于与磷酸根离子形成相应含磷结晶或沉淀. 此

表 5 猪粪堆肥批量试验中磷素的变化¹⁾

Table 5 Changes of P during batch experiments of swine manure composting

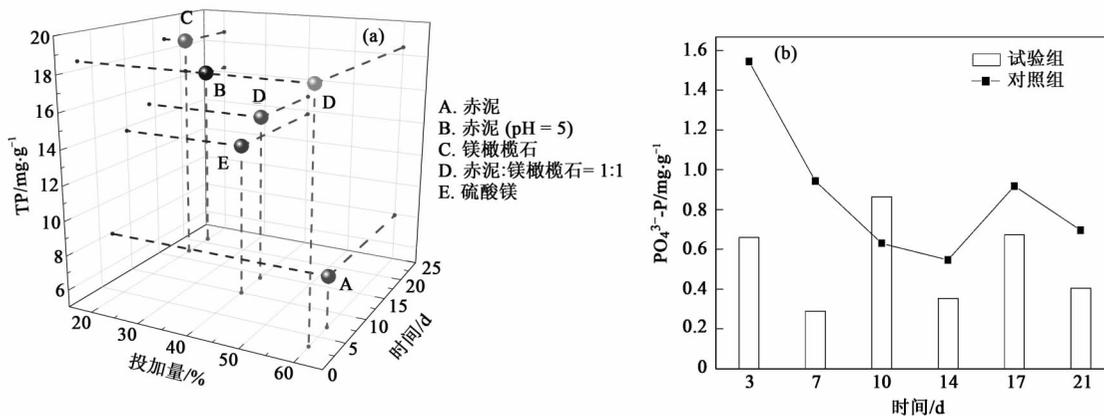
| 试验编号 | 混合水平均匀试验 | | | TP/mg·g ⁻¹ | | | | | | PO ₄ ³⁻ -P/mg·g ⁻¹ | | | | | |
|------|-----------|-----------|------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---|------|-------|------|------|-------|
| | 时间 t/d | 添加 剂 S | 投加量 c/% | 试验组 | | | 对照组 | | | 试验组 | | | 对照组 | | |
| | | | | 初始 | 结束 | 增量/% | 初始 | 结束 | 增量/% | 初始 | 结束 | 增量/% | 初始 | 结束 | 增量/% |
| 1 | 3 | D | 60 | 15.16 | 18.45 | 21.7 | 17.33 | 16.17 | -6.70 | 0.28 | 0.66 | 136.1 | 0.30 | 1.54 | 412.7 |
| 2 | 7 | A | 60 | 10.68 | 9.38 | -12.2 | 17.33 | 13.67 | -21.1 | 0.26 | 0.29 | 11.8 | 0.30 | 0.94 | 212.9 |
| 3 | 10 | E | 40 | 12.35 | 13.76 | 11.4 | 17.33 | 17.10 | -1.3 | 0.25 | 0.86 | 248.1 | 0.30 | 0.63 | 109.2 |
| 4 | 14 | D | 40 | 14.17 | 14.89 | 5.1 | 17.33 | 15.70 | -9.4 | 0.29 | 0.35 | 20.0 | 0.30 | 0.55 | 80.9 |
| 5 | 17 | C | 20 | 18.07 | 18.63 | 3.1 | 17.33 | 16.74 | -3.4 | 0.30 | 0.67 | 128.1 | 0.30 | 0.92 | 204.6 |
| 6 | 21 | B | 20 | 10.91 | 16.29 | 49.4 | 17.33 | 20.97 | 21.0 | 0.28 | 0.40 | 43.3 | 0.30 | 0.70 | 130.9 |

1) 表中数据为平行试验的平均值(n=2)

外,由6号试验中添加 pH 低于其他试验(pH=5.0)的金属盐添加剂[—]增量明显可以推断出,金属离子的浓度也是影响总磷浓度的主要因素之一。

由图4(b)可以看出,试验组中的正磷酸盐(PO₄³⁻-P)从第3 d 开始基本低于对照组,对照组中的正磷酸盐在 14 d 之前有明显的下降,随后又有所上升.表 5 显示,除 3 号试验外,可溶性正磷酸盐含

量都低于对照组,添加改性金属盐的试验中正磷酸盐占总磷的比例小于对照组,说明改性金属盐的添加有利于减少可溶性正磷酸盐在堆肥产品中的含量,提高了磷的有效性及利用率^[25],可减少因暴雨径流造成的磷素流失.所以,从磷营养元素的保存角度来看,添加改性金属盐的试验中磷素的含量与不添加金属盐的对照组相比得到了有效提高。

图 4 批量试验过程的 TP 和 PO₄³⁻-P 变化Fig. 4 Contents of TP and PO₄³⁻-P during batch experiments

3 结论

(1) 在猪粪堆肥过程中,添加猪粪初始[—]含量的 20% (摩尔分数) 改性镁橄榄石和添加初始总氮含量的 40% 硫酸镁,其 TKN 的保存效果好于其他试验组;与对照试验比较,添加 60% 赤泥的试验组不利于 TKN 的保存。

(2) 添加改性金属盐的试验组的固磷效果均优于对照试验组,且可溶性正磷酸盐所占[—]比例较低,其中效果最好的是添加 20%、pH=5.0 的赤泥 6 号试验,[—]含量增加了 49.36%。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2009 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2009.
- [2] Wei Y S, Fan Y B, Wang M J, *et al.* Composting and compost application in China [J]. *Resour Conserv Rec*, 2000, **30**(4): 277-300.
- [3] Fukumoto Y, Osada T, Hanajima D, *et al.* Patterns and quantities of NH₃, N₂O and CH₄ emissions during swine manure composting without forced aeration-effect of compost pile scale [J]. *Bioresour Technol*, 2003, **89**(2): 109-114.
- [4] Amon B, Kryvoruchko V, Amon T, *et al.* Methane, nitrous oxide and ammonia emissions during storage and after application of dairy cattle slurry and influence of slurry treatment [J]. *Agr*

- Ecosyst Environ, 2006, **112**(2-3):153-162.
- [5] Szanto G L, Hamelers H V M, Rulkens W H, *et al.* NH_3 , N_2O and CH_4 emissions during passively aerated composting of straw-rich pig manure [J]. *Bioresource Technol*, 2007, **98**(14):2659-2670.
- [6] Cooperband L R, Good L W. Biogenic phosphate minerals in manure: implications for phosphorus loss to surface waters [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(23):5075-5082.
- [7] Zhu N. Effect of low initial C/N ratio on aerobic composting of swine manure with rice straw [J]. *Bioresource Technol*, 2007, **98**(1):9-13.
- [8] Rasapoor M, Nasrabadi T, Kamali M, *et al.* The effects of aeration rate on generated compost quality, using aerated static pile method [J]. *Waste Manage*, 2009, **29**:570-573.
- [9] Tamura T, Osada T. Effect of moisture control in pile-type composting of dairy manure by adding wheat straw on greenhouse gas emission [J]. *International Congress Series*, 2006, **1293**:311-314.
- [10] 林小凤, 李国学, 任丽梅, 等. 氯化铁和过磷酸钙控制堆肥氮素损失的效果研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2008, **27**(4):1662-1666.
- [11] Fukumoto Y, Suzuki K, Osada T, *et al.* Reduction of nitrous oxide emission from pig manure composting by addition of nitrite-oxidizing bacteria [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(21):6787-6791.
- [12] Jeong Y K, Kim J S. A new method for conservation of nitrogen in aerobic composting processes [J]. *Bioresource Technol*, 2001, **79**(2):129-133.
- [13] Jeong Y K, Hwang S J. Optimum doses of Mg and P salts for precipitating ammonia into struvite crystals in aerobic composting [J]. *Bioresource Technol*, 2005, **96**(1):1-6.
- [14] 任丽梅, 贺琪, 李国学, 等. 氢氧化镁和磷酸固定剂控制堆肥氮素损失的研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(4):814-819.
- [15] 杨宇, 魏源送, 刘俊新. 镁盐添加对猪粪堆肥过程中氮、磷养分保留的影响 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(9):2672-2677.
- [16] 杨宇, 魏源送, 刘俊新. 不同通风方式对添加镁盐后猪粪堆肥过程中氮磷保存的影响 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(4):1238-1248.
- [17] Li Y, Liu C, Luan Z, *et al.* Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash [J]. *J Hazard Mater*, 2006, **137**(1):374-383.
- [18] Poulin E, Blais J F, Mercier G. Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, **92**(1-2):16-25.
- [19] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Anal Chem*, 1979, **51**(7):844-851.
- [20] Bueno P, Tapias R, Lopez F, *et al.* Optimizing composting parameters for nitrogen conservation in composting [J]. *Bioresource Technol*, 2008, **99**(11):5069-5077.
- [21] 常勤学, 魏源送, 刘俊新. 通风控制方式对动物粪便堆肥过程中氮、磷变化的影响 [J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(5):732-738.
- [22] 南京农业大学. 土壤农化分析[M]. (第二版). 南京: 南京农业大学出版社, 1985.
- [23] 任丽梅, 李国学, 沈玉君, 等. 鸟粪石结晶反应在猪粪和玉米秸秆堆肥中的应用 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(7):2165-2173.
- [24] Raut M P, Prince-William S P M, Bhattacharyya J K, *et al.* Microbial dynamics and enzyme activities during rapid composting of municipal solid waste-A compost maturity analysis perspective [J]. *Bioresource Technol*, 2008, **99**(14):6512-6519.
- [25] 向万胜, 黄敏, 李学垣. 土壤磷素的化学组分及其植物有效性 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2004, **10**(6):663-670.