猪粪堆肥过程保氮固磷及温室气体(N_2O)减排研究

郑嘉熹[1,2], 魏源送[1*], 吴晓凤[1], 曾小岚[2], 韩圣慧[3], 方云[1]

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191; 3. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要:针对畜禽粪便堆肥过程存在的氮素流失与温室气体(N_2O)排放及畜禽粪便堆肥产品土地利用过程的磷素流失等不足,采用强制通风反应器堆肥系统进行小试规模的猪粪堆肥试验,以改性赤泥和改性镁橄榄石为添加剂,考察和比较了这 2 种改性金属盐添加剂在猪粪堆肥过程对氮磷保存与温室气体(N_2O)减排的效果. 结果表明,添加改性镁橄榄石(pH = 7.0 ± 0.2)堆体(R2)氮损失(以氨气和N_2O形式)最少,损失量占 TKN 的 6.38%,而添加改性赤泥(pH = 5.0 ± 0.2)堆体(R1)和对照堆体的 N 损失量分别为 TKN 的 11.07% 和 14.68%. 其中,氨气排放量最少的是添加改性赤泥堆体(R1),N 损失为 2.13%; N_2O排放量最少的是添加改性镁橄榄石堆体(R2),N_2O造成的 N 损失仅为 0.65%. 与对照堆体相比,这 2 种改性金属盐的添加有利于保存氮素和减排温室气体(N_2O). 此外,堆肥结束后,添加改性金属盐的堆体中水溶性正磷酸盐的含量均低于对照堆体,可减少堆肥产品施用时的磷素流失.

关键词:保氮固磷; N_2O减排; 改性金属盐; 猪粪; 好氧堆肥

中图分类号:X705; X713 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301(2011)07-2047-09

Nutrients Conservation of N & P and Greenhouse Gas Reduction of N_2O Emission During Swine Manure Composting

ZHENG Jia-xi[1,2], WEI Yuan-song[1], WU Xiao-feng[1], ZENG Xiao-lan[2], HAN Sheng-hui[3], FANG Yun[1]

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Chemistry & Environment, Beihang University, Beijing 100191, China; 3. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Nitrogen loss and greenhouse gas (N_2O) emission occur during animal manure composting, as well as phosphorus loss caused by runoff during land application of animal manure compost. Therefore, the purposes of this study were to simultaneously conserve nutrients of nitrogen & phosphorus and reduce N_2O emission during animal manure composting using modified salts which are made from industrial solid waste. Experiments of in-vessel swine manure composting at lab-scale were carried out to investigate and compare effects of modified red-mud (MR) and modified forsterite (MF) as additives on nutrients conservation and greenhouse gas (N_2O) reduction. As far as the nitrogen loss calculated on the basis of ammonia and nitrous oxide is concerned, the least nitrogen loss at only 6.38% of TKN occurred in the swine manure composting with MF addition at pH 7.0 ± 0.2, compared with those of MR addition at pH 5.0 ± 0.2 at 11.07% of TKN and the control at 14.68% of TKN, respectively. The best results of ammonia and nitrous oxide mitigation during swine manure composting were the treatments with MR addition and MF addition, which nitrogen losses were at 2.13% of TKN as NH_3 and 0.65% of TKN, respectively. These results clearly showed that the modified salt additives from red-mud and forsterite were useful for saving nitrogen and reducing N_2O emission. Moreover, the contents of soluble orthophosphate in swine manure compost with the addition of both modified salts were less than that of the control, which is helpful to reduce P loss during land application of swine manure compost.

Key words: nutrients conservation; N_2O reduction; modified salts; swine manure; composting

作为有机固体废弃物无害化、资源化和稳定化的一种经济高效技术,好氧堆肥化技术广泛应用于畜禽粪便处理,畜禽粪便堆肥产品还田可以提高土壤肥力和改良土壤[1]. 然而,堆肥过程中畜禽粪便所含有机氮不仅易于被微生物分解转化为氨气,并在硝化反硝化过程中产生温室气体N_2O(据 IPCC 报告[2],N_2O的增温潜势为 CO_2 的 296 倍,是《京都议定书》中规定的重点减排的六大温室气体之一),造成氮素损失量大,加剧了温室效应; 而且畜禽粪便堆肥产品在土地利用时(施用于农田、林地等)又存在因暴雨径流引起的磷流失,引发水环境问题[3,4]. Fukumoto[3]、Chiumenti[5]、Szanto[6]等研究了不同猪粪堆肥过程中温室气体的排放状况,翻堆、补水、通风等堆肥工艺操作参数对气体排放的影响也得到了

收稿日期:2010-08-10;修订日期:2010-11-15
基金项目:国家自然科学基金项目(50578156,41075090); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z344)
作者简介:郑嘉熹(1986~),女,硕士,主要研究方向为固废资源化利用及水污染控制,E-mail: jiaxizheng. buaa@ gmail. com
* 通讯联系人, E-mail: yswei@ rcees. ac. cn

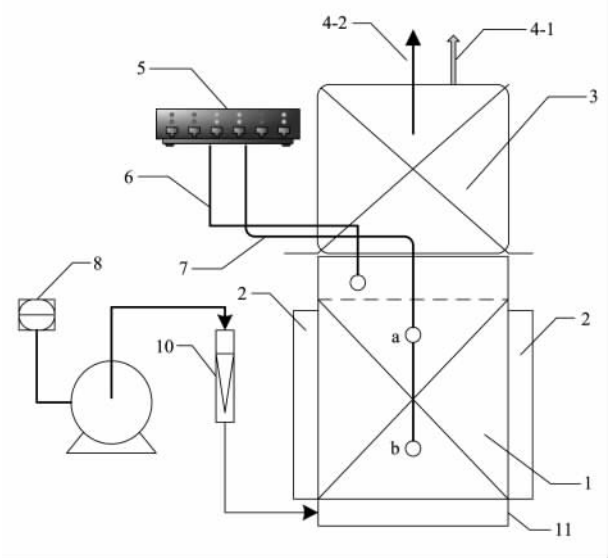
相应的研究[7, 8]. 随着全球节能减排要求的日益提高,如何减少畜禽粪便堆肥过程的温室气体排放、提高堆肥产品质量从而增加经济效益正引起关注[9, 10]. 此外,随着畜禽粪便排放量的增加(2007 年我国畜禽养殖业粪便产生量高达 2.43 亿 t[11]),畜禽粪便堆肥过程中氮磷保存的问题受到了广泛关注,主要包括各种工艺参数的调控(如通风量及控制方式、初始 C/N、含水率等)、调理剂的使用、化学添加剂以及微生物菌剂的添加[12, 13],但研究者对畜禽粪便堆肥产品农田施用时磷素流失问题考虑不多,目前仅有少量研究在保存氮素的条件下同时考虑降低畜禽粪便堆肥产品中的水溶态磷含量,例如,文献[14]通过添加镁盐、文献[15, 16]通过添加镁盐和磷酸盐在堆肥过程中生成磷酸镁和磷酸铵镁结晶体,可保存氮磷,但却未考虑温室气体(N_2O)的排放,并且添加化学药剂成本高昂. 因此,基于本研究组此前的研究基础,为了达到同时保持氮磷及减排温室气体(N_2O)和进一步降低成本,本研究采用改性的富含金属离子的工业废料(赤泥和镁橄榄石)代替金属盐化学试剂,以猪粪为对象,考察和比较添加这 2 种改性金属盐对猪粪好氧堆肥过程中氮磷保存和温室气体(N_2O)减排效果的影响,以期为开发经济高效的具有三效合一(保氮、固磷和N_2O减排)的畜禽粪便堆肥技术探索新途径.

1 材料与方法

1.1 堆肥试验

1.1.1 试验装置

本研究采用实验室规模的强制通风堆肥反应器系统,3 个堆肥反应器系统同时进行,主体部分有效容积为 31.8 L,高径比为 1.17. 堆肥反应器上部安置一个体积为 30 L 的 PMMA 塑料圆柱体静态罩,罩体与反应器主体连接处密封处理,形成密闭体系(如图 1). 静态罩用于气体样品的采集,可拆卸. 反应器主体的顶部有排气口,内置带有温湿度传感器的控制系统(WZP, JSL/北京市昆仑微机测控工程公司),底部设有风室便于通风控制,外围有保温系统(空气夹套).



1. 反应器主体; 2. 空气夹套; 3. 静态罩; 4-1. NH_3 采样口; 4-2. N_2O采样口; 5. 温湿度巡检仪; 6. 湿度传感器; 7. 温度传感器; 8. 时间继电器; 9. 空气泵; 10. 流量计; 11. 风室; a,b. 测温点

图 1 实验室规模强制通风反应器堆肥系统装置示意

Fig. 1 Diagram of in-vessel swine manure composting system at lab-scale

1.1.2 堆肥原料及方法

试验用猪粪采自于北京郊区某一集约化养殖场育肥猪鲜粪. 以木屑为调理剂,调节混合堆料的含水率及 C/N. 试验中添加的赤泥来源于山东铝业公司,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. 以 HF-$HClO_4$ 法对赤泥和镁橄榄石样品进行红外消煮,然后用 ICP-OES (Perkin Elmer-Optima 2000 ICP OES, USA) 分别测定其中镁、铁、铝、钙这 4 种金属离子含量(见表 1). 赤泥和镁橄榄石为强碱性和碱性矿石材料,pH 值分别为

表 1 堆肥原料特性

Table 1 Characteristics of the raw materials for swine manure composting

原料	容重/kg·m^{-3}	总凯氏氮(TKN)[1)]/g·kg^{-1}	C/N	含水率/%
猪粪	944.5	20.41	22.75	74.61
木屑	190	—	—	8
添加剂成分	Mg^{2+}/mg·g^{-1}	$\sum Fe^{n+2)}$/mg·g^{-1}	Al^{3+}/mg·g^{-1}	Ca^{2+}/mg·g^{-1}
赤泥	6.94	90.98	26.43	233.39
镁橄榄石	222.42	60.90	13.17	17.75

1)以干重计; 2)n 取 2 和 3

12.67 和 9.82,根据已有的研究[17],选用改性后赤泥的溶液 pH 值为 5.0±0.2,镁橄榄石的溶液 pH 值 7.0±0.2.

控制堆料含水率约为 60%,依据新鲜猪粪和木屑各自的含水率及容重,按 m(猪粪):m(木屑)=3.55:1 比例均匀混合. 混合堆料分成 3 份,其中一份堆料添加改性赤泥,置于 R1 反应器;一份堆料添加改性镁橄榄石,置于 R2 反应器;第 3 份堆料作为对照置于 R3 反应器. 改性赤泥和镁橄榄石的投加量以猪粪中 TKN 摩尔分数的 20% 计. 堆肥过程 3 个反应器系统均采用时间控制的强制通风方式,设置通风/关闭=15 s/10 min,通风量(以有机质含量 OM 计)为 0.5 L·(min·kg)$^{-1}$. 堆肥试验分为 2 个阶段,分别是高温期 21 d 和后腐熟期 30 d.

1.2　采样及分析方法

1.2.1　气体样品

在反应器堆肥过程进行气体样品的采集,其中 N_2O 采样使用静态箱法[18],氨气采用大气采样器-酸吸收法(GB/T 14668-93)采集. 依次对 3 个反应器进行采样操作. 采样频率:第 1 周每天采集气体,同时在堆肥的第 10、14、17、21、36 和 51 d 采样,其中第 2 d 在通风前、连续通风、通风后 3 种状态下分别采集气样,第 3 d 在不同时段采样考察 N_2O 排放的日变化情况,监测时段为 08:30~22:00,间隔 3 h 依次采集一轮 3 个反应器的气体样品.

采用气相色谱(HP-Chemistation 5890,美国惠普)/电子捕获检测器(GC/ECD,美国惠普)联机定量分析检测堆肥过程排放的 N_2O 浓度. 依据浓度值计算气体排放通量,即单位时间单位面积排放的气体质量,计算公式为:

$$f=\frac{\Delta m}{A\cdot\Delta t}=h\cdot\frac{\Delta c}{\Delta t}\times\frac{M\times 273}{22.41\times\left(273+\frac{T_1+T_2}{2}\right)}\times 60 \qquad (1)$$

式中,f 为气体排放通量,[μg/(m^2·h)$^{-1}$];Δm 为 N_2O 气体中 N 质量,(μg);A 为反应器横截面积,(m^2);h 为静态罩高度,(m);$\frac{\Delta c}{\Delta t}$ 为单位时间气体样品的浓度变化量,($\times 10^{-9}$min^{-1});M 为 1mol N_2O 中对应的 N 元素摩尔质量,(g/mol);$273/\left(273+\frac{T_1+T_2}{2}\right)$ 为温度校正系数;T_1、T_2 为取第 1 个和最后 1 个样品时罩内气体温度,(℃).

1.2.2　固体样品

完成气体样品采集后,分别采取堆体的表层(0~10 cm)、中层和底层(距反应器底部 10 cm)的 3 个点,共 9 个采样点的样品,将其混合均匀,按照四分法取其 1/4(200 g 左右)待分析,其余样品放回反应器. 自第 7 d 起每次采集堆料样品后对整个堆体进行翻堆操作. 堆料采集初始样品(第 0 d),并在堆肥过程的第 3、7、14、21 d 及后腐熟期第 36、51 d 取样.

对采集的鲜样测定其含水率、有机质、pH 值、电导率、NH_4^+、NO_2^-、NO_3^-、和 PO_4^{3-},样品风干处理后测定总凯氏氮(TKN)和 TP 含量[19].

2　结果与分析

2.1　堆体温度、含水率、有机质、pH 值和电导率

微生物分解有机物是一个放热过程,热量聚集的结果表现为堆体温度的升高. 基于堆肥无害化的要求,通常高温期的堆体温度控制在 45~65℃,较理想的堆体温度范围为 55~60℃. 本研究中 3 个堆体温度随堆肥进程变化情况如图 2 所示. 添加改性赤泥的 R1 堆体在较短时间内堆体温度升至50℃以上并保持了 3 d,但因遭遇连续的环境低温,堆温未能在高位继续保持并开始下降,而在堆肥第 7 d 进行了翻堆操作后,堆体温度出现二次升温现象. 与 R1 堆体不同,添加改性镁橄榄石的 R2 堆体在堆肥第 1 周温度始终在常温和中温范围(20~40℃),之后迅速升温至60℃以上,并在 45~55℃之间保持了较长一段时间. 对照堆体升温缓慢,第 9 d 达到 50℃,并且堆体底部温度均略高于中心温度.

含水率是堆肥过程主要控制参数之一,本研究中堆料初始含水率在 60%~65% 之间,堆肥过程中含水率和有机质含量均表现为总体下降的趋势[图 3(a)、3(b)]. 因在堆肥第 7 d 进行翻堆操作后,为提高堆体表面与大气的接触效果而将反应器上盖打开,水分快速蒸发,第 14 d 时堆料含水率明显降低. 而过低的含水率(低于 40%)不利于堆肥过程,因此本研究通过补水控制堆料含水率在 50%~55% 的适宜范围. El Kader 等[7]的研究结果表明,堆肥过程中的补水操作未对氨气和 N_2O 的排放造成影响,而自由空域的减少则有利于减少这 2 种气体的排放,因此有必要保持堆料在一定的含水率范围以缩减堆体中的自由空域. 3 个堆体的有机质降解过程均未受堆料含水率变化的显著影响($p<0.250$).

图 3(c)、3(d)分别显示了猪粪堆肥过程高温期各堆体 pH 值和电导率的变化. 添加改性金属盐的 2 个堆体与对照堆体表现出相似的变化趋势,pH

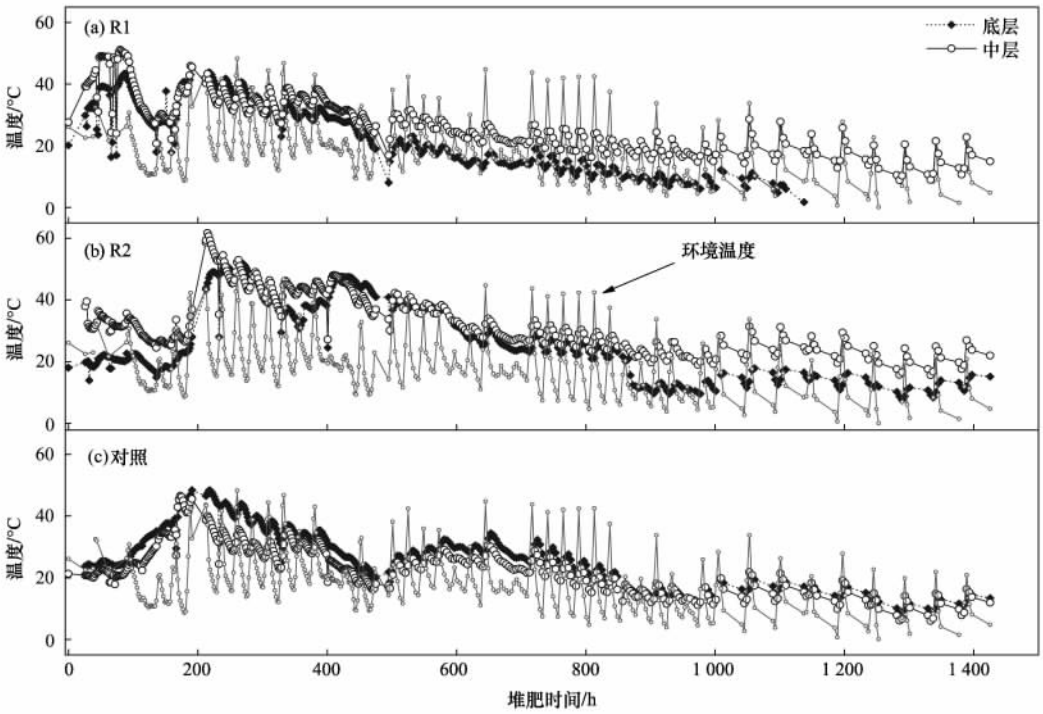


图 2 强制通风反应器猪粪堆肥试验的堆体温度变化

Fig. 2 Pile temperature changes of in-vessel swine manure composting

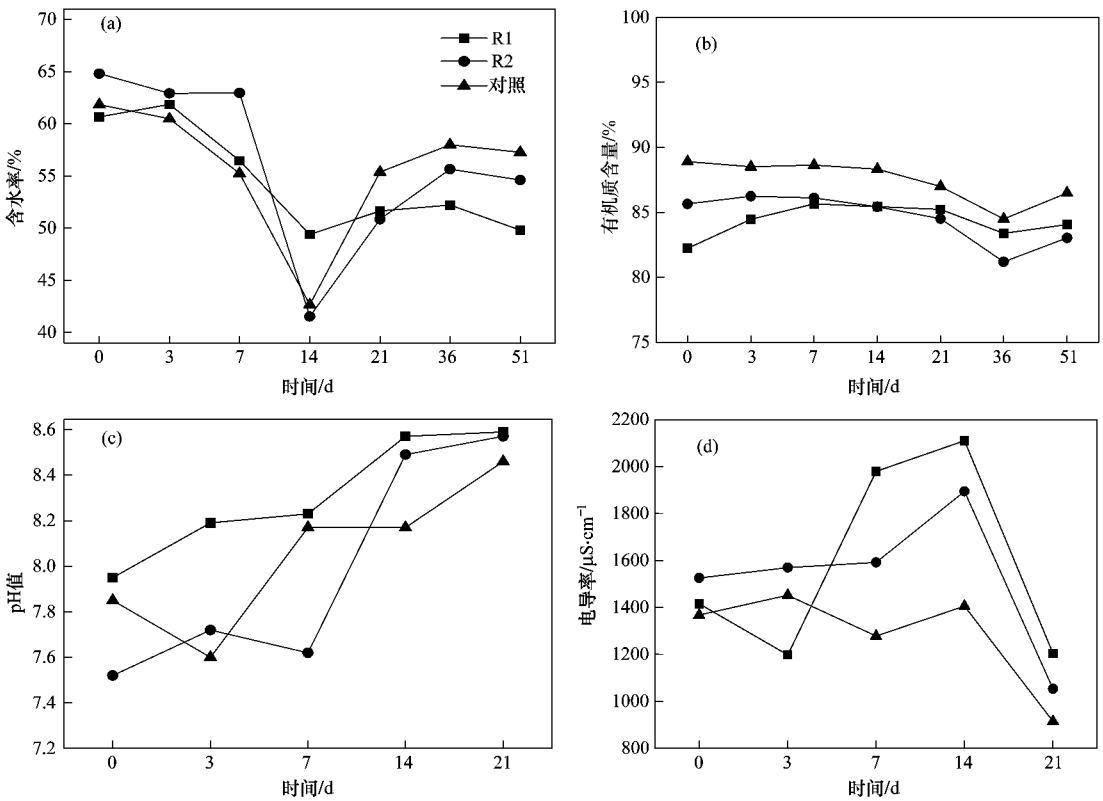


图 3 强制通风反应器猪粪堆肥过程的含水率、有机质、pH 值和电导率变化

Fig. 3 Changes of moisture content, organic matter, pH and electrical conductivity of in-vessel swine manure composting

值总体上升,且在 7.5 ~ 9.0 之间变化. 堆肥过程中有机物先由微生物分解转化为水和二氧化碳,随后二氧化碳又在翻堆和水分蒸发的作用下逸出堆体,相应地堆料的电导率表现为先升高后降低.

2.2　堆料中各种形态氮的变化

4 种氮形态(N_{org}、NH_4^+-N、NO_2^--N、NO_3^--N)在强制通风反应器猪粪堆肥高温期的变化如表 2 所示. 有机氮和不同形态 N 的变化率分别由公式(2)、(3)得出:

$$N_{org} = N_{TKN} - N_{NH_4^+-N} \quad (2)$$

$$变化率 = (N_{i,t}/N_{i,0} - 1) \times 100\% \quad (3)$$

式中,$N_{i,0}$,$N_{i,t}$分别表示 i 形态 N 在堆肥(干重)中的初始含量和高温期结束时含量,g/kg (干重),i 包含有机态、铵态、硝态和亚硝态.

3 个堆体(以干重计,下同)的有机氮含量在 15.98 ~ 22.93 $g \cdot kg^{-1}$之间,其中 R1 和 R2 堆体均表现为先降低后升高,而对照堆体则先升高后降低,变化率为负. NH_4^+-N 和 NO_3^--N 均明显低于它们的初始浓度,NO_2^--N 在高温阶段后期均有增加,尤其在第 21 d 时 R1 堆体中出现了 NO_2^--N 累积现象,这可能是由于 R1 堆体在第 21 d 时堆体温度明显低于 R2 堆体与对照堆体,堆料中的硝化细菌活性较强.

表 2　实验室规模堆肥过程不同形态 N 的含量(以干重计)变化/$g \cdot kg^{-1}$

Table 2　Contents of different nitrogen species during in-vessel swine manure composting at lab-scale (dry weight)/$g \cdot kg^{-1}$

形态	项目	t/d					变化率/%
		0	3	7	14	21	
N_{org}	R1	20.01	20.45	15.98	18.47	20.37	1.83
	R2	19.55	18.04	17.52	22.93	21.30	8.99
	对照	17.51	17.42	20.31	19.71	17.04	-2.68
NH_4^+-N	R1	4.54	2.77	3.32	2.63	2.45	-46.07
	R2	5.52	5.63	5.59	3.63	3.59	-34.99
	对照	4.86	4.69	2.45	2.65	2.65	-45.42
NO_2^--N	R1	2.07E-03	2.13E-03	5.75E-03	7.98E-03	2.14E-02	932.42
	R2	2.75E-03	9.53E-04	1.37E-03	5.33E-03	3.84E-03	39.83
	对照	1.73E-03	9.27E-04	7.37E-03	8.57E-03	2.94E-03	69.73
NO_3^--N	R1	0.75	0.39	0.24	0.10	0.13	-82.66
	R2	1.41	1.98	2.01	0.47	0.25	-81.89
	对照	0.82	1.51	0.26	0.28	0.11	-86.47

由图 4 可知,在堆肥高温期,堆肥第 1 周时 R1 和 R2 堆体中的 TKN 含量减少,随堆肥反应进程,TKN 含量回升;而对照堆体在开始的 14 d TKN 趋于稳定,之后由于铵态氮的损失引起 TKN 含量下降,其可能的原因将在下文详细讨论.

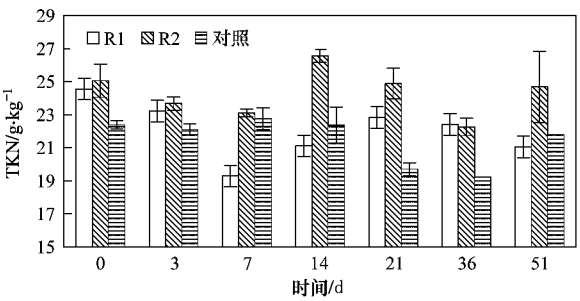


图 4　强制通风反应器猪粪堆肥过程中 TKN 的变化

Fig. 4　Changes of TKN during swine manure composting in forced-aeration vessels

2.3　氨气与N_2O的排放

堆肥过程中含氮有机物在微生物分解作用下转化为铵态氮,铵态氮在一定条件下(碱性环境并有外力影响)以氨气形式从堆体表面逸散至空气中. 而铵态氮在硝化反硝化作用下可产生N_2O气体. 本研究分别考察了猪粪堆肥过程氨气和N_2O的排放情况.

本研究中堆肥试验过程始终采用间歇式强制通风操作,通过测定"通风前-通风-通风后"这一循环周期中氨气的挥发量,以反映间歇通风操作对氨气挥发的影响[图 5(a)]. 在"通风前-通风-通风后"这一循环周期中,R1 和 R2 堆体氨气的排放总量小于对照堆体,但 R2 和对照堆体对通风操作敏感,通风时氨气浓度分别为非通风时的 2.8(±0.23)倍和 4.2(±0.41)倍,R1 堆体在通风前、通风和通风后这 3 种状态下氨气排放浓度表现出递增趋势. 氨气日变化的结果表明[图 5(a)],R1 堆体在午后至傍晚时段的氨气排放量高于其它时段,R2 堆体日变化不明显(标准偏差 SD = 0.075 8),而对照堆体的氨气排放峰值出现在傍晚及晚间时段. 在猪粪堆肥过程中,R1 堆体的氨气排放峰值出现在第 4 d 和第 10 d,R2 堆体从第 10 ~ 17 d 均有高排放,最高值在第

10 d 达到 5.14 $mg \cdot h^{-1}$，对照堆体的峰值在第 7～10 d. 氨气累计排放量如图 5(b)所示，由于高排放的贡献，R2 堆体的氨气累计排放量自第 10 d 起明显高于其他两个堆体，以 NH_3 形式损失的 N 占初始 TKN 的 5.74%，而 R1 和对照堆体由于 NH_3 挥发造成的 N 损失率分别为 2.15% 和 3.62%.

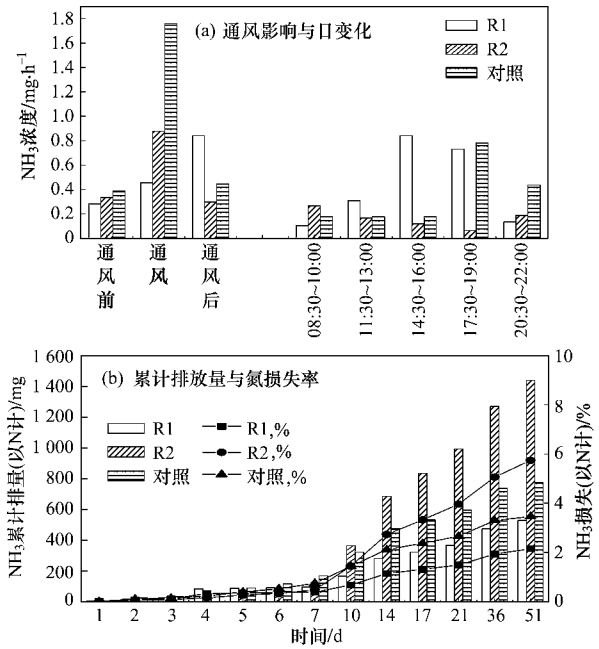


图 5 强制通风反应器猪粪堆肥过程中 NH_3 排放

Fig. 5 Ammonia emission during in-vessel swine manure composting

强制通风反应器系统堆肥过程 N_2O 排放通量如图 6(a)所示，在堆肥高温期的前 17 d，N_2O 排放通量很低，其浓度与大气背景值接近. 自第 21 d 开始，R1 堆体先出现了 N_2O 排放通量的迅速升高，在后腐熟阶段，3 个堆体中 N_2O 排放通量均有突增，其中对照堆体的 N_2O 排放通量超过了其它 2 个添加改性金属盐的堆体. 已有研究表明，堆肥过程中 N_2O 排放主要集中于堆肥前期和后腐熟期[6].

堆肥第 2 d 和第 3 d 分别考察了通风情况及 1 d 中不同时段对 N_2O 排放通量的影响. 由图 6(b)可知，通风与排放通量之间无明显规律性，可能是由于在 10 min 通风时间内，未能对 N_2O 排放产生影响，此外，堆肥第 2 d 堆料空隙中保存有 N_2O 气体的可能性小，在缺少 N_2O 源的情况下，通风的影响被削弱. 对不同时段的 N_2O 排放考察结果表明，N_2O 排放主要在上午和晚间时段.

N_2O 在堆肥过程中的累计排放及以 N_2O 形式损失的 N 量如图 6(c)所示，后腐熟期 N_2O 排放的突增为 N 损失的主要贡献，R1、R2 和对照堆体中以 N_2O 进入大气引起的氮损失率分别为 8.92%、0.64% 和 11.22%.

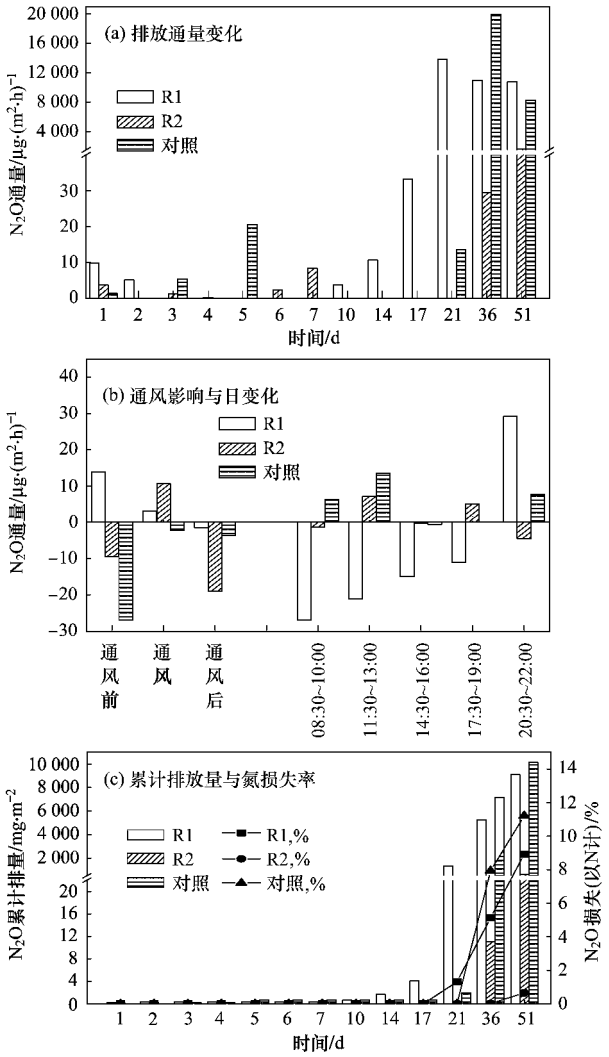


图 6 强制通风反应器猪粪堆肥过程中 N_2O 排放(以 N 计)

Fig. 6 N_2O emission during in-vessel swine manure composting

2.4 磷素形态变化

从图 7 可以看出，3 个堆体(以干重计)的 PO_4^{3-}-P 变化规律相似，在高温期阶段，水溶态 PO_4^{3-}-P 含量随堆肥进程逐渐降低，在后腐熟阶段缓慢回升. 堆体中总磷含量先下降而后上升，磷在堆体中以溶解态或固定态存在，总磷含量的降低说明存在磷的流失，渗滤液是磷流失的主要途径. 堆肥后期，总磷和正磷酸盐含量的增加主要是由于堆料有机物中含 C、N 等成分的分解，使磷的含量相对提高，表现为“浓缩效应”.

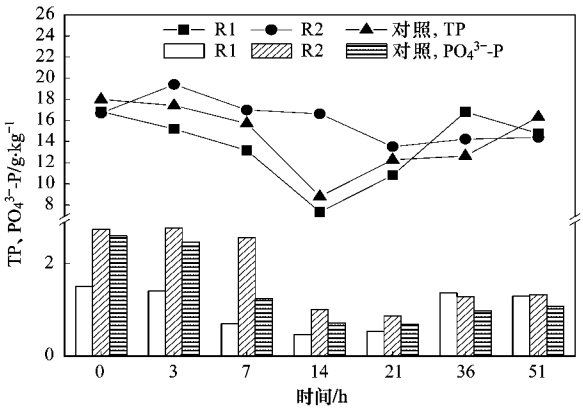


图 7　强制通风反应器猪粪堆肥过程 TP 和 PO_4^{3-}-P 的变化

Fig. 7　Changes of TP and PO_4^{3-}-P during in-vessel swine manure composting

3　讨论

3.1　氮素保存的影响因素

研究表明,堆肥过程的温度、含水率、pH 值、有机质含量、C/N 及通风等多种参数均对氮、磷保存产生影响. 其中温度、含水率和通风是堆肥过程重要的控制参数. Szanto 等[6]的研究指出,堆肥过程中的翻堆操作和堆体温度影响 NH_3 的排放量.

畜禽粪便中的尿素和有机氮经过微生物的分解作用后很容易转化为氨气,例如尿素的分解如下:

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \longrightarrow 2NH_4^+ + 2OH^- + CO_2$$
$$\rightleftharpoons 2NH_3 + 2H_2O + CO_2$$

因此,根据化学平衡和亨利定律,畜禽粪便堆肥过程中 NH_4^+ 与 NH_3 的关系如下所示:

$$k_s = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3(1) \cdot H_2O]} \tag{4}$$

$$p_{NH_3} = K_{H,NH_3} C_{NH_3} \tag{5}$$

式中, k_s 为电离平衡常数,mol/L, K_{H,NH_3} 为不同温度下的 NH_3 亨利常数,Pa·L/mol,与温度、溶质和溶剂的性质有关.

$$K_{H,NH_3} = K_{H,NH_3,\Theta} \times e^{[-C\cdot(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_\Theta})]}$$

其中 T_Θ 为标准温度(298 K), $K_{H,NH_3,\Theta}$ 为标准温度下的 NH_3 亨利常数, C 为常数,1/K.

由平衡式(4)可知,pH 值增大,反应向右进行,促进 NH_3 的排放. 此外, k_s、K_H 与温度有关,温度越高,气体的溶解度越小. 本研究中, NH_3 的排放峰值分别出现在 3 个堆体的高温点,可能的原因是高温使气体在堆体液相中的溶解度减小,使 NH_3 以气态形式排放出堆体. 添加改性镁橄榄石的 R2 堆体 NH_3 的累计排放量高于其他 2 个堆体,可能归因于 R2 堆体的高温期较长和 pH 值变化较明显的双重贡献.

堆肥过程中,堆体含水率为生物化学反应提供基本条件,保持一定的含水率范围是成功堆肥的关键因素之一. 本试验过程中进行了补水操作,控制含水率基本在 45% ~65% 之间,为微生物新陈代谢提供了必要条件,而在整个堆肥过程中氨氧化菌和亚硝酸氧化菌均被检出,且均为革兰氏阴性菌(数据未显示). 在氨氧化菌的作用下,堆体中铵态氮被消耗,呈下降趋势,同时生成 NO_2^-,该步骤中也产生 N_2O, NO_2^- 进一步被氧化成 NO_3^-,完成硝化反应过程. 而反硝化反应包含 NO_3^- 转化为 NO_2^- 的过程,并产生 N_2O[20]. 在温度较低的堆肥后腐熟阶段,堆料中有明显 NO_2^--N 的积累,可能是低温影响了将 NO_2^- 氧化成 NO_3^- 的酶活性. 例如 R1 首先进入低温阶段, NO_2^- 含量高于其它 2 堆体,相应地 N_2O 排放通量也高,这一结果与 Fukumoto 等[3, 12]的研究相一致,表明温度对 N_2O 排放起到了关键作用.

3.2　堆肥过程氮素的物料衡算

猪粪堆肥过程的氮素衡算结果显示,添加改性镁橄榄石的堆体中 TKN 损失量为 14.39%,小于对照堆体(28.73%). 表 3 显示,综合考虑以 NH_3 和 N_2O 形式的 N 损失,R1 和 R2 堆体分别占初始 TKN 的 11.07% 和 6.384%,而对照堆体的 N 损失为初始 TKN 的 14.68%. 显而易见,R1 堆体和对照堆体的氮损失均以 N_2O 排放为主,R2 堆体的氮损失以 NH_3 排放为主. 所以,R1 的 NH_3 减排效果和 R2 的 N_2O 减排效果分别为最优. 而含氮气体的挥发、渗滤液的产生、"浓缩效应"等都将导致堆料 TKN 含量的变化. R1 堆体的 TKN 在开始 7 d 的下降趋势比其它 2 个堆体明显(图 4),主要原因是 R1 堆体的 pH 值高于另 2 个堆体[图 3(c)],导致堆体中的 NH_3 更易于挥发,此外,R1 堆体在最短时间内到达了高温(图 2),加速了水分蒸发并带出了含氮气体. TKN 在第 14 d 回升的主要原因是"浓缩效应",对应堆体的含水率为最低点[图 3(a)]. 进行补水后,对照堆体 TKN 的降低趋势明显,而 R1 和 R2 堆体中 TKN 含量下降缓慢,主要原因可能是经过一段反应时间,所添加的改性金属盐发挥了氮素保存的作用.

3.3　堆肥过程磷素的迁移转化

研究表明[15],猪粪堆肥过程中添加的金属离子(铁、钙、镁等)可在高磷浓度下产生共沉淀,提高了

表 3 强制通风反应器猪粪堆肥过程的氮素平衡

Table 3 Mass balance of nitrogen during in-vessel swine manure composting

堆体	NH_3 损失(以 N 计)		N_2O 损失(以 N 计)		N 损失合计[2)]
	累计排放量/g	损失率[1)]/%	累计排放量/$g \cdot m^{-2}$	损失率/%	/%
R1	0.527	2.147	9.133	8.921	11.069
R2	1.438	5.739	0.603	0.645	6.384
对照	0.774	3.462	10.154	11.219	14.682

1)损失率为累计排放量与初始总氮量的比值; 2)损失量不包含取样损失

堆肥中磷素植物利用的有效性. 在满足一定含水率并达到溶液过饱和度条件下,在畜禽粪便堆肥过程直接投加镁和无机磷,不仅能生成磷酸铵镁晶体,减少 N 的损失,并可使 P 转化为稳定态. 课题组以往的研究考察了添加镁盐堆体中不同形态磷的变化,结果表明镁盐的存在使磷向更稳定形态转变,并生成磷酸镁和磷酸铵镁混合晶体[14]. 本研究投加的材料分别为富含金属阳离子的改性赤泥和镁橄榄石以替代镁盐,由于其中有效金属离子浓度不易控制,增加了实际堆肥过程中结晶和沉淀反应发生的难度. 从试验开始并持续一段较长时间后,R1 堆体中水溶性的 PO_4^{3-}-P 明显低于另 2 个堆体,这表明 R1 堆体中其它更为稳定态磷所占比例高,利于控制堆肥产品土地利用时发生的磷流失. 已有研究表明[21],赤泥制备的吸附剂能很好地吸附去除污水中的磷,并且能在污水处理过程中常发生鸟粪石结晶反应[22]. 所以,在畜禽粪便堆肥过程中,一定含水率条件下,极可能存在赤泥的物理吸附和化学反应的双重作用,导致磷的形态发生转变.

4 结论

(1)温度和 pH 值显著影响猪粪堆肥过程中氨气的排放,这体现为堆肥高温期和 pH 值增幅较大时氨气排放量高. 而N_2O排放主要出现在猪粪堆肥前期和后腐熟期,且后腐熟期时环境气温较低,导致N_2O排放量尤为明显. 基于 NH_3 和N_2O气体形式的氮损失,添加改性赤泥的 R1 堆体和添加改性镁橄榄石的 R2 堆体的氮损失均少于对照堆体,分别占 TKN 的 11.07% 和 6.38%.

(2)研究结果表明,猪粪堆肥过程中,R1(添加改性赤泥)的 NH_3 减排效果和 R2(添加改性镁橄榄石)的N_2O减排效果分别为最优.

(3)猪粪堆肥结束时,添加改性金属盐的堆体中水溶性正磷酸盐含量均低于对照堆体. 同添加改性镁橄榄石相比,添加改性赤泥更利于降低猪粪堆肥过程中的正磷酸盐比例,有助于降低猪粪堆肥产品土地利用时因暴雨径流造成的磷素损失.

(4)应深入研究金属盐在畜禽粪便堆肥过程中保氮固磷和减排温室气体(N_2O)的作用机制,以便进一步改进具有同步保氮固磷和减排温室气体(N_2O)效果的畜禽粪便堆肥工艺.

参考文献:

[1] Wei Y S, Fan Y B, Wang M J, *et al.* Composting and compost application in China [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2000, **30**(4): 277-300.

[2] IPCC. Climate Change 2007 Synthesis Report (Full report), Intergovermental Panel on Climate Change [R]. Valencia, Spain: 2007.

[3] Fukumoto Y, Osada T, Hanajima D, *et al.* Patterns and quantities of NH_3, N_2O and CH_4 emissions during swine manure composting without forced aeration--effect of compost pile scale [J]. Bioresource Technology, 2003, **89**(2): 109-114.

[4] Cooperband L R, Good L W. Biogenic phosphate minerals in manure: implications for phosphorus loss to surface waters[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(23): 5075-5082.

[5] Chiumenti A, Da Borso F, Rodar T, *et al.* Swine manure composting by means of experimental turning equipment[J]. Waste Management, 2007, **27**(12): 1774-1782.

[6] 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 Technology, 2007, **98**(14): 2659-2670.

[7] El Kader N A, Robin P, Paillat J M, *et al.* Turning, compacting and the addition of water as factors affecting gaseous emissions in farm manure composting[J]. Bioresource Technology, 2007, **98**(14): 2619-2628.

[8] Shen Y, Ren L, Li G, *et al.* Influence of aeration on CH_4, N_2O and NH_3 emissions during aerobic composting of a chicken manure and high C/N waste mixture[J]. Waste Management, 2010, doi:10.1016/j.wasman.2010.1008.1019.

[9] Vanotti M B, Szogi A A, Vives C A. Greenhouse gas emission reduction and environmental quality improvement from implementation of aerobic waste treatment systems in swine farms [J]. Waste Management, 2008, **28**(4): 759-766.

[10] 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.

[11] Gao D, Chen T B, Liu B, *et al*. Releases of pollutants from poultry manure in China and recommended strategies for the pollution prevention[J]. Geographical Research, 2006, **25**(2): 311-319.

[12] Fukumoto Y, Suzuki K, Osada T, *et al*. Reduction of nitrous oxide emission from pig manure composting by addition of nitrite-oxidizing bacteria[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(21): 6787-6791.

[13] Maeda K, Hanajima D, Morioka R, *et al*. Characterization and spatial distribution of bacterial communities within passively aerated cattle manure composting piles [J]. Bioresource Technology, doi:10.1016/j.biortech.2010.1007.1057.

[14] **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.

[15] Ren L, Schuchardt F, Shen Y, *et al*. Impact of struvite crystallization on nitrogen losses during composting of pig manure and cornstalk[J]. Waste Management, 2010, **30**(5): 885-892.

[16] **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.

[17] **曾小岚, 郑嘉熹, 魏源送, 等. 不同改性金属盐对猪粪堆肥过程氮磷保存的影响**[J]. **环境科学**, 2010, **31**(8): 1959-1965.

[18] **王跃思, 王明星. 静态箱/气相色谱法自动检测农田N_2O排放**[J]. **分析测试技术与仪器**, 1997, **3**(1): 10-15.

[19] Thompson W H, Leege P B, Millner P D, *et al*. Test Methods for the Examination of Composting and Compost[M]. Bethesda: Joint Project of the United States Department of Agriculture and the United States Composting Council, 2002.

[20] **单德鑫, 李淑芹, 许景钢. 固体有机废物堆肥过程中氮的转化**[J]. **东北农业大学学报**, 2007, **38**(2): 265-269.

[21] 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.

[22] Doyle J D, Parsons S A. Struvite formation, control and recovery [J]. Water Research, 2002, **36**(16): 3925-3940.