

吕丹丹, 种云霄, 吴启堂, 等. 2011. 过磷酸钙对氨气的吸附解吸特性研究[J]. 环境科学学报, 31(11): 2506-2510

Lü D D, Chong Y X, Wu Q T, et al. 2011. Adsorption and desorption of calcium superphosphate to ammonia gas[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(11): 2506-2510

过磷酸钙对氨气的吸附解吸特性研究

吕丹丹¹, 种云霄^{1,*}, 吴启堂¹, 吴根义², 贺德春², 丘锦荣³, 许振成³

1. 华南农业大学资源环境学院 农业部生态农业重点开放实验室, 广州 510642

2. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128

3. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655

收稿日期: 2011-01-05

修回日期: 2011-04-22

录用日期: 2011-05-04

摘要: 禽畜粪便堆肥过程中氨气挥发既导致肥料养分下降又使周边环境出现恶臭, 常用的化学磷肥过磷酸钙, 由于其含有的游离酸可与氨反应, 是潜在的堆肥挥发氨气回收固定的吸附剂。本研究以氨水挥发出来的氨气来模拟堆肥过程中的氨挥发, 以过磷酸钙含氮量表征其对氨的吸附, 分析过磷酸钙对氨气的吸附解吸特性及其 pH 的变化。结果表明: 过磷酸钙对氨气吸附达到饱和后, 含氮量可达干重的 12% 左右, pH 升高到 11.5, 呈现较强的碱性; 氨吸附饱和和过磷酸钙在不同方式放置时, 会逐渐解吸, pH 也会随之下降, 其中在空气中自然放置时, 吸附氨氮含量最终降低到 4% 左右, pH 值为 6.21; 密封保存时降低到 6% 左右, pH 值为 7.54; 与氨同时挥发的水蒸汽也可被过磷酸钙大量吸附, 并对氨的吸附具有影响。过磷酸钙吸附氨饱和后呈强碱性, 施用土壤不利于作物吸收, 且在保存过程中会再次损失氨, 实际应用时应避免; 而使吸附氨氮含量维持在 4% ~ 6%, pH 则处于较易被植物吸收利用的中性范围, 固定的氨也比较稳定。

关键词: 过磷酸钙; 堆肥; 氨气; 吸附剂

文章编号: 0253-2468(2011)11-2506-05

中图分类号: X705

文献标识码: A

Adsorption and desorption of calcium superphosphate to ammonia gas

LÜ Dandan¹, CHONG Yunxiao^{1,*}, WU Qitang¹, WU Genyi², HE Dechun², QIU Jinrong³, XU Zhencheng³

1. Institute of Resources and Environment, South China Agricultural University, Ministry of Agriculture Key Laboratory of Ecological Agriculture in Guangzhou, Guangzhou 510642

2. Institute of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128

3. South China Institute of Environmental Sciences Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655

Received 5 January 2011;

received in revised form 22 April 2011;

accepted 4 May 2011

Abstract: Ammonia emission in poultry manure composting not only results in nitrogen loss, but also acts as the source of odor. Calcium Superphosphate (CSP) is a typical chemical fertilizer containing free acid which could bond ammonia by chemical reaction. Therefore, CSP can be used as a potential sorbent of ammonia gas from composting, which will form compound fertilizer of phosphorus and nitrogen. This study was conducted to investigate the adsorption and desorption characteristics of CSP to ammonia gas. The aqua ammonia was selected as a source of ammonia gas. Both the nitrogen content in CSP which reflected the ammonia absorbed and pH were monitored. The nitrogen content reached about 12% of CSP (dry weight) when the adsorption was saturated. Concurrently, its pH increased largely and reached 11.5. When the CSP with ammonia saturation was stored in different ways, the nitrogen content reduced gradually due to desorption of ammonia partly, and its pH decreased correspondingly. Ultimately, the nitrogen content reduced to about 4% when the CSP was exposed in the air, and to about 6% when the CSP was put into sealed bag without complete air evacuation. The pH of CSP ranged from 6.21 to 7.54 after ammonia desorption in both aforementioned disposal ways. Water vapour evaporated from aqua ammonia was also adsorbed by CSP largely, which affected the ammonia adsorption. The CSP with ammonia saturation had too high pH to be used directly as a fertilizer of crop. Moreover, it also lost some ammonia due to high pH when stored. Therefore, the adsorption saturation should be avoided when the CSP was used as a sorbent of ammonia gas from composting. For CSP adsorbing ammonia, it was suitable to be a fertilizer that the nitrogen content kept at 4% ~ 6% with pH near to 7.

Keywords: Calcium superphosphate; composting; ammonia; sorbent

基金项目: 环保公益性行业科研专项 (No. 200809093); 热带亚热带生态农业重点实验室联合探索课题

Supported by the Special Research of Environmental and Public Service Sectors (No. 200809093) and the Issue Explored Jointly by Key Laboratory of Tropical and Subtropical Ecology Agriculture

作者简介: 吕丹丹 (1983—), 男, E-mail: lvdan1023@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: cyx04@scau.edu.cn

Biography: LÜ Dandan (1983—), male, E-mail: lvdan1023@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: cyx04@scau.edu.cn

1 引言(Introduction)

近年来我国畜禽养殖业迅猛发展,带来了数量惊人的畜禽粪便废弃物,给环境带来巨大压力(凌云等,2006). 高温堆肥是解决这一问题的有效途径. 但是,在畜禽粪便的高温堆肥化过程中普遍存在严重的氮素损失问题,这不仅使堆肥产品的养分质量下降,造成了资源的严重浪费,还在堆肥过程中产生大量恶臭,污染环境. 大量研究表明,城市垃圾堆肥化处理过程中 N 的损失量为 50% ~ 60% (Fang *et al.*, 1999), 污泥约为 68% (Witter *et al.*, 1988), 粪便最高,可高达 77% (Martins *et al.*, 1992). 氮损失的主体是堆肥过程中挥发出的氨气,对一个中等规模商业禽畜粪便堆肥设施研究发现,其每年排放的氨气可达 96143 kg (Zhao *et al.*, 2008). 因此,控制堆肥过程中氨气的挥发是降低氮损失及防治堆肥设施周边环境恶臭化的关键.

利用生物滤塔对堆肥排气中的氨进行吸附是控制氨向外界挥发的有效途径,目前研究较多是使用腐熟的堆肥作为吸附剂 (Pagans *et al.*, 2005),但这种处理技术中氨气吸附后最终被氨氧化细菌等微生物转化为氮气排走 (Yin *et al.*, 2009),不能再回收利用. 在堆料中添加对氨具有固定作用的调理剂是控制堆肥氨挥发的另一主要途径,其中过磷酸钙是被研究较多的一种材料 (杨延梅等,2005). 过磷酸钙简普钙,是中国目前生产使用较多的一种化学磷肥,成粉末或颗粒状,由工业硫酸处理磷矿制成,主要成分是水溶性磷酸钙 [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] 和难溶于水的硫酸钙 (CaSO_4),并含有一定量的游离酸(硫酸、磷酸). 由于过磷酸钙的酸性对堆肥过程 pH 升高具有调节作用,并且其中游离酸可以与氨气发生反应,生成磷酸铵和硫酸铵 (熊建军等,2008),因此对氨具有固定作用,加之过磷酸钙也是农用肥料,与堆肥使用目的较一致,因此被认为是较理想氨挥发控制的调理剂 (林小凤等,2005). 但这种原位添加的形式,使得过磷酸钙只能少量使用,否则其较高的酸性会影响堆肥过程及品质,因此只能起到对部分氨的固定作用,不能完全控制氨挥发. 若以过磷酸钙作为吸附材料异位吸附堆肥过程中挥发氨气,用量则不受限制,可做到挥发氨的全固定,固定的氨气还具有作为氮肥的应用潜力. 但过磷酸钙对于挥发氨气的吸附性能还较少研究. 本论文主要分析探讨了过磷酸钙对氨气的吸附解

吸特性,为其应用于堆肥挥发氨的吸附固定提供参考.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 供试材料

供试过磷酸钙系广东湛化股份有限公司生产的海珠花牌普通粒状过磷酸钙(游离酸含量 5% 左右,过 20 目筛). 本研究以氨水作为氨气的挥发源模拟堆肥过程中氨气挥发,供试氨水为湖南省株洲市化学工业研究所生产的星空牌分析纯氨水. 具体指标见表 1.

表 1 供试材料的理化指标

Table 1 Physical and chemical indicators of the tested materials			
供试材料	pH	全 P(以 P_2O_5 计)	N
普钙	2.50	16.50%	0.04%
氨水	13.10	—	22.24%

2.2 试验方法及试验装置

(1) 过磷酸钙在密闭空间内对氨吸附

量取 150 mL 氨水放在在无色干燥器下部(图 1),在干燥器中部的筛板上垫上一层尼龙布片,称取 200 g 过磷酸钙,均匀铺在布片上面. 加盖密封,于阴凉处放置.

从放入过磷酸钙之时开始计时,每隔 12 h (每天 8 点,20 点取样)取过磷酸钙样品 4.0 g,测其 pH 值和含水率(中华人民共和国质量检验监督总局,2006). 同时马上固定消煮,测定总氮百分含量,算出干重含氮量(鲁如坤,1999). 不间断采样,直至各指标基本没有变化后结束,实验过程中氨水供应充足,结束时底部仍有大量未挥发的氨水.

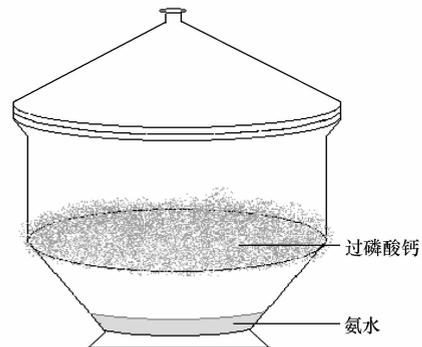


图 1 试验装置

Fig. 1 Test device

(2) 过磷酸钙吸附氨的解吸

把上述达到吸附稳定的过磷酸钙从干燥器中

取出,分两份,做两个处理.处理 I 放入透明塑料密封袋中置于室内常温空气中保存,放入后,密封袋内未作抽真空处理,保留有空气;处理 II 直接暴露于室内常温空气中保存.每个处理每隔 12 h 取样 4.0 g,测定其 pH 值和含水率,并测定含氮量,算出干重含氮量.采样至含量稳定.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 过磷酸钙对氨和水的吸附

图 2 是密闭空间内过磷酸钙与挥发氨水接触后总氮含量及含水率的变化,可以看出过磷酸钙中总氮的含量从最初的 0.04% 迅速增加,到 7d 达到一个最大值然后基本稳定在 12% 左右,主要是对氨的吸附所致;与总氮含量变化趋势相同,过磷酸钙的含水率也快速上升,表明其对水蒸汽也具有很强的吸附性,含水率最大时达到 43.1%,过磷酸钙总氮含量和含水率几乎相同的变化趋势表明其对氨气和水蒸汽的吸附具有一定的关联性.此外,在吸附过程中过磷酸钙的颜色从最初的白灰色颜色逐渐变深,到最后变为褐色,且变得比较板结,是吸附水和氨气后内部物理化学变化所致.

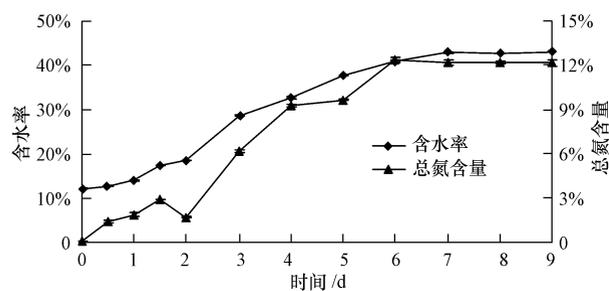


图 2 过磷酸钙含水率和总氮含量随时间的变化情况

Fig. 2 Water content and total nitrogen content in the CSP changes with time

3.2 过磷酸钙吸附氨气过程中 pH 值随时间的变化情况

图 3 是过磷酸钙对氨气吸附过程中 pH 值变化,从最初的 2.50 增大到 11.50,变化趋势和总氮含量的变化趋势完全吻合,这说明 pH 值的变化和过磷酸钙吸附氨气有密切的关系.过磷酸钙吸附氨气之后生成铵盐,使得 pH 值升高,另外,过磷酸钙物理吸水蒸汽后,吸附的氨气溶于水中,也是使得 pH 值升高的重要原因.

3.3 过磷酸钙对氨氮的保持情况及 pH 变化

图 4 是过磷酸钙密封及自然空气中放置时总氮

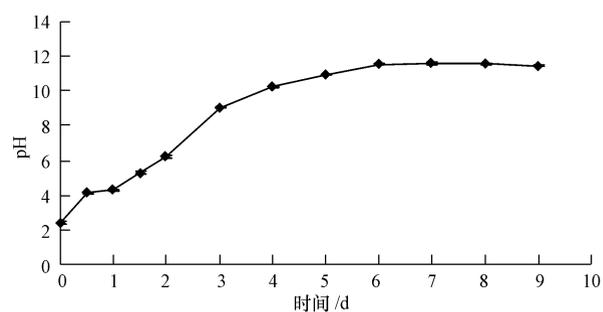


图 3 过磷酸钙 pH 值随时间的变化情况

Fig. 3 pH of the CSP changes with time

含量的变化曲线,可以看出氨饱和的过磷酸钙在放置过程中,无论是密封保存还是在空气中放置总氮含量都会下降,最终趋于稳定.所不同的是密封保存时比在空气中自然放置时总氮含量降低的速率慢,且每一个时刻,前者的含氮量都比后者要高.在空气中自然放置时,总氮含量从饱和时的 12.15% 下降到 4.65%;密封保存从 12.15% 下降到 6.32%.

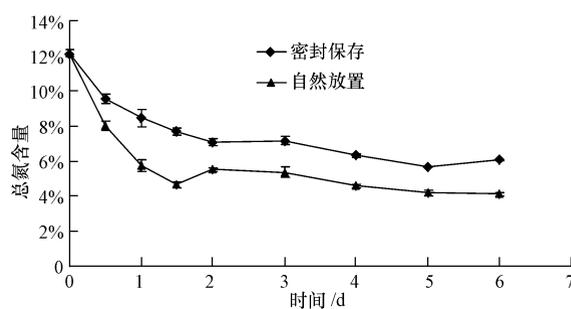


图 4 饱和过磷酸钙总氮含量随时间的变化情况

Fig. 4 Total nitrogen content of saturated CSP changes with time

图 5 是保存过程中过磷酸钙 pH 值的变化趋势,与含氮量的变化趋势基本相同,都是短期内迅速下降,然后变化缓慢,最终趋于稳定.这也进一步说明了含氮量变化是引起 pH 值变化的主要原因,

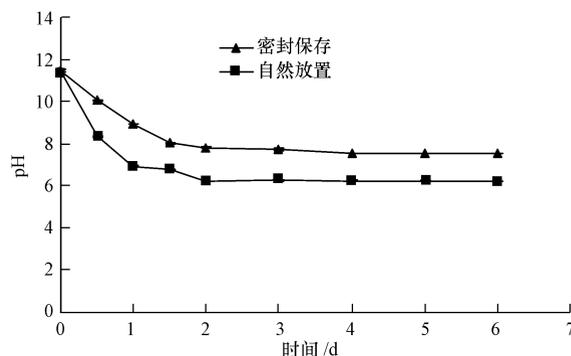


图 5 饱和过磷酸钙的 pH 值随时间的变化情况

Fig. 5 pH of the saturated CSP changes over time

在空气中放置的情况下,pH 值最终稳定在 6.21,密封处理的稳定在 7.54.

过磷酸钙对氨气的吸附既有化学吸附又有物理吸附.过磷酸钙颗粒表面对氨气具有一定的物理吸附作用,但这种吸附作用较弱,当周围空气中氨气量下降时易解吸,本研究两种方式保存过程中初始阶段含氮量的快速下降应该是由这种物理解吸所致.对氨的化学吸附由两部分化学反应所致,一部分是所吸附水蒸汽凝结后对氨的溶解,过磷酸钙总氮含量和含水率同步上升的趋势即是这一反应所致,另一部分是游离酸与氨气的反应.氨与过磷酸钙中的游离磷酸、硫酸反应分别生成磷酸铵和硫酸铵,其中磷酸与氨反应逐步形成磷酸一铵,磷酸二铵和磷酸三铵,可反应氨气越多,越易形成磷酸三铵,本研究所设置封闭挥发空间内,过磷酸钙总氮含量饱和时,底部氨水并未挥发完,表明氨气的供应充足,所有磷酸均被反应生成磷酸三铵,但磷酸三铵的性质很不稳定,在常温下易解离出氨变成磷酸二铵,磷酸二铵继续挥发出氨直至变成磷酸一铵(林小凤等,2008),这应该是过磷酸钙保存时含氮量下降的部分原因.与磷酸铵相比,硫酸铵通常比较稳定,因此,过磷酸钙中氨解吸稳定后主要以硫酸铵和磷酸二氢铵存在,还有少部分物理吸附的氨.此外,空气中自然放置过磷酸钙,随吸附的水分挥发,原来溶解的部分氨气也会随之挥发,而密封保存时,水分挥发较少,由此损失的氮也较少,这可能是密封保存方式下最终含氮量高于自然空气放置的原因,可见吸附氨之后的过磷酸钙密封保存或维持一定的含水率时有利于其吸附氨的保持.

过磷酸钙与过量氨气接触,化学吸附达到饱和可使氮含量达到 10% 以上时,但是其中部分氨不稳定,保存或施用可能与空气接触都有可能解吸挥发导致回收氨的损失,同时氨化学吸附饱和的过磷酸钙碱性较强,也不适合直接作为肥料被施用,而吸附的氨氮含量在 4% ~ 6% 的范围时,pH 可稳定在中性左右,更适合被各种类型土壤中的作物吸收利用(李翠英,2008),因此过磷酸钙用作氨气吸附剂时应根据氨气的产生量适当增大过磷酸钙用量,使最终吸附氨后氮含量维持在 4% ~ 6% 的范围,既可避免吸附氨的二次损失也能够保持适宜的酸碱性.

根据国家质量监督检验检疫总局发布的 GB15063—2001《复混肥料(复合肥料)》强制性国家标准规定,组成产品的单一养分含量不得低于于

5%,4% ~ 6% 含氮量范围的过磷酸钙刚好具有作为磷、氮复合肥使用的价值,但其氮肥的肥效还需进行研究确认.

4 结论(Conclusions)

1)过磷酸钙颗粒对挥发氨气的化学饱和吸附可达其干重的 12.15%,但 pH 值随之上升,从较强的酸性变为强碱性.

2)吸附氨气之后的过磷酸钙保存的过程中会逐渐解吸,本研究条件下;在空气中放置时,总氮含量最终下降到在 4% 左右,密封保存时,下降到 6% 左右,随含氮量下降 pH 值也降低到中性范围,密封保存有利于维持过磷酸钙的固氮效果.

3)过磷酸钙对与氨气同时挥发的水蒸汽同样具有较高的吸附,并且水蒸汽的吸附可促进氨吸附量增加,同样水蒸汽解吸蒸发也会促进氨的解吸,因此吸附氨之后的过磷酸钙保存时维持一定的含水率有助于其对氨的保持.

责任作者简介:种云霄,女,副教授.研究方向:水污染修复及农业污染防治.目前主持国家级课题 1 项,省级课题两项,发表论文 10 多篇.邮编:510642,E-mail:cyx04@scau.edu.cn.

参考文献(References):

- Fang M, Wong J W, Ma K K. 1999. Co-composting of sewage sludge and coal fly ash: Nutrient transformations [J]. *Bioresource Technology*, 67:19-24
- 李翠英. 2008. 土壤与肥料的酸碱性[J]. *科学种养*,3(11):63
- Li C Y. 2008. Acidity of soil and fertilizer [J]. *Scientific Breeding*, 3(11): 63(in Chinese)
- 林小凤,李国学,贺琪,等. 2005. 堆肥化过程中氮素损失控制材料的添加试验研究[J]. *农业环境科学学报*,24(5):975-978
- Lin X F, Li G X, He Q, et al. 2005. Materials of controlling nitrogen loss during composting [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 24(5):975-978(in Chinese)
- 林小凤,李国学,任丽梅,等. 2008. 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*, 27(4):1662-1666
- Lin X F, Li G X, Ren L M, et al. 2008. Effect of FeCl₃ and Ca(H₂PO₄) as amendments on reducing nitrogen loss during composting[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 27(4): 1662-1666(in Chinese)
- 凌云,徐亚同. 2006. 禽畜粪便高效降解菌对堆肥主要理化指标的影响[J]. *河北农业大学学报*, 29(1):24-29
- Ling Y, Xu Y T. 2006. Effects of high solution inocula on the main biological and chemical parameters of the compost [J]. *Journal of Agricultural University of Hebei*, 29(1):24-29(in Chinese)

- 鲁如坤. 1999. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 农业科技出版社. 147
- Lu R K. 1999. Analysis of Soil and Agricultural Chemistry [M]. Beijing: Agricultural Science and Technology Press. 147 (in Chinese)
- Martins O, Dewes T. 1992. Loss of nitrogenous composting during composting of animal wastes [J]. *Bioresource Technology*, 42: 103-111
- Pagans E, Font X, Sanchez A. 2005. Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases [J]. *Chemical Engineering Journal*, 113:105-110
- Witter E, Lopes-Re J. 1988. Nitrogen losses during the composting of sewage sludge [J]. *Biol Wast*, 23:279-294
- 熊建军, 刘淑英, 邹国元, 等. 2008. 高温堆肥过程中除臭保氮技术研究进展 [J]. *中国农学通报*, 24(1):444-448
- Xiong J J, Liu S Y, Zou G Y, *et al.* 2008. Research progress on deodorizing and reducing nitrogen loss from high temperature compost system [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 24(1):444-448(in Chinese)
- 杨延梅, 刘鸿亮, 杨志峰, 等. 2005. 控制堆肥过程中氮素损失的途径和方法综述 [J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 41(2): 213-216
- Yang Y M, Liu H L, Yang Z F, *et al.* 2005. Methods and techniques in the control of nitrogen loss during the composting — A review [J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 41(2): 213-216(in Chinese)
- Yin J, Xu W F. 2009. Ammonia biofiltration and community analysis of ammonia-oxidizing bacteria in biofilters [J]. *Bioresource Technology*, 100: 3869-3876
- Zhao L Y, Manuzon R, Darr M, *et al.* 2008. Ammonia emissions from a commercial poultry manure composting facility [A]. *Livestock Environment VIII-Proceedings of the 8th International Symposium [C]*. Iguassu Falls, Brazil. 41-48
- 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 2006. GB20413—2006 过磷酸钙质量标准 [S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
- The General Administration of Quality Inspection and Supervision of the Republic of China. 2006. GB20413—2006 Superphosphate quality standards [S]. Beijing: The General Administration of Quality Inspection and Supervision of the Republic of China(in Chinese)