

鸟粪石结晶反应在猪粪和玉米秸秆堆肥中的应用

任丽梅¹, 李国学^{1*}, 沈玉君¹, 李春萍², 郭瑞¹

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100194; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:控制堆肥化过程中的氨气排放是减少堆肥氮素损失的关键, 应用鸟粪石结晶原理, 以氢氧化镁 [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 和磷酸 (H_3PO_4) 作为固定剂, 按照摩尔比为 1:1, 摩尔数为初始氮的 15.4% 添加到猪粪和玉米秸秆的堆肥物料中, 通过 26 d 的密闭式底部强制通风静态堆肥. 结果发现, 添加固定剂的堆肥处理 B 中铵态氮含量显著提高, 堆肥结束时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量为 $10.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是未添加固定剂的处理 A 的 3 倍, 全氮含量为 $36.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比处理 A 提高 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 同时, 固定剂的添加促进了有机质的分解, 堆肥结束时处理 B 的有机碳降解率比处理 A 高 2%, 发芽率指数表明, 处理 B 的腐熟度 (96%) 高于处理 A (82%). 扫描电镜 (scanning electron microscopy, SEM) 及 X 射线能谱 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 分析证实了堆肥产品中有 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的存在. 说明通过添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 H_3PO_4 , 可以改变堆肥的理化性质, 促进堆肥的降解和腐熟, 并通过鸟粪石结晶反应将堆肥中的铵态氮固定下来, 有效提高了堆肥的营养价值.

关键词: 鸟粪石; 堆肥; 固定剂; 理化性质; 腐熟度

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-2165-09

Application of Struvite Crystallization on Co-composting of Swine Manure and Cornstalk

REN Li-mei¹, LI Guo-xue¹, SHEN Yu-jun¹, LI Chun-ping², GUO Rui¹

(1. College of Resource and Environmental Science, China Agricultural University, Beijing 100194, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Aimed at controlling the nitrogen loss caused by the ammonia gas emission during composting, the mixtures of magnesium hydroxide [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] and phosphoric acid (H_3PO_4) were added into composting materials of swine manure and cornstalk. After 26 d composting, ammoniacal nitrogen and total nitrogen were improved obviously, which were $10.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $36.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively in amended treatment (B), while they were $7.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $26.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ in un-amended trial. By analysis of the total organic carbon, it suggested that amendments accelerated the degradation of organic matter, germination index test showed the maturity of trial B (96%) was better than trial A (82%) in final compost. The scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis confirmed the existence of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). These results indicated that $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and H_3PO_4 could accelerate the degradation of organic matter, and reduce the ammonia emission by struvite crystallization reaction.

Key words: struvite; composting; amendments; chemical and physical parameters; maturity

近年来, 堆肥过程中以氨气为主的臭气排放所造成的堆肥品质下降和堆肥厂环境问题一直是学者们关注的热点^[1~12], 影响堆肥氮素损失和臭气排放的因素包括温度、湿度、pH、通风率、碳氮比 (C/N)、物料尺寸和营养成分, 其中, 低 C/N 是引起氮素损失的一个重要原因^[1~5], 有学者通过添加富碳材料如秸秆等来提高物料的 C/N 以达到减少氨气挥发的目的^[1,3]. 在中国, 部分地区由于规模化畜禽养殖生产大量粪便, 而秸秆产生量少、收集、储存和粉碎不便及成本较高, 造成了堆肥过程中粪使用量大, 秸秆用量小的现象; 此外, 生产中为了满足粪便处理量的实际需求^[5], 导致低 C/N 堆肥, 氮素损失问题非常严重. 国内外在控制堆肥氨气排放方面已有很多研究, 采用的方法大致可以归纳为物理的、化学的和生物的方法. 如通过天然物理吸附剂泥炭、沸石和玄武

岩来降低粪便好氧堆肥过程中的氨排放^[6], Kithome 等^[7]用 38% 的沸石和 33% 椰子壳纤维放在堆肥表面, 氨气损失分别降低了 44% 和 49%. Witter 等^[8]在鸡粪好氧降解过程中通过添加 MgCl_2 、 CaCl_2 和 MgSO_4 等 Ca、Mg 盐显著地降低了氨挥发; Hu 等^[9]用亚磷酸二氢钾、锯末、亚磷酸二氢钾和锯末的混合物作为好氧堆肥过程的氮素吸附剂, 结果氮损失率从空白的 38% 分别降到 13%、15% 和 21%. 胡佩^[10]将细黄链霉菌与培养物按 1:20 的比例添加到新鲜鸡粪中, 测定发现, 细黄链霉菌对鸡粪有良好的除 NH_3

收稿日期: 2008-08-14; 修订日期: 2008-12-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30571084); 国家科技支撑计划项目 (2006BAD10B05, 2007BAD89B00, 2007BAD89BP7)

作者简介: 任丽梅 (1978~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物处理与资源化利用, E-mail: aomei386@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: ligx@cau.edu.cn

效果,而且能使堆肥的全氮含量比未处理的鸡粪提高 45.5% .Kuroda 等^[11]在猪粪堆肥中添加由粪便堆肥中分离出的高温细菌 TAT105 菌株,可使堆肥氮损失减少 40% .这些方法虽然在一定程度上控制了堆肥的臭气排放和氮素损失问题,但未能从根本上解决问题,或成本过高,或添加剂影响堆肥品质,效果不甚理想.因此,探讨综合环境、经济及生物效益的方法非常必要.

研究表明,当污水中有大量的 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 存在且离子浓度积大于溶度积常数 K_{sp} 而处于过饱和状态时,会自发沉淀生成鸟粪石,鸟粪石是一种优质缓释肥,因而成为污水处理厂普遍应用的一种方法^[13~15],有学者将其应用到垃圾渗滤液和人粪尿中的 N、P 回收^[16,17].韩国学者将鸟粪石结晶原理应用到堆肥中来控制氮素损失^[18],通过添加 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 盐将堆肥中的 NH_4^+ 以鸟粪石的形式固定下来.由于鸟粪石结晶原理可以达到去除污染和回收资源的双重目的,是一种很有应用前景的方法.然而, Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 盐不合理的添加可能会增加堆肥总盐度,抑制堆肥过程中微生物的活性^[19].此外,堆肥系统不同于污水,在堆肥中,微生物活性、温度、pH 值、水分含量及其离子活性等皆为动态变化因子,从而使得鸟粪石结晶体在堆肥中的形成过程较污水更为复杂.因此,在堆肥中应用鸟粪石结晶反应有待于深入研究.

本研究针对低 C/N 堆肥氮素损失严重问题,拟利用鸟粪石结晶原理达到固氮目的,以氢氧化镁和磷酸作为原位固定剂,一方面为避免高盐度问题,另一方面,氢氧化镁和磷酸在提供 Mg 源和 P 源的同时有助于 pH 值的调解.笔者通过模拟试验表明,氢氧化镁和磷酸固定剂对氨气有很好的固定作用^[20].利用该固定剂能否形成鸟粪石结晶体,其形成机制如何,对堆肥过程及品质有何影响等问题需要做进一步的探讨,根据 $Mg^{2+} + PO_4^{3-} + NH_4^+ + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 反应,本研究以 $Mg(OH)_2 : H_3PO_4 = 1:1$ (摩尔比),以 3.8%(干重,质量分数)的添加量作为堆肥氮素损失的吸收剂,通过测量堆肥各项理化指标来研究该固定剂对堆肥的影响.

1 材料与方法

1.1 试验材料

本试验以新鲜猪粪和玉米秸秆为堆肥材料,猪粪取自北京市海淀区苏家坨养猪场,秸秆取自中国

农业大学试验田,经粉碎切割为 1 cm 左右,原料基本性状见表 1.以分析纯 $Mg(OH)_2$ 和 H_3PO_4 为调理剂,添加到物料中进行堆制,以不添加固定剂的堆肥作为对比.

表 1 堆肥原料参数特性

Table 1 Properties of pig manure and cornstalk used in compost						
原料	全碳/%	全氮/%	C/N	含水率/%	pH	电导率/ $mS \cdot cm^{-1}$
猪粪	37.0	19.3	19	72	8.5	3.78
秸秆	43.0	11.1	39	23	7.7	2.15

1.2 堆制方法

以猪粪和粉碎为 1 cm 长的玉米秸秆为堆肥化物料,用尿素(纯碳、氮源)调节物料 C/N 到 15,以期与生产中的低 C/N 堆肥相符,用 $Mg(OH)_2$ 和 H_3PO_4 化学分析纯作为实验添加剂.先将尿素完全溶解在水溶液中,然后均匀洒在猪粪和玉米秸秆物料表面,进行多次翻拌,与物料充分混合;将称好的氢氧化镁用水制成悬浊液,然后将磷酸缓缓倒入氢氧化镁悬浊液中,待充分反应后添加到猪粪和玉米秸秆混合物料中,再进行充分翻拌,混合物料的最终含水率控制在 65%,物料配比和固定剂添加量如表 2 所示.在 60 L 的密闭堆肥化装置中进行高温好氧堆肥,采用机械强制连续通风,通风量控制在 $0.084 m^3/(min \cdot m^3)$ 左右,堆制 26 d,发酵罐结构见图 1.堆制期间,分别在 0、3、6、10、15、20、26 d 取样,测定 pH、电导率(EC)、总有机碳(TOC)、总氮(TN)、铵态氮($NH_4^+ -N$)、硝态氮($NO_3^- -N$)、总磷(TP)、速效磷(AP)、发芽率指数(gemination index, GI),研究堆肥化过程中的氮素损失控制效果及固定剂对堆肥理化性质和腐熟度的影响.根据堆体温度变化,分别在第 6 d 和第 21 d 进行翻堆,根据样品湿度含量补充损失水分.

表 2 堆肥原料及固定剂质量分数(干基)/%

Table 2 Dry weight proportion of composting materials and the dosage of adsorbents/%					
处理号	猪粪	秸秆	尿素	固定剂	固定剂占初始氮的比例
A	55.0	42.7	2.3	0.0	0
B	51.0	39.6	2.1	3.8	15.4

1.3 分析方法

堆肥温度,通过连接电脑的温度传感器直接读取;含水率,105℃下烘干至恒重;pH 值、EC,用水浸提鲜样,固液比为 1:10,用 S-3C 型 pH 计测定滤液 pH 值,用 DDS-12A 数字电导仪测定 EC;GI 的测定是取上述浸提液 8 mL 于垫有滤纸的培养皿中,取 10

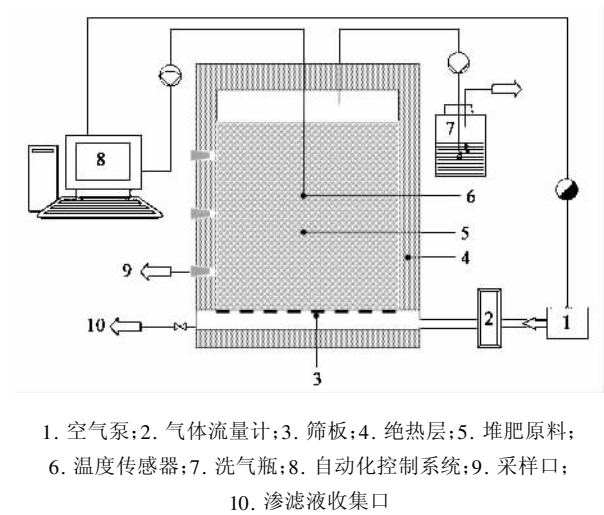


图 1 强制通风静态堆肥发酵罐示意

Fig.1 Diagram of aerated static compost fermentor

粒种子,然后放置在 $(20 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 的培养箱中培养,96 h 测定发芽率; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的测定,用 1 mol/L 的 KCl 溶液浸提,固液比为 1:20,滤液上流动分析仪测定;TOC 的测定采用重铬酸钾容量法-磷酸浴外加热法测定.TN 的测定采用硫酸-高氯酸联合红外消煮后通过凯氏定氮法测定;有机氮含量为 TN 与无机氮的差值;TP 含量采用高氯酸-硫酸溶液-钼抗比色法;AP 采用柠檬酸浸提-钼钼黄比色法;晶体分析采用 LEO1450VP 型 SEM-EDS 仪器分析,统计分析采用 SPSS 13.0 for Windows 软件完成.

2 结果与分析

2.1 温度

由于试验在密闭堆肥化装置中进行,C/N、通气和水分等条件一致,故添加固定剂和未添加固定剂的处理在整个堆制期间的温度变化非常相近,如图 2 所示,堆肥初期,堆料中易分解的有机质在微生物的作用下迅速分解,产生大量的热量导致堆制第 2 d 堆肥的温度就已达到 60°C .此后,随着堆温与室温温差增大,加上供气充足,水分蒸发较快,带走大量热量,导致 3 d 以后堆肥温度迅速下降,在第 6 d 时进行第 1 次翻堆,翻堆之后,物料均匀,微生物活性再次上升,堆体温度又迅速上升到高温,并进入了一个较长时间的高温动态平衡阶段,堆制期间的高温期($> 50^{\circ}\text{C}$)超过了 13 d,符合粪便无害化卫生标准^[21],19 d 后,堆体温度下降($< 50^{\circ}\text{C}$),在第 21 d 进行第 2 次翻堆,此后堆肥温度自然降低,并没有出现增温现象,到第 26 d 堆肥发酵基本结束,达到腐熟、稳定期.

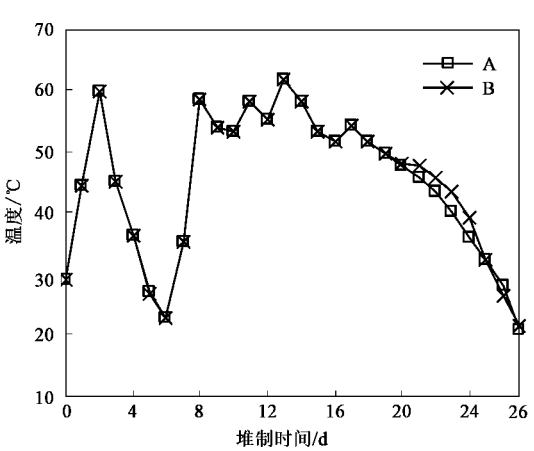


图 2 不同处理温度曲线变化

Fig.2 Temperature profiles of two trials

2.2 pH

pH 值变化与温度变化走势一致,从图 3 可以看出,在发酵前期(0~3 d)随着温度的上升有机氮发生强烈的矿化作用,2 个处理的物料 pH 随之迅速上升,而后(3~6 d)由于温度的降低而回落,随后(6~10 d),随着温度的再次上升,发酵物料的 pH 值达到最高值,之后(10~26 d),随着堆肥的腐熟,由于 NH_3 挥发速率降低以及硝化菌的硝化作用产生的 H^+ ^[1] 和有机物分解产生的有机酸^[22],各处理的 pH 值逐渐降低.比较 2 个处理,可以看出添加固定剂后 pH 值高于未添加固定剂的处理,最高值超过了 8,这可能是因为添加固定剂后将更多的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 固定下来,从而提高了堆肥物料的 pH 值.

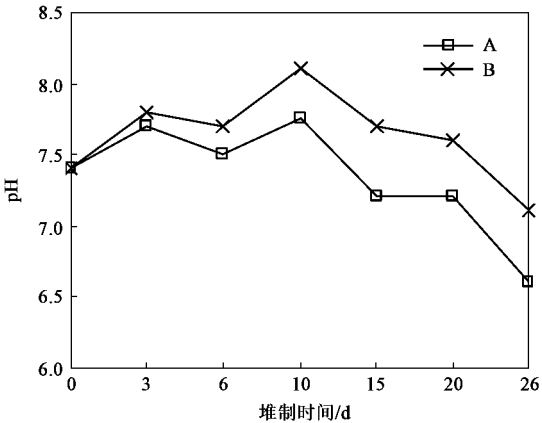


图 3 堆肥过程中 pH 的变化

Fig.3 Dynamic changes of pH during the composting

2.3 EC

由图 4 可以看出,2 个处理的 EC 值的变化趋势基本是一致的.随着堆肥的进行,EC 值在前 10 d 基

本呈现较高值,这是因为在堆肥初始阶段,微生物代谢旺盛,活动加剧,堆肥物料剧烈分解产生大量小分子物质,其中小分子有机酸和各种离子(NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 H^+ 等)上升较快.随后由于二氧化碳、氨气的挥发,以及胡敏酸物质含量的升高和阳离子交换量的升高,EC 值下降.总体上看,处理 B 的 EC 值均低于处理 A,这可能由于 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 离子通过鸟粪石结晶反应沉淀下来有关.堆肥结束时,2 个处理的 EC 都小于 $3\,000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,在作物生长安全范围之内,可以排除对作物的毒害作用,不影响堆肥的品质.

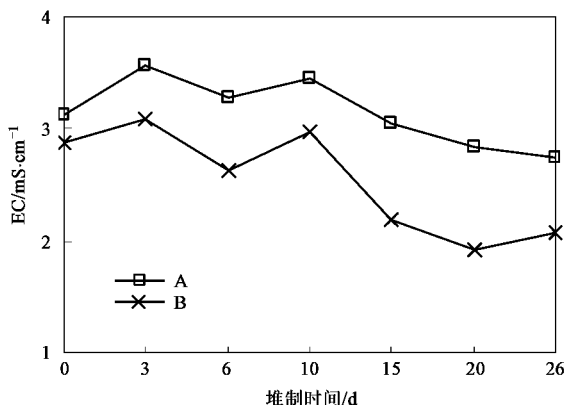


图 4 堆肥过程中电导率的变化

Fig.4 Dynamic changes of electrical conductivity during the composting

2.4 有机碳降解

从图 5 可以看出,处理 A 和 B 的有机质含量随着堆制时间的推移均呈下降趋势,0~3 d,随着温度的升高,有机物的降解较剧烈,有机碳含量呈现较大的下降幅度,但 2 个处理之间几乎没有差异,3 d 之后处理 B 的有机质降解程度逐步大于处理 A,说明固定剂的添加不会降低微生物活性而影响有机物的降解,相反,有益于有机物的降解,但是差异不显著 ($F=0.07$, $p>0.05$). 处理 B 与处理 A 有机碳含量从堆置时的 $397.5\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 分别下降到腐熟后的 $298.6\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $306.1\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,降解率分别为 24.9% 和 22.9%. 表明添加固定剂可以在一定程度上促进有机物的降解.

2.5 N 素营养变化

从图 6(a)可以看出,总体上,添加固定剂的处理 B 的总氮含量呈上升趋势,在整个堆制期间都高于未直接添加固定剂的处理 A,10 d 以后这种差异逐渐增大,0~3 d 未添加固定剂的处理 A 的 TN 含量下降,这可能是由于在堆肥前期,有机物分解剧

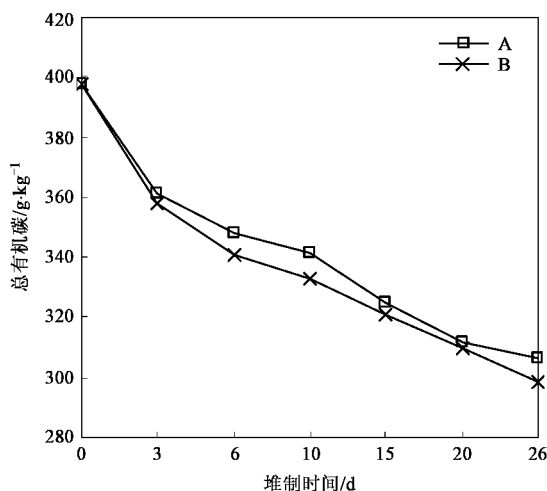


图 5 堆肥过程中有机碳的降解

Fig.5 Degradation of organic carbon during composting

烈,导致氨气大量挥发,而处理 B 的 TN 含量与初始 TN 含量相近,并没有降低可能是固定剂抑制了氨气的挥发.到堆肥结束时,处理 A 的全氮含量略有提高,从初始的 $25.6\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 上升为 $25.8\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,这可能是由于有机物干重损失引起的浓缩效应,而处理 B 则上升至 $36.9\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明该固定剂具有减轻堆肥臭味、控制氮素损失的功效.

铵态氮的变化是堆肥过程中氮素变化特别是氨挥发的重要参数指标.从图 6(b)可以看出,在堆肥初期 0~3 d,由于有机物的剧烈降解,2 个处理的铵态氮含量都呈较高增加趋势,而后,由于温度和 pH 值的下降,堆体分解速度下降, NH_4^+ -N 含量也下降,随后,随着温度和 pH 值的再次上升,即从第 6~10 d,是氨气生成的关键时期,处理 A 的 NH_4^+ -N 由于氨气的挥发而逐渐下降,而添加固定剂的处理 NH_4^+ -N 呈现较高的上升趋势,说明固定剂通过化学沉淀反应把 NH_4^+ -N 固定下来.堆肥结束时,处理 A 和 B 的 NH_4^+ -N 含量分别为 $3.0\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $10.7\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,单因子方差分析结果表明,处理间差异极显著 ($F=20.45$, $p<0.01$).

处理 B 的 NO_x^- -N 在堆制期间都小于 $0.15\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ [图 6(c)],且上下波动幅度较小,这可能与高温及高浓度 NH_4^+ -N 条件下硝化细菌的生长活动受到强烈抑制有关^[23]. 而处理 A 的变化幅度较大,呈现先升高后降低再升高的变化趋势,在堆肥结束时, NO_x^- -N 含量升高到一个最大值 $0.3\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,这主要是由于后期,大量氨气已经挥发,促进了硝化细菌的快速生长和繁殖,有利于硝化作用的进行.从在整体

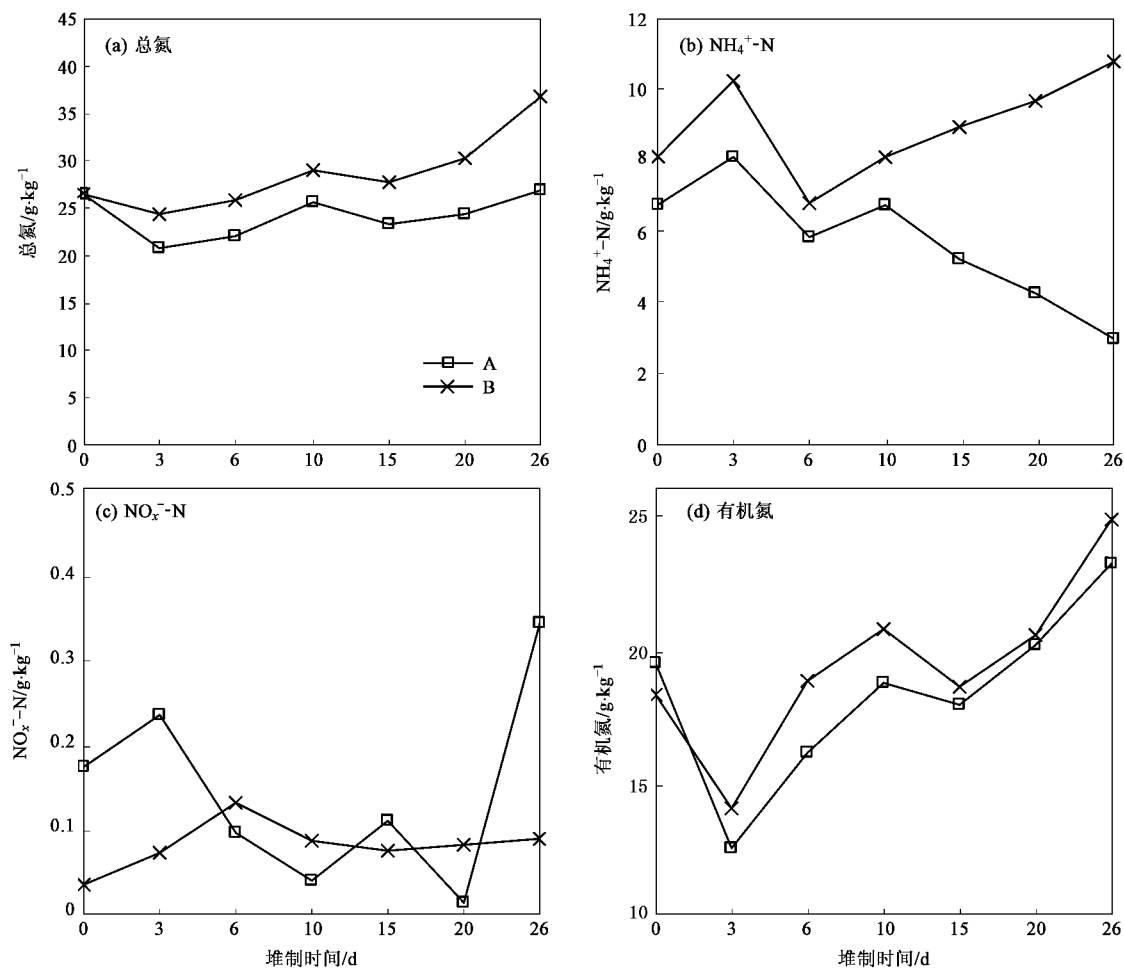


图 6 堆肥过程中不同形态氮素的变化

Fig.6 Dynamic changes of nitrogen during the composting

来看,2 个处理的 NO_3^--N 含量都很低,硝化作用很弱.

由图 6(d)可以看出,2 个处理的有机氮含量均为先降后升,主要是因为堆肥开始阶段含氮有机物在微生物的作用下被分解为无机养分主要是氨气;后期,随着发酵进程,无机氮逐渐转化为有机氮.堆肥后期,添加固定剂的处理 B 比处理 A 的有机氮含量高,主要是因为添加固定剂可固定更多的铵态氮,从而转化为有机态氮的作用较大.从该结果也可以看出,腐熟堆肥产品氮素组成中,主要以有机氮为主.

2.6 磷素营养变化

2 个处理在整个堆肥发酵过程中全磷含量都呈上升趋势[图 7(a)],处理 A 和 B 初始的全磷含量为 $11.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $17.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,到堆肥结束时,全磷含量分别上升为 $16.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $25.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,这是由于磷在整个发酵过程中在总量上几乎没有损失,随着发

酵进程,有机质降解变成 CO_2 和水分挥发,磷被“浓缩”.因此,处理 A 含量的提高主要归因于“浓缩效应”.而处理 B 则不仅由于浓缩效应,而且还归因于磷酸的添加,所以在整个堆制过程中,全磷含量都远高于处理 A.

从速效磷的变化也可以看出[图 7(b)],处理 A 和处理 B 的速效磷含量在堆肥发酵腐熟过程呈上升的趋势,由于处理 B 中添加了无机磷,其速效磷含量为 $8.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,高于处理 A 的 $7.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

2.7 腐熟度评价

2.7.1 C/N

C/N 是堆肥过程中的一个主要参数,在堆肥过程中,碳源被消耗,转化成二氧化碳和腐殖质物质,而氮则以氨气的形式散失,或变为硝酸盐和亚硝酸盐、或是被生物体同化吸收,因此,2 个堆肥处理的 C/N 随着堆肥的进行而呈现出下降趋势(如图 8).处理 A 的 C/N 在第 3 d 呈现上升趋势则是由于氨气挥

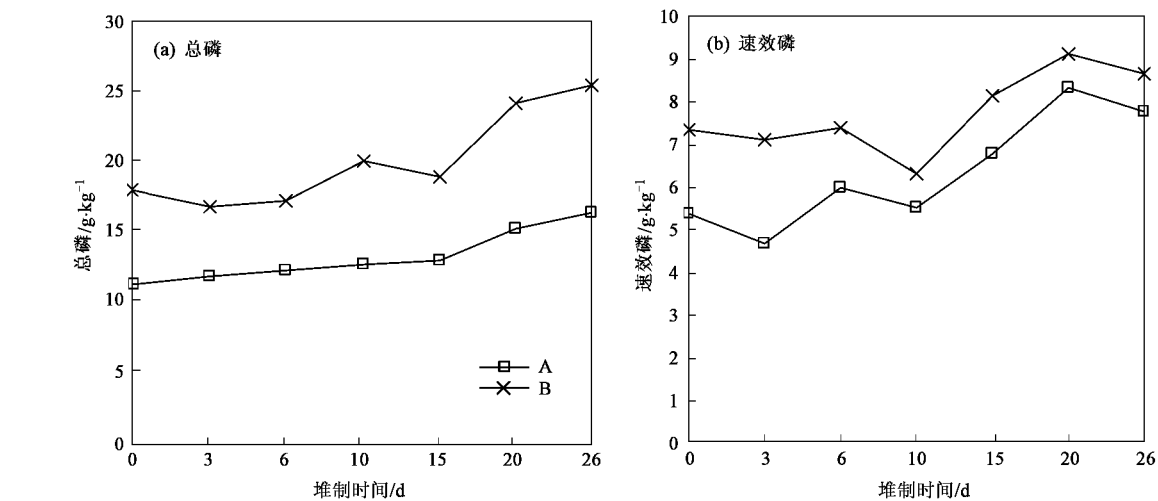


图 7 堆肥过程中磷元素的变化
Fig.7 Dynamic changes of phosphorus during the composting

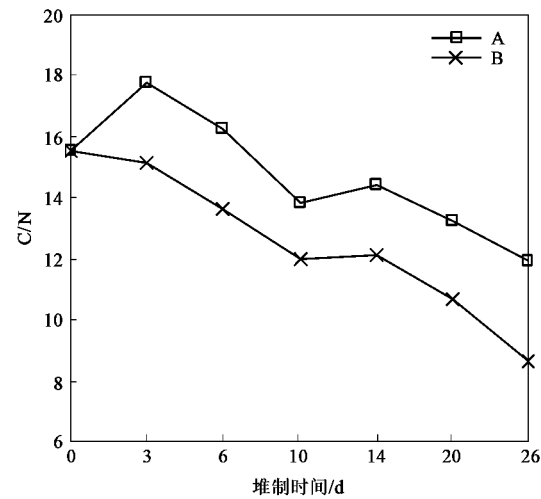


图 8 堆肥过程中 C/N 的变化
Fig.8 Dynamic changes of C:N ratio during the composting

50%,而当堆肥结束时,2个处理的发芽率都上升到80%以上.且添加固定剂的处理B的GI在整个堆制期间都高于处理A,到堆肥结束时,处理B的GI(96%)高于处理A(82%),这与C/N表现出的结果相似.说明在本实验条件下,固定剂的添加不仅可以起到氮素固定的作用,而且有益于堆肥的腐熟.

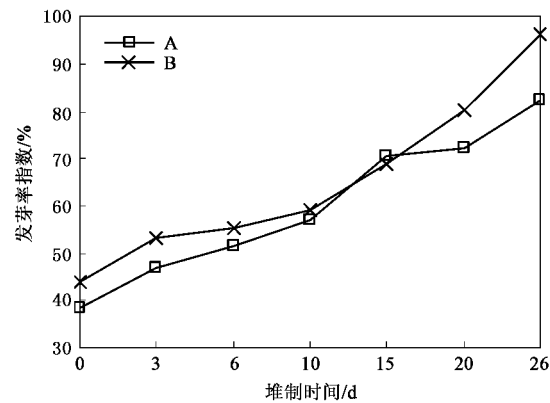


图 9 堆肥过程中发芽率指数的变化
Fig.9 Dynamic changes of germination index during the composting

发强烈所致.总体上,处理B下降幅度要大于处理A,这是因为处理B不仅有有机质分解剧烈,而且氮素损失较少;而A的氮素损失严重.堆肥结束时,2个处理的C/N分别降到了11.4、8.1.C/N是评价腐熟度最常用的参数,但由于本试验初始C/N较低($C/N = 15$),不适宜以C/N作为评价腐熟的唯一指标.

2.7.2 发芽率指数变化

堆肥的GI反映了堆肥对作物的毒害作用,如果 $GI > 50\%$,则可认为基本无毒性,当GI达到80%~85%时,这种堆肥就可以认为对植物没有毒性^[24].图9为各处理不同阶段样品浸提液的发芽率.可以看出,堆肥对降低农业废弃物的毒害性有明显作用,在堆肥开始的时候,处理A和B的发芽率都小于

2.8 堆肥产品中鸟粪石结晶体的检验及机制分析

为了验证该固定剂的氮素固定机制,本研究采用SEM-EDS分析法检验堆体中是否有鸟粪石结晶体的存在,电镜扫描(SEM)结果如图10所示,图10(a)为纯鸟粪石晶体的电镜扫描形态,作为比较标准;图10(b)为添加固定剂的堆肥中晶体的形态,进一步的X射线能谱分析(EDS)结果表明,堆肥中的晶体成分为N 6.82%,Mg 9.82%,P 13.47%,这个结果与磷酸铵镁的理论成分值(N 5.7%,Mg 9.9%,P

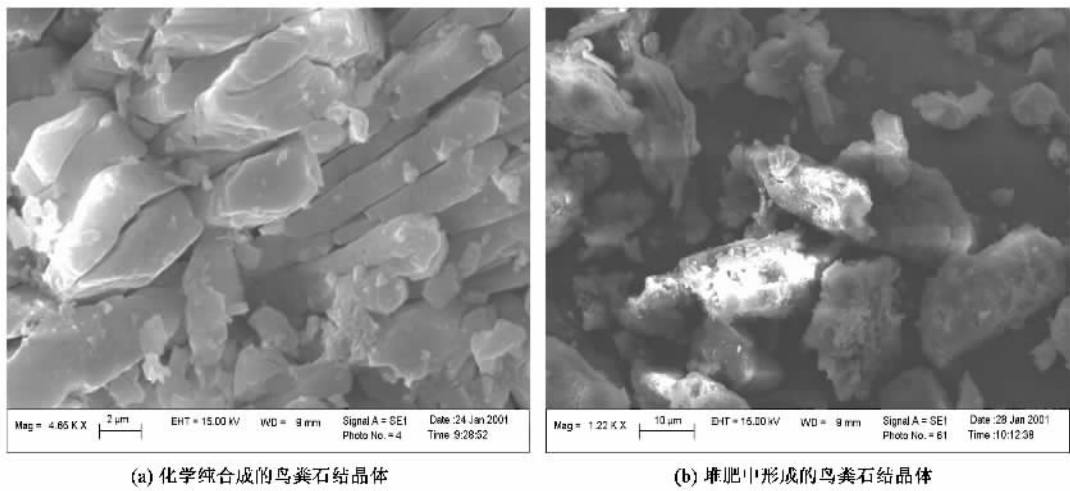


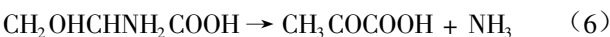
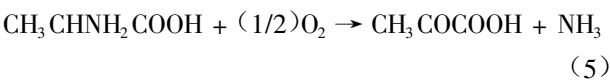
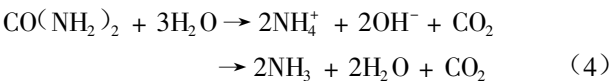
图 10 堆肥中鸟粪石结晶体的电镜扫描形态
Fig.10 SEM micrograph of the MAP precipitates

12.6%)非常相近^[25,26],说明添加固定剂的处理 B 的堆肥产品中有(MgNH₄PO₄·6H₂O)的存在.

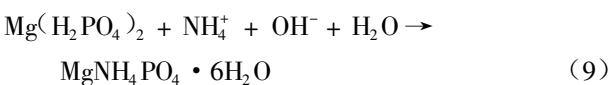
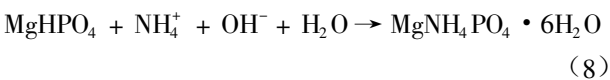
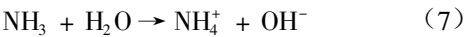
本实验所采用的固定剂是将等摩尔数的磷酸缓缓加入氢氧化镁悬浊液后所生成的乳状液,该乳状液应为 Mg(H₂PO₄)₂、MgHPO₄ 和 Mg₃(PO₄)₂ 的混合物^[27].根据相关研究,磷酸和氢氧化镁在酸性和中性时,主要发生反应(1),在中性和碱性时,主要发生反应(2),在强碱性时,发生反应(3),经测定,本试验在制备混合固定剂过程中 pH 的变化范围为(9~5),可以判断,固定剂的反应以(1)和(2)为主,相应地,混合物以 MgHPO₄ 为主,Mg(H₂PO₄)₂ 次之,同时可能还含有少量 Mg₃(PO₄)₂.



随着堆肥温度的升高,堆肥原料中的含氮化合物在氨化细菌的作用下通过氨化作用分解出氨气,发生了如(4)~(6)所示的反应:



释放的氨气溶于水后分解出 NH₄⁺ 离子[式(7)],NH₄⁺ 与固定剂发生反应(8),由于堆肥过程中该处理的 pH 变化范围在 7.1~8.1 之间,偏碱性,从而有利于反应(9)的进行:



综合分析,堆肥过程中能够形成以 MgNH₄PO₄·6H₂O 为主的混合晶体.

3 讨论

3.1 固定剂对堆肥理化参数的影响

从试验结果可以看出,固定剂的添加不会造成升温抑制.尽管添加固定剂的处理 pH 值略高于未添加处理,但保持在适宜微生物生长的 pH 值范围(6.5~8.5).电导率反映了堆肥浸提液中的离子总浓度,即可溶性盐的含量^[26],在一定浓度范围内,溶液的含盐量与 EC 呈正相关,堆肥中的可溶性盐是对作物产生毒害作用的重要因素之一,主要是由有机酸盐类和无机盐等组成.但本试验结果表明,氢氧化镁和磷酸混合固定剂的添加有降低堆肥 EC 的作用,这是由于固定剂与氨气的结晶反应将 Mg²⁺、NH₄⁺ 和 PO₄³⁻ 离子沉淀下来,降低了堆肥的 EC,因此,与直接添加磷、镁盐相比^[18,19],该固定剂不会引起高盐度的负面效应.

3.2 固定剂对堆肥品质的影响

由于氨气挥发造成的堆肥品质下降问题是近年来学者们研究的热点,减少氮素损失正是本试验的研究目的,从对 N 素营养的分析可以看出,添加固定剂对提高堆肥中铵态氮的含量效果显著,堆肥结束时,添加固定剂处理 B 的 NH₄⁺-N 含量为 10.7

$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这要明显高于常规堆肥 $2 \sim 6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的铵态氮含量^[27,28]. 由于铵态氮被固定下来, 使得堆肥产品全氮含量($36.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)比对照提高 $11 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 说明固定剂的添加有效降低了氮素损失, 在此基础上, 有必要进行不同固定剂添加量的效果对比研究, 从而筛选出更适宜的添加方案.

从对磷素营养的分析来看, 固定剂的添加有效提高了堆肥的磷素营养. 处理 B 的全磷含量为 $25.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 约为处理 A 的 1.5 倍, 速效磷含量比处理 A 高 $0.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 据相关研究^[30], 在堆肥过程中加入适量的无机磷肥, 不仅可以加强微生物的磷素营养, 促进堆肥腐熟, 而且可以减少氮的损失. 堆肥过程中加入的无机磷肥, 有相当部分会转变为有机磷的形态, 而堆肥过程中形成的有机磷与无机磷相比行动性更强, 更容易被植物吸收. 因此, 堆肥过程中无机磷转变为有机磷, 可起到提高磷的有效性 & 磷利用率的作用.

3.3 固定剂对堆肥腐熟度的影响

由于固定剂添加改善了堆肥的理化性质, 有益于微生物的活性, 因而促进了有机物的降解. 同时, 固定剂对铵态氮的固定作用降低了氮素的损失, 提高了堆肥全氮含量, 因此到堆肥结束时, 处理 B 的 C/N 下降到 8.1, 低于处理 A 的 11.4. 研究认为, C/N < 20 可以认为腐熟, 但这仅适用于初始 C/N 在 25 ~ 30 之间的情况, 堆肥原料的 C/N 较低时不适用^[31], 学者 Bernal 则认为, C/N < 12 达到腐熟^[32]. 鉴于本试验初始 C/N 较低, 故不适于作为判断腐熟度的唯一指标. 目前发芽率指数(GI)是公认的最敏感、可靠、有效和最能反映堆肥产品植物毒性、判断堆肥无害化和腐熟度的参数, 本试验 GI 结果表明, 添加固定剂处理的腐熟程度要高于未添加固定剂的处理, 这也进一步说明了固定剂对有机物降解和堆肥腐熟的促进作用.

3.4 鸟粪石对堆肥市场潜力的影响

固定剂的添加丰富了堆肥的营养成分, 使得堆肥中同时含有 N、P 和 Mg 等多种营养成分, 固定剂通过结晶反应将铵态氮以磷酸铵镁(鸟粪石)的形式固定下来. 众多研究表明, 磷酸铵镁是一种优质的高效缓释肥^[13], 堆肥中存在的大量有机酸具有活化磷的作用^[30]. 因此, 从营养价值角度分析, 含有磷酸铵镁成分的堆肥具有良好的市场前景. SEM-EDS 分析证明了鸟粪石结晶体的存在, 但其具体含量以及在堆肥过程中结晶体的主要形成阶段, 每单位的固定剂可以生成多少磷酸铵镁, 晶体中是否还存在其他

物质, 各自的比例如何等问题还需要作进一步研究. 只有明确这些机制, 才能将鸟粪石结晶原理更好地应用于堆肥中. 此外, 生产中考考虑到成本, 可以选择经济的投加方式, 使产出投入比最大化.

4 结论

(1) 该固定剂按照摩尔比 1:1, 摩尔数为初始氮的 15.4% 添加到猪粪和玉米秸秆堆肥物料后, 对微生物活性没有抑制作用, 可有效降低物料的 EC 值, 对植物不会造成毒害作用.

(2) 该固定剂的添加可以有效抑制氨气的挥发, 显著提高了堆肥产品的铵态氮含量($10.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)和全氮含量($36.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 同时增加了堆肥中的磷素营养.

(3) 使用固定剂有益于有机物的降解, 能够促进堆肥的腐熟, 堆肥产品腐熟度可达 96%, 要好于对照 82%.

(4) SEM-EDS 分析结果表明, 添加固定剂的堆肥中存在鸟粪石结晶体($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 是扩大堆肥市场的有利因素.

参考文献:

- [1] Ekliand Y, Kirchmann H. Composting and storage of organic household waste with different litter amendments. II: nitrogen turnover and losses [J]. *Bioresource Technology*, 2000, **74**: 125-133.
- [2] Buckner S C, Michel F C Jr. Controlling odors during grass composting [J]. *BioCycle*, 2002, **43**(9): 42-47.
- [3] Raviv M, Medina S, Karasnovsky A, *et al.* Conserving nitrogen during composting [J]. *BioCycle*, 2002, **43**(9): 48-51.
- [4] Huang G F, Wong J W C, Wu Q T, *et al.* Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust [J]. *Waste Management*, 2004, **24**: 805-813.
- [5] Zhu N W. Effect of low initial C/N ratio on aerobic composting of swine manure with rice straw [J]. *Bioresource Technology*, 2007, **98**: 9-13.
- [6] Witter E, Kirchmann H. Peat, zeolite, and basalt as adsorbent of ammoniacal nitrogen during manure decomposition [J]. *Plant and Soil*, 1989, **115**: 53-58.
- [7] Kithome M, Paul J W, Bomke A A. Reducing nitrogen losses during simulated composting of poultry manure using adsorbents or chemical amendments [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1999, **28**: 194-201.
- [8] Witter E, Kirchmann H. Effects of addition of calcium and magnesium salts on ammonia volatilization during manure decomposition [J]. *Plant and Soil*, 1989, **115**: 53.
- [9] Hu T J, Zeng G M, Huang D L, *et al.* Use of potassium dihydrogen phosphate and sawdust as adsorbents of ammoniacal nitrogen in aerobic composting process [J]. *Hazardous Materials*, 2006, **141**: 736-744.

[10] 胡佩. 家畜粪便的微生物除臭法[J]. 土壤肥料, 1996, (4): 45-46.

[11] Kuroda K, Hanajima D, Fukumoto Y, *et al.* Isolation of thermophilic ammonium tolerant bacterium and its application to reduce ammonia emission during composting of animal wastes [J]. *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, 2004, **68**(2): 286-290.

[12] 李国学, 李玉春, 李彦富. 固体废弃物堆肥化及堆肥添加剂研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2003, **22** (2):252-256.

[13] Luz E B, Yoav B S. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003) [J]. *Water Research*,2004, **38**(19):4222-4246.

[14] Suzuki K, Tanaka Y, Kuroda K. Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization [J]. *Bioresource Technology*, 2005, **96**(14):1544-1550.

[15] 王绍贵, 张兵, 汪慧贞. 以鸟粪石的形式在污水处理厂回收磷的研究[J]. 环境工程, 2005, **23**(3):78-81.

[16] Li X Z, Zhao Q L. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer [J]. *Ecological Engineering*, 2003, **20**(2):171-181.

[17] Ganrot Z, Dave G, Nilsson E. Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon [J]. *Bioresource Technology*, 2007, **98**(16): 3112-3121.

[18] Jeong Y K, Kim J S. A new method for conservation of nitrogen in aerobic composting processes [J]. *Bioresource Technology*, 2001, **79** (2):129-133.

[19] Jeong Y K, Hwang S J. Optimum doses of Mg and P salts for precipitating ammonia into struvite crystals in aerobic composting [J]. *Bioresource Technology*, 2005, **96**(1):1-6.

[20] 任丽梅, 贺琪, 李国学, 等. 氢氧化镁和磷酸混合添加剂在模拟堆肥中的保氮效果研究及其经济效益分析[J]. 农业工程学报, 2008, **24**(4): 225-228.

[21] GB 7959-87, 粪便无害化卫生标准[S].

[22] Mathur S P. Composting processes. In: Martin A M, Ed. *Bioconversion of Waste Materials to Industrial Products* [M]. New York: Elsevier, 1991. 147-186.

[23] 金志刚, 屈计宁. 硝化细菌富集技术分析及其方法研究[J]. 上海环境科学, 1998, **17**(8): 16-19.

[24] Tiquia S M, Tam N F Y. Elimination of phytotoxicity during co-composting of spent pig-manure sawdust litter and pig sludge [J]. *Bioresource Technology*, 1998, **65**:43-49.

[25] Anonymous. Phosphate removal and recovery from wastewaters [J]. *Phosphorus and Potassium*, 1998, **213**: 30-39.

[26] Münch E V, Barr K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams [J]. *Water Research*, 2001, **35** (1): 151-159.

[27] 钟理, 詹怀宇, Hill D O. 化学沉淀法除去废水中的氨氮及其反应的探讨[J]. 重庆环境科学, 2000, **22**(6): 54-57.

[28] Morisaki N, Phae C G, Nakasaki K, *et al.* Nitrogen transformation during thermophilic composting [J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1989, **67**: 57-61.

[29] Sánchez-Monedero M A, Roig A, Paredes C, *et al.* Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures [J]. *Bioresource Technology*, 2001, **78**: 301-308.

[30] 李国学, 张福锁. 固体废物堆肥化与有机无机复混肥生产 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 47-52.

[31] Hirai M F, Chanyasak V, Kubota H. A standard measurement for compost maturity [J]. *BioCycle*, 1983, **24**: 54-56.

[32] Bernal M P, Paredes C, Sanchez-Monedero M A, *et al.* Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes [J]. *Bioresource Technology*, 1997, **63**:91-99.