

# 污泥堆肥过程中氮素损失机理及保氮技术

周少奇 李端

(华南理工大学环境科学与工程系 广州 510640)

**摘要** 堆肥化是污泥处置中的一种有效的资源回用方法,但是在堆肥化过程中 N 的损失可大大降低堆肥的农用价值,进而限制了污泥堆肥的使用。本文对污泥堆肥化过程中, N 素的转变与损失机理采用生化反应电子计量学进行了探讨,并且讨论了固定 N 源、降低 N 素损失、提高堆肥农用价值的方法。

**关键词** 堆肥; N; 鸟粪石

**分类号** X7

随着我国公众环境意识的加强,城市污水处理力度将逐渐加大,而污水处理的传统活性污泥法必将产生大量的污泥。一般城市污水处理厂所产生的污泥约为处理水的体积的 0.5% 左右,但两者的处理费用基本相当,因此污泥的最终处置将直接牵制到污水处理场的正常运行<sup>[1]</sup>。

由于污泥中含有丰富的 N、P、K 等营养元素,因此污泥经过堆肥化后,其产品是优良的土壤调节剂,可用于土壤修复和改良。污泥中 N 的含量是确定它们的农用价值最重要的参数之一,但是在堆肥过程中,初始堆料大约 20%~70%<sup>[2]</sup>的 N 素会损失掉,而致使堆肥肥力减小,极大影响堆肥的农用价值。

## 1 氮素的转变与损失的生化反应机理

自然界, N 的循环包括氨化作用、硝化作用、反硝化作用、固 N 作用。同样的,堆肥过程中 N 素的转化主要包括两方面: N 素的固定和释放。通常堆肥结束后, N 素都有一定的损失,这主要是由于有机 N 的矿化和持续性 N 的挥发以及 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的可能反硝化。

### 1.1 N 素的损失现象、形式

堆肥过程一般有 3 个阶段,堆肥初始阶段;高温发酵阶段;低温腐熟保肥阶段,以下按照各个阶段分别介绍。

**1.1.1 堆肥初始阶段** 堆肥开始后,在微生物的作用下,有机质(OM)矿化成简单的蛋白质,并放出 NH<sub>3</sub>。Sánchez-Monedero MA<sup>[3]</sup>研究发现, N<sub>T</sub> 和 N<sub>org</sub> 随着反应的进行,含量略有上升(因为 OM 矿

化、重量损失、导致 N<sub>T</sub>、N<sub>org</sub> 浓度变化),但是, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 变化很大,在堆肥化开始的 1 周内,在 OM 降解最剧烈时, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 达到最大浓度(N<sub>org</sub> 矿化产生 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N),其后含量逐渐减少。大量反应产生的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 可能暂时抑制微生物活动的发展,使微生物活动增长变慢,并且随着可供降解的 OM 的减少,OM 的降解速度也逐渐减小。在堆肥大约 4 天后,部分 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 经硝化作用,生成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N。事实上,在整个堆肥化阶段,硝酸盐一直呈增长趋势。

Sommer SG<sup>[4]</sup>研究了儿种气态 N 的损失,发现在堆肥的最初 0~20 天内, N<sub>2</sub>O 浓度与环境浓度相近,因为硝化和反硝化微生物一般不是嗜热菌。可见,在堆肥初始阶段,硝化、反硝化作用都不是很剧烈,特别是反硝化作用。

NH<sub>3</sub> 在堆肥最初 20 天内就开始释放,相比而言,瑞典研究显示<sup>[4]</sup>,防水油布能将 NH<sub>3</sub> 的损失减少到未盖防水油布的损失 NH<sub>3</sub> 的 10%。这表明防水油布的低孔隙度,可以防止空气通过覆盖物交换,如果 NH<sub>3</sub> 的释放由于有覆盖物而减少。NH<sub>3</sub> 的损失量逐渐增多,它的释放速率在最初的 5 天内,上升到一个最高值,然后逐渐下降,直至恒定。

在堆肥前,将堆肥物料压实,并且蒙上低孔隙度的防水油布,可以将少气态 N 的损失,堆肥中由于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的损失减少了有机 N。大概 2% 的 N 从滤液中损失掉了<sup>[4]</sup>。但是笔者认为将堆料压实,不利于氧的交换。所以用防水油布将堆体蒙起来,倒是可取的方法。

1.1.2 堆肥高温阶段 在堆肥化进入嗜热阶段后,堆肥开始的 2~3 周内积累的高浓度的  $\text{NH}_4^+$  就开始下降,在嗜热阶段,由于高温,硝化反应几乎难以发生。只有当温度降到 40 以下时,才检测到发生硝化反应,生成  $\text{NO}_3^-$ -N,这一过程进行的剧烈程度依赖于硝化细菌可利用的  $\text{NH}_4^+$ -N 的数量。这似乎表明  $\text{N}_{\text{org}}$  矿化是硝化的一个限制性步骤,同时也意味着硝化反应主要发生在堆肥后期阶段。

1.1.3 堆肥低温腐熟保肥阶段 温度下降后,  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度开始上升,并且由于前阶段积累的大量 AN 在硝化作用下,  $\text{NO}_3^-$ -N 上升到更高值,这说明在堆体中有好氧硝化区和缺氧反硝化区。堆体中  $\text{N}_2\text{O}$  和高浓度的 TAN 可能是由硝化过程中,并且作为一个反硝化的中介产物产生的。在堆肥的最后阶段,有机 N 很少发生矿化,这也减少了硝化细菌可利用的  $\text{NH}_4^+$ -N,因此硝化作用主要发生在腐熟阶段,温度接近周围环境温度的情况下。

1.1.4 影响因素 由以上分析可知,堆肥过程中,N 素损失主要是 N 的挥发和滤液流失。其中犹以前者为主。气态损失掉的 N 素包括  $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、可能还有  $\text{NO}_x$  化合物,其中  $\text{NH}_3$  的损失为剧,而挥发性 N 素的损失与可利用 C 素、氧化程度之间的平衡有关。尽管动态堆肥可能加速气态 N 的挥发,

但是 Tiquia SM 等人通过猪粪和稻秆的联合堆肥发现,翻转与不翻转对 N 素的损失影响并不显著,而堆肥初始 C/N 比才是影响 N 素损失的关键因素,较高的 C/N 比可以提高稳定性,低浓度 N 能减少硝化反应和反硝化反应,减少滤液中 N 的损失。另外,滤液也是 N 素损失的一个重要因素,如果是露天堆肥,还跟降雨条件有关。

## 2.2 生化反应机理

生物化学反应过程中,存在着电子的得失,这种电力流也是一种能量守恒,即生化反应电子流守恒原理,笔者认为一旦生化反应实现电子流守恒,则它同时保证了生化反应的物质守恒和能量守恒。堆肥过程中 N 素的转变也同样遵循这个原理。

堆肥混合物中绝大多数 N 为有机 N,基本上以构成结构的蛋白质和简单的肽形式存在。一小部分有机 N 在微生物活动下经氨化作用矿化成  $\text{NH}_3$ 。生成的  $\text{NH}_3$  依不同堆肥化混合物条件而经历不同过程,它经过的转变有如下几种,用生化反应电子计量学公式表示如下<sup>[5]</sup>:

(1)  $\text{NH}_3$  溶解,出现  $\text{NH}_4^+$ ,然后被混合物微生物固定,以它作 N 源,又转化成有机 N,或者以  $\text{NH}_4^+$  的形式渗滤损失。

(2) 在高温下,pH 值高于 7.5 时,  $\text{NH}_3$  也可挥发掉。

(3) 被硝化细菌氧化成  $\text{NO}_3^-$ ,溶于液体,最后经渗滤液损失掉,在消化过程中,可能有中间产物,  $\text{NO}_2^-$ 。

或者(5)进一步还原为  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 。其电子计量学公式如下所示:

$$\frac{1}{r} C_a H_b O_c N_d + \frac{1-f_s}{4} O_2 + \frac{d f_s}{s} NH_4^+ + \frac{d f_s}{s} HCO_3^- + \frac{d}{r} H^+ = \frac{d}{r} NH_4^+ + \frac{f_s}{s} C_a H_b O_c N_d + \left[ \frac{a}{r} - \frac{(a-d)f_s}{s} \right] CO_2 + \left[ \frac{1-f_s}{2} + \frac{(2a+d-e)f_s}{s} - \frac{2a-c}{r} \right] H_2O$$

$$r=2a+b-2c-3d;$$

$$s=4\hat{a}+\hat{a}-2\hat{a}-3\hat{a}.$$

其中  $f_s$ : 电子供体用于细胞合成的分量, a、b、c、d 分别为电子供体分子式中 C、H、O、N 的原子数,  $\hat{a}$ 、 $\hat{a}$ 、 $\hat{a}$  分别为细胞物质 C、H、O、N 的原子个数。

亚硝化单胞菌:

$$\frac{10+3f_s}{40} NH_4^+ + \frac{1-f_s}{4} O_2 + \frac{f_s}{4} HCO_3^- = \frac{f_s}{20} C_5H_7O_2N + \frac{1}{6} NO_2^- + \frac{5-3f_s}{15} H^+ + \frac{10+9f_s}{60} H_2O$$

硝化细菌:

$$\frac{5+2f_s}{40} NH_4^+ + \frac{1-f_s}{4} O_2 + \frac{f_s}{4} HCO_3^- = \frac{f_s}{4} C_5H_7O_2N + \frac{1}{8} NO_3^- + \frac{5-4f_s}{20} H^+ + \frac{5+6f_s}{40} H_2O$$

(4) 在反硝化细菌作用下,  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  又可以变成  $\text{NH}_3$ , 通过挥发损失掉。

微生物以  $\text{NO}_3^-$  为 N 源,对  $\text{NO}_3^-$  进行完全反硝化

$$\frac{1}{4} (COD) + \frac{28-23f_s}{140} NO_3^- + \left[ \frac{d}{r} H^+ \right] = \frac{f_s}{28} C_5H_7O_2N + \frac{1-f_s}{10} N_2 + (\text{其他})$$

微生物以  $\text{NO}_3^-$  为 N 源, 将  $\text{NO}_3^-$  转化成  $\text{NO}_2^-$  (即非完全反硝化)

$$\frac{1}{4}(\text{COD}) + \frac{14-13f_s}{28}\text{NO}_3^- + \left[\frac{f_s}{28} + \frac{d}{r}\right]\text{H}^+ = \frac{f_s}{28}\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \frac{1-f_s}{2}\text{NO}_2^- + (\text{其他})$$

微生物以  $\text{NO}_2^-$  为 N 源, 对  $\text{NO}_2^-$  进行完全反硝化

$$\frac{1}{4}(\text{COD}) + \frac{26-23f_s}{78}\text{NO}_2^- + \frac{d}{r}\text{H}^+ = \frac{f_s}{26}\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \frac{1-f_s}{10}\text{N}_2 + (\text{其他})$$

微生物以  $\text{NH}_4^+$  为 N 源, 对  $\text{NO}_3^-$  进行完全反硝化

$$\frac{1}{4}(\text{COD}) + \frac{1-f_s}{5}\text{HNO}_3 + \frac{f_s}{20}\text{NH}_4^+ + \frac{d}{r}\text{H}^+ = \frac{f_s}{20}\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \frac{1-f_s}{10}\text{N}_2 + (\text{其他})$$

以上第 2 个和最后 1 个诸式中, 只有当 COD 代表含 N 有机物时, 才考虑加上  $\frac{d}{r}\text{H}^+$  项。

那些无机形式的 N ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HNO}_3$ ), 从农业观点来看, 是最令人感兴趣的, 因为它们可以直接被植物根系吸收, 进而硝化过程可被当作堆肥化的一个腐熟指标。

## 2 N 素的保持方法

### 2.1 物理方法 - 改善堆肥条件

减少堆肥中 N 素损失的方法, 一种是在堆肥化过程中采取必要的措施, 调整堆肥化条件。(1) 用静态混合系统代替经典的翻转条垛系统能减少气态  $\text{NH}_3$  的挥发;(2) 加入富含 C 的物质, 提高 C/N 比。Suzelle Barrington 等人研究指出堆肥化过程中, C 的损失与 N 的损失成高度反比关系<sup>[6]</sup>。但是也有人坚持认为, 加入富含 N 的废弃物, 不能明显有效地降低堆肥化与堆肥腐熟时的 N 损失<sup>[7]</sup>。(3) 给堆体蒙上低孔隙度的防水油布;(4) 调整堆体的 pH 值 < 7.3, 减少  $\text{NH}_3$  挥发。堆体 pH 值始终低于 7.3, 能优化  $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$  平衡朝向质子化形态。比如加入廉价的  $\text{FeCl}_3$ , 降低 pH 值<sup>[8]</sup>。(5) 以木质纤维素的物质, 比如稻壳、锯末等作膨胀剂。Witter and Lopez - Real<sup>[9]</sup> 强调以木质纤维素的物质作膨胀剂的重要性, 以缩小 N 的损失。

### 2.2 化学方法

2.2.1 添加化学药剂 另外一种方法, 就是在堆体中加入其它化学物质, 减少堆肥过程中 N 的损失。已有研究用一些诸如泥炭、沸石和玄武岩的调理剂, 来吸收堆肥化中的  $\text{NH}_3$ <sup>[10]</sup>。钙和镁盐也被加入沉降  $\text{NH}_3$ (以碳酸盐), 并去除可能导致 pH 上升的碱。Liao 等<sup>[11]</sup> 发现泥炭和蛭石是堆肥化过程中, 管理  $\text{NH}_3$  的良好调理剂。同时还可以利用半腐熟堆肥。

栗绍湘等人研究发现, 在垃圾发酵时在堆体上覆盖半腐熟垃圾, 或者与半腐熟垃圾一起堆肥, 都能减少 N 素的损失, 并且他们还针对氨的弱碱性, 能与酸性物质中和的原理, 加入  $\text{FeSO}_4$  来吸取氨, 均取得了较好结果<sup>[12]</sup>。

2.2.2 鸟粪石结晶法 鸟粪石 ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 的沉淀是厌氧处理设备中常有的现象。在污泥的厌氧发酵或消化池上清液中往往含有高浓度的氨, 它是与所投加的金属离子 (如  $\text{Mg}^{2+}$ ) 反应而生成的, 报道表明, 由于这种反应的速度相当快, 因而一般情况下较难以在初沉污泥发酵池中避免鸟粪石的形成, 北美的不少处理厂往往因此而发生管道的堵塞问题<sup>[13]</sup>。

另一方面鸟粪石中含有磷酸铵镁, 它难溶于水, 是一种复合盐缓效肥料, 可以减少肥料的流失, 提高肥料利用率, 国内外关于磷酸铵镁肥料的研制很多<sup>[14]</sup>。Wrigley 已发现, 鸟粪石与传统肥料相比, 鸟粪石能促进植物生长, 并且还还可作为家禽的饲料, 并用于医药、造纸、涂料等产品的生产<sup>[15]</sup>。

将鸟粪石结晶反应应用于好氧堆肥过程。水溶性的 Mg、P 盐加入到堆肥化混合物中, 诱导  $\text{NH}_3$  沉积到鸟粪石晶格中。Yeon-Koo Jeong<sup>[16]</sup> 进行研究, 在堆体中加入的 Mg、P 各相当于堆肥混合物中总 N 的 20% (molar), 结果发现, 加入 Mg、P 盐对堆肥化的负面影响是: pH 值、温度没有什么影响, 但是 Mg、P 盐的大量加入, 导致堆肥混合物盐度上升, 从而延缓 OM 的降解。但是堆肥几个月后, 这种差异微乎其微了。加入 Mg、P 盐的正面影响: 加了 Mg、P 盐的堆体比未加的堆体,  $\text{NH}_3$  的损失达到最高值的时刻延迟了 4 天, 而且最高值远低于未加 Mg、P 盐的堆体 (表 1)<sup>[16]</sup>。

可以假定加入的 Mg、P 盐与  $\text{NH}_3$  反应, 形成鸟粪石晶体, 但是大量 TAN 产生, 又会抑制微生物

表 1 投加 Mg、P 盐对总氨态氮 (TAN) 损失的影响

Table 1 Effect of addition of Mg and P salts on TAN loss from compost

	TAN	TAN (lost)	损失 NH <sub>3</sub> /初始 N
加 Mg、P 盐的堆体	14.3g/kgTS	3.7g	4.8%
未加 Mg、P 盐的堆体	5.6g/kgTS	16.9g	22.0%

活动。但是如果提供了足够的基质,大量 TAN 对微生物活动没有显著作用。

向堆体中加入 Mg、P 盐,导致堆肥总盐度上升,高盐度会降低堆肥循环可能性。用诸如 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 能缓解这个问题。Shulze - Rettmer<sup>[17]</sup>建议用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 MgO 在废水处理设备中生成鸟粪石,来避免出现高盐度这样的问题。但 Mg、P 盐会导致生产成本低,应考虑加入一些含有鸟粪石晶体的 Mg、P 的废物。另外,堆肥中的氮通常被转化为硝酸盐,或者以鸟粪石堆肥之所以可以保留 N,是由于以鸟粪石晶体形式存在的 N 在硝化和反硝化之前,就已经被溶入水中了。因为堆肥中的湿度低,鸟粪石晶体的溶解可能受到限制。考虑到微生物活性和 N 的保持,需要研究确定加入的 Mg、P 盐的最佳剂量。

### 3 结 语

堆肥化是一个复杂的生物过程,在该过程中,如果处理不当,N 源通过挥发和滤液的损失是相当可观的,而这种缺 N 的堆肥在最后投用于土壤时,不仅肥效不高,而且还可能夺取土壤中的 N,破坏土壤营养平衡。因此在堆肥化过程中有必要采取一定的措施,以减少堆肥化中 N 源的损失,这是必要而重要的。

### 参考文献

- 1 乔显亮, 骆永明, 吴胜春. 污泥的土地利用及其环境影响. 土壤, 2000, 32 (2): 79~85
- 2 Tiquia SM, Richard TL, M.S.Honeyman. Carbon, nutrient, and mass loss during composting. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2002, 62 : 15~24
- 3 Sánchez-Monedero MA, 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. Bioresource Technology, 2001, 78: 301~308
- 4 Sommer SG. Effect of composting on nutrient loss and nitrogen availability of cattle deep litter. European Journal of Agronomy, 2001, 14: 123~133
- 5 周少奇. 城市污泥处理处置与资源化. 广州: 华南理工大学出版社, 2002, 53~54
- 6 Suzelle Barrington, Denis Choini ere, et al. Effect of carbon source on compost nitrogen and carbon losses. Bioresource Technology, 2002, 83: 189~194
- 7 Eklind Y, Kirchmann H. Composting and storage of organic household waste with different litter amendments : nitrogen turnover and loss. Bioresource Technology, 2000, 74: 125~133
- 8 Boucher VD, Revel JC, et al. Reducing ammonia losses by adding FeCl<sub>3</sub> during composting of Sewage sludge. Water, Air, and Soil Pollution, 1999, 112: 229~239
- 9 Witter E, Kirchmann HJM. Nitrogen losses during the composting of sewage sludge and the effectiveness of clay soil, zeolite, and compost in adsorbing the volatilized ammonia. Biological Waste, 1988, 23: 279~294
- 10 Bernal MP, Lopez-Real, et al. Application of natural zeolites for the reduction of ammonia emission during the composting of organic wastes in a laboratory composting simulations. Bioresource Technology, 1993, 43: 35~39
- 11 Liao PH, Jones LAK, et al. Composting of fish wastes in a full-scale in-vessel system. Bioresource Technology, 1997, 59: 163~169
- 12 栗绍湘, 李玉俊, 郭鸿嘉等. 堆肥过程中的保氮技术. 环境卫生工程, 2001, 9(4): 185~186
- 13 沈耀良. 废水生物脱氮除磷工艺设计和运行中需要考虑的几个问题. 环境科学与技术, 1996, 2: 36~41
- 14 曾之平, 赵天渊, 任保增等. 利用碱厂滤过母液制取磷酸铵镁的研究. 纯碱工业, 1995, 6: 14~19
- 15 Wrigley TJ, Webb KM, Venkitachalm H. A laboratory study of struvite precipitation after anaerobic digestion of piggery wastes. Bioresource Technology, 1992, 41: 117~121
- 16 Yeon-Koo Jeong, Jin-Soo Kim. A new method for conservation of nitrogen in aerobic composting processes. Bioresource Technology, 2001, 79: 129~133
- 17 Schulze-Rettmer R. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-hosphate. Water Science Technology, 1999, 23: 659~667

- in selected European commercial composts. *Compost Science and Utilization*, 1997, 5 (4): 31~39
- 17 Lidia. Giuffré De López Came. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *Science of Total Environment*. 1997, 204 (3): 245~250
- 18 Chen HM, Zheng CR, Tu C, et al. Heavy metal pollution in soils in China. *Ambio*, 1999, 28: 130~134
- 19 Moolenaar SW and Beltrami P. Heavy metal balances of an Italian soil as affected by sewage sludge and Bordeaux mixture applications. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27 (4): 828~835

## CHANGES IN TRACE ELEMENT CONTENTS IN GREENHOUSE SOILS AND YEARS OF VEGETABLE CULTIVATION

Li Decheng<sup>1</sup> Hua Jianming<sup>2</sup> Li Zhongpei<sup>1</sup> Zhou Xiang<sup>3</sup> Zhang Taolin<sup>1</sup> VELDE B<sup>4</sup>

(1 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*; 2 *Xinxiang City Agricultural Comprehensive Development Office Xinxiang, Henan 453000*; 3 *Soil and Fertilization Station of Yancheng, Yancheng 224002*; 4 *Laboratoire de Géologie, CNRS 4385, ENS 75231 Paris Cedex*)

**Abstract** This paper was focused on changes in contents of trace elements in greenhouse soils under vegetable cultivation for 0 (CK), 1, 5, 8 and 11 years. The results showed that: Except Mo, there were little differences observed in Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn contents from depth to depth within 0-40 cm; trace element contents decreased significantly in the first year after the field was turned into greenhouse for vegetable cultivation, but they increased significantly afterwards and reached a relative balance after five years; certain positive linear correlations were somewhat found among Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn contents; large amounts of poultry dung and compound fertilizer were possibly the main sources for the increase in trace element contents in these soil, no soil pollution happened but attention should be paid to the severe deficiency of Mo in the soil

**Key words** Trace element, Vegetable greenhouse, Cultivated year, Soil

\*\*\*\*\*

(上接第 484 页)

## MECHANISM OF NITROGEN LOSS AND TECHNIQUE FOR NITROGEN CONSERVATION IN COMPOSTING OF SLUDGE

Zhou Shaoqi Li Duan

( *Department of Environmental Science & Engineering, SCUT, Guangzhou 510640* )

**Abstract** Composting is an effective alternative for treating sludge to recycle it as resource, but the loss of nitrogen in composting may greatly affect agricultural value of the compost, thus limiting the use of sludge as manure. In this paper, the mechanism of nitrogen loss in composting is analyzed by using electronic stoichiometry of biochemical reactions, and techniques for nitrogen conservation are explored as well.

**Key words** Composting, Nitrogen, Struvite crystals