

木炭对污泥堆肥有机质减量和腐熟度的影响

张继宁¹, 吕凡¹, 邵立明¹, 何品晶^{1,2}

(1. 同济大学 固体废物处理与资源化研究所, 上海 200092;

2. 住房和城乡建设部村镇建设司农村生活垃圾处理技术研究与培训中心, 上海 200092)

摘要: 以木炭为供试生物炭, 分别添加污泥初始质量 0, 10%, 20% 和 30% 的木炭, 通过元素分析和红外光谱技术, 研究木炭促进污泥堆肥过程中碳减量和氮减量的效果。结果表明: 随着木炭添加量的增加, 污泥中碳的质量分数显著减少; 堆肥结束时, 相比未添加木炭工况, 添加木炭工况的碳减量程度和氮减量程度分别提高了 18.3%~27.8% 和 10.3%~17.2%; 污泥堆肥的芳构化程度和稳定度相应提高, 多糖、蛋白质类和脂肪类成分减少。

关键词: 木炭; 污泥; 碳减量; 氮减量; 堆肥

中图分类号: X705

文献标志码: A

Key words: wood biochar; sewage sludge; C-loss; N-loss; compost

Impact of Wood Biochar on Organics Degradation and Maturity of Sewage Sludge

ZHANG Jining¹, LÜ Fan¹, SHAO Liming¹, HE Pinjing^{1,2}

(1. Institute of Waste Treatment and Reclamation, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Centre for the Technology Research and Training on Household Waste in Small Towns & Rural Area of the Ministry of Housing and Urban-Rural Development of People's Republic of China, Shanghai 200092, China)

Abstract: Elemental analysis method and Fourier transform infrared spectroscopy method were applied to the investigation of the effect of wood biochar on carbon loss and nitrogen loss of sewage sludge. Wood biochar was added on four levels, i.e., 0, 10%, 20%, and 30% of sewage sludge fresh weight. The results show that with the increasing of the wood biochar addition, the carbon content of sludge decreases significantly. Carbon loss is 18.3%~27.8% higher than the control. However, nitrogen loss is 10.3%~17.2% higher than the control. The reduction of polysaccharides, protein and aliphatic components, and a relative increase of aromatic components and compost maturity are proved by increasing wood biochar addition.

污泥是污水处理厂产生的固态废弃物, 含有大量有机质、植物营养元素以及重金属、病原菌、有机污染物等。堆肥法处理成本低廉, 能有效杀灭病原菌, 可使污泥达到减容和稳定化的效果, 是污泥无害化和农肥化的重要途径之一。加入不同化学、物理及微生物添加剂来促进堆肥的腐熟和提高堆肥产品品质成为堆肥研究的热点。常用的添加剂包括泥炭、沸石等天然吸附剂, 秸秆等富碳物质和外源微生物制剂^[1]等。生物炭是在低氧以及相对低温条件下, 通过热解将木材、草、落叶、秸秆、动物粪便或其他农作物废物碳化, 产生的一类稳定的、高度芳香化、富含有机碳的固态物质^[2]。已有报道将生物炭应用于禽畜粪便堆肥过程中, 发现生物炭的多孔、疏水性和低密度特性能改善堆肥通气状况^[3]; 生物炭的多孔性和大比表面积能够为微生物生存提供附着位点和较大空间, 影响和调控堆肥微环境内微生物菌群结构和酶活力^[4]; 增加堆肥腐殖质中胡敏酸碳含量^[5-6]; 生物炭的吸附性能对物料中的 NH_4^+-N , NO_3^--N 及气态 NH_3 等有很强的吸附作用^[3,7]。但是, 这些研究大多以禽畜粪便为堆肥原料, 并没有探讨生物炭对污泥堆肥过程中的腐熟演化, 以及生物炭对堆肥腐熟度的影响。

本文以木炭为供试生物炭投加到污泥中, 分析外源木炭对堆肥腐熟过程及对堆肥产品品质的影响, 并通过元素分析和红外光谱法分析评价不同阶段的物料性质, 探索其对堆肥过程污泥碳和氮有机质减量与堆肥腐熟过程的影响规律。

收稿日期: 2013-05-13

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大水专项(2011ZX07303-004-03); 国家“八六三”高技术研究发展计划(2012AA063504); 霍英东教育基金(132012); 上海市优秀学科带头人计划(10XD1404200)

第一作者: 张继宁(1978—), 女, 农学博士, 主要研究方向为固体废物处理与资源化。E-mail: j. n. zhang@163. com

通讯作者: 何品晶(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为固体废物处理与资源化。E-mail: solidwaste@tongji. edu. cn

1 材料与方法

1.1 堆肥原料

试验用脱水污泥取自上海市曲阳生活污水处理厂. 所用的填料为稻草, 并切割成 2~5 cm 长度的节段. 木炭为热解温度 400~500 °C 的果木炭, 直径 2~4 mm. 原料基本性质如表 1 所示.

表 1 原料的基本性质

Tab.1 The characteristics of the raw materials

参数	污泥	木炭	稻草
水质量分数/%	81.6±0.50	0	10.0±0.25
挥发性固体质量分数/%	62.20±3.20	40.00±2.40	95.20±1.18
pH 值	7.63±0.15	8.43±0.18	7.20±0.10
C 质量分数/%	33.15±0.13	49.72±1.67	42.19±0.26
N 质量分数/%	5.33±0.03	0.80±0.02	1.07±0.06
H 质量分数/%	4.85±0.09	2.43±0.10	5.78±0.01
C/N	6.22	62.15	39.42

1.2 试验设计

好氧堆肥试验是在由泡沫制成的隔热箱式反应器中进行, 反应器有效体积 12.0 L. 反应器底部安装有机玻璃通风管使气流通过堆体. 堆体中心设置一个可吸取气体的探头, 通过测氧仪(CYS-1, 学联, 中国)监测堆体中氧气体积分数, 同时设置温度热电偶, 通过温度计(TES-1306, 台湾, 中国)监测堆体温度. 采用带定时器控制的真空泵对堆体进行通风, 通风速率由玻璃转子气体流量计控制, 通风速率定为 $0.03 \text{ m}^3 \cdot (\text{h} \cdot \text{kg})^{-1}$ (物料湿基). 反应器放置于 35 °C 恒温室内.

试验首先采用稻草作为填料, 按照污泥初始质量的 1/5 与污泥混合^[8]. 在此基础上设定四个工况, 编号分别为 WB0, WB10, WB20 和 WB30, 即木炭的添加量分别对应为污泥湿基质量的 0, 10%, 20% 和 30%, 每个工况各有两次重复. 将堆肥原料充分混匀, 调节混合物料中水的质量分数为 65%~70%, 以人工翻堆方式进行混合, 每七天翻堆一次, 堆肥时间为 21 d.

1.3 测试指标和分析方法

堆肥前七天每天多次测定堆体温度, 此后每天各测两次堆体温度, 取平均值. 分别于堆肥试验的第 0, 7, 14 和 21 天取样, 并混合均匀. 取得的鲜样分成两份, 一份于 105 °C 下烘干 24 h, 测定物料中水的质量分数; 另一份鲜样经冷冻干燥获得冻干样品, 挑出稻草, 再筛分出木炭, 残余物为污泥样品, 用粉碎机将其粉碎至 $<75 \mu\text{m}$, 即为待分析样品. 用元素分析

仪(Vario EL III, Germany)测定冻干污泥样品中碳和氮组分的质量分数. 冻干污泥样品与干燥的 KBr ($w_{\text{污泥样品}}:w_{\text{KBr}}=1:200$) 磨细混匀压片后, 用 FT-IR 光谱仪(Nicolet 5700, USA)在 $4000\sim500 \text{ cm}^{-1}$ 进行扫描, 扫描间隔 2 nm, 记录其光谱图. 以干燥的 KBr 为背景值, 所有样品的测定条件完全一致.

2 结果分析与讨论

2.1 堆肥过程中堆体温度变化

堆体中心位置的平均温度变化曲线如图 1 所示, 图中的误差线显示两平行数据的范围. 可以看出, 堆体的温度变化主要经历了升温、高温、中温和降温四个阶段. 堆肥初期, 物料中易分解的有机物在微生物的作用下迅速分解, 分解代谢产生的热量使堆体温度迅速上升, 至堆肥第 2 天, 四个工况 WB0, WB10, WB20 和 WB30 的温度分别达到了峰值, 但不同工况表现出差异, WB30 工况的温度最高达 56.6 °C, 随后为 WB20(53.5 °C), WB10(48.9 °C) 和 WB0(48.9 °C). 此后由于水蒸气带走了大量热能, 堆体温度逐渐降低. 第一次翻堆(7 d)后, 堆体温度逐渐上升, 再一次达到温度峰值, 四个工况 WB0, WB10, WB20 和 WB30 的温度峰值分别达到 37.0 °C, 42.9 °C, 50.4 °C 和 50.9 °C, 已明显低于第一次温度峰值, 仍呈工况 WB30>WB20>WB10>WB0 的趋势. 这是由于翻堆促进了物料的均匀混合, 微生物继续分解有机物中残留的难降解成分, 如纤维素等, 产生的热量导致了第二次温度峰值. 第二次翻堆(14 d)操作后, 堆体温度略有上升, 四个工况的温度趋于一致, 说明堆体可降解有机物质基本被降解完全, 堆体自身产热较少, 堆体基本达到稳定. 四个工况的污泥和稻草添加量一样, 外界环境条件也相同,

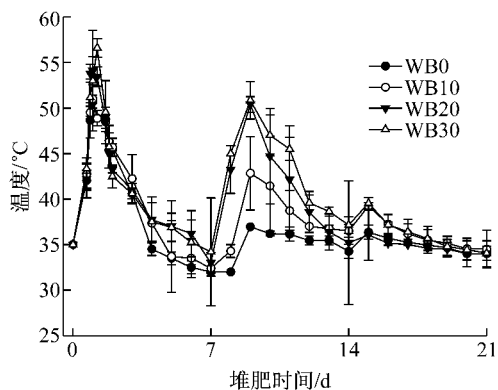


图 1 污泥堆肥过程中堆体温度变化

Fig.1 Variation of material temperatures during composting process

表现出的温度差异在于木炭添加量的不同。

2.2 堆肥过程污泥中碳和氮的减量

堆肥过程中碳和氮减量遵循一级反应动力学规律(见式1)^[9],可得到其与堆肥时间的关系如图2和3所示。

$$\frac{V_{C-loss}}{V_{N-loss}} = U(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

式中: V_{C-loss} , V_{N-loss} 分别为随时间变化的污泥中碳和氮的减量值,%; U 为污泥中碳和氮的最大减量值,%; t 为堆肥时间,d; k 为常数,d⁻¹。

从图2可以看出,四个工况下污泥中碳的质量分数在不断减少。WB0工况和WB10工况在堆肥第0~7天和第7~14天碳的减量差异不大,在第14~21天工况WB10的碳质量分数较WB0工况显著减少,堆肥结束时碳减量达63.9%,比WB0工况的54.0%增加了18.3%。WB20和WB30工况在堆肥初期就表现出比WB10和WB0工况碳减量迅速增加的趋势,虽然两个工况的差异并不明显,但在整个堆肥阶段都一直高于其他两个工况;至堆肥末期,WB20和WB30工况的碳减量值最大,达69.0%和67.0%,分别比WB0工况增加27.8%和24.1%。

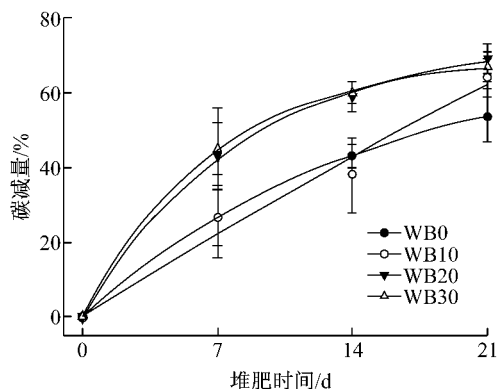


图2 堆肥过程污泥中碳减量变化

Fig.2 C-loss of sludge during composting process

从图3可以看出,四个工况下污泥中氮质量分数的减少趋势不同。对于工况WB0和WB10而言,污泥中氮减量随堆肥的进行而逐渐增加。在堆肥第0~7天两者差异不明显,第7~14天和第14~21天WB10工况的氮质量分数相对WB0工况快速减少,堆肥结束时两个工况的氮减量分别达到58.0%和64.0%,WB10工况比WB0工况提高了10.3%。对于WB20和WB30工况而言,污泥中的氮质量分数在第0~7天快速减少,这是由于此过程有机氮强烈分解产生了大量的氨气,并在碱性环境中挥发而损失,这一阶段氮减量程度为85.6%~88.2%,氮质

量分数在堆肥后期变化缓慢,可以认为WB20和WB30工况污泥中大部分氮是在堆肥初期损失掉的。WB20和WB30工况最终堆肥产品的氮减量比WB0工况减少了15.5%~17.2%。

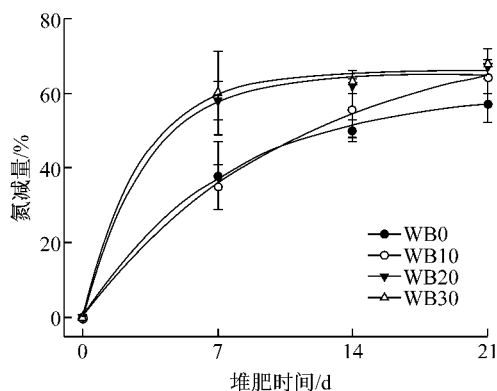


图3 堆肥过程污泥中氮减量变化

Fig.3 N-loss of sludge during composting process

2.3 堆肥过程中污泥的红外光谱特性

污泥堆肥不同阶段的红外光谱特征峰相似,初始污泥和经过21d堆肥处理后污泥的红外光谱如图4所示。尽管堆肥初始与结束时均存在相同的官能基团,但可以发现某些特征峰的强度已经发生了较大的改变,说明某些基团的含量在发生变化。从图4可以看出,1030 cm⁻¹处较强的吸收峰,为多糖类的C—O伸缩振动吸收峰,最可能的是纤维素、半纤维素的C—O峰。1384 cm⁻¹是N—O伸缩振动吸收峰,这个特征峰指示硝基类化合物的存在,在腐熟的污泥堆肥中出现,表明堆肥过程中氮不断被氧化^[10]。1540(酰胺II带)和1650 cm⁻¹(酰胺I带)是蛋白质类的吸收峰。1540 cm⁻¹是C—N伸缩与N—H弯曲的吸收峰,1650 cm⁻¹是C=O伸缩振动吸收峰,腐熟完全的污泥样品红外图谱中1650 cm⁻¹特征峰会消失^[10]。2925和2850 cm⁻¹为脂肪族的CH₃和CH₂,主要是来自污泥中的脂肪和脂质。3400 cm⁻¹是O—H和N—H伸缩振动吸收峰,可以判断样品中有无醇类、酚类和羧酸类。

工况WB0, WB10, WB20和WB30堆肥初期图谱中的1030 cm⁻¹处的吸收峰较强,而在堆肥结束时,其强度明显变弱,这说明堆肥过程污泥样品中的多糖含量降低,堆肥中多糖类物质被微生物降解并利用。1650, 2925和2850 cm⁻¹的吸收峰也有相似的趋势,表示易降解有机物成分,如脂肪、多糖和蛋白质类物质已经被降解掉。1384 cm⁻¹处的吸收峰在初始污泥原料中并不存在,在堆肥结束时该吸收峰出现,表明堆肥的腐熟度提高。1650 cm⁻¹处的吸

收峰仍存在,说明污泥堆肥还没有完全腐熟,还需要再进行二次发酵。

2 925/1 030 和 1 650/1 030 吸收峰强度比可以评价堆肥过程物料的腐熟情况^[10-11]。本研究中的四个工况在堆肥开始时 2 925/1 030 吸收峰强度比为 0.46,堆肥结束时分别为 0.30,0.29,0.23 和 0.21;堆肥开始时 1 650/1 030 吸收峰强度比为 0.150,堆肥结束时分别为 0.036,0.033,0.016 和 0.014,吸收峰强度比值的降低说明污泥经过堆肥处理后,污泥中腐殖质的芳构化程度和稳定度提高,多糖、蛋白质和脂肪类成分减少,而且比值均为工况 WB30<WB20<WB10<WB0,说明添加木炭促进了堆肥的腐熟和稳定度的提高。

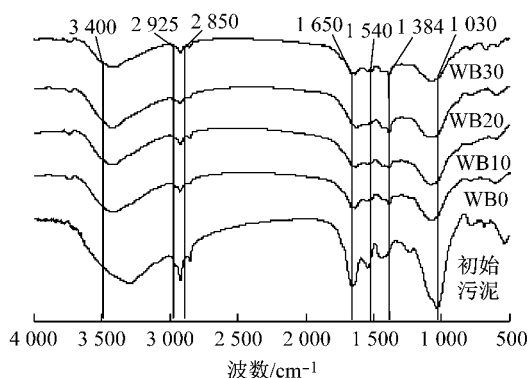


图4 堆肥初始和结束时污泥的红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of primary sludge and composted product at the end of 21 d

2.4 讨论

碳减量反映了物料中含碳化合物如碳水化合物、蛋白质和脂肪的代谢情况。本研究投加的木炭质量为污泥初始质量的 10%,20%,30%,随着木炭添加量的增加,堆肥结束时污泥中碳减量达 63.9%~69.0%,其减量程度比未投加木炭提高了 18.3%~27.8%。木炭添加量的增加,不仅有利于污泥中含碳有机物的降解,而且大部分的降解在堆肥前中期就完成了。木炭不仅能够作为填充料改善堆肥通气状况,而且木炭表面附着的微生物可以强化代谢,促进有机质降解。Zhang 等^[12]研究还发现,木炭含有较多的羧基、酚羟基和内酯基等表面含氧基团和富里酸物质,这些物质会和腐殖质单体上的化学基团发生化学作用,加速堆肥的有机质降解,提高堆肥的腐殖化程度,从而促进污泥堆肥的腐熟。

氮减量反映了物料中含氮化合物如蛋白质的代谢情况。木炭在促进污泥中碳减量的同时,也加速了污泥中的氮减量,添加 10%,20%,30%木炭的工况

下,堆肥结束时氮减量达 64.0%~68.0%,其减量程度相比未添加木炭提高了 10.3%~17.2%,导致污泥降解残余物具有较低的氮质量分数。堆肥中氮的质量分数及其存在形态的变化,直接关系到最终堆肥产品的农业利用价值。本研究四个工况的堆肥最终 C/N 比分别为 6.60,8.28,10.23 和 11.27,且氮减量程度随着木炭添加量的增加而增加,与 Hua 等^[7]和 Steiner 等^[3]研究结果不一致。Hua 等^[7]研究表明,污泥中添加 1%~9%竹炭质量分数的氮减量分别为 38.3%~14.6%,均小于未添加竹炭处理时的氮减量 40.7%。Steiner 等^[3]的研究中将松枝热裂解制成的生物炭作为填充料,按照 5%~20%堆肥总质量(湿基)施入禽畜粪便堆肥中,其中氮减量 47.6%~31.3%,均小于未添加生物炭的氮减量 49.0%。生物炭具有多孔性、高比表面积,而且具有大量的表面负电荷^[13],能吸附固定堆肥物料中的 NH_4^+-N , NO_3^--N 及气态 NH_3 ^[7]。生物炭施入土壤的研究表明,生物炭具有改变土壤固氮与硝化微生物群活性的作用,可能通过对土壤微生物的作用抑制土壤 NO_x 的排放^[14]。本文在 35℃ 恒温环境下操作,木炭呈碱性,致使堆肥物料一直处于碱性环境($\text{pH}>8$)中,所以堆肥过程中有机氮被强烈分解产生了大量的氨气。这一现象与 Dias 等^[5]研究结果相似,该研究以木炭为填料的氮减量高达 64.3%。本文结果提示,在污泥堆肥过程中既要加速堆肥物料中有机物的碳减量,又要尽量减少有机物中的氮减量,投加的木炭量宜为污泥初始质量的 10%~20%。

生物炭通常含有 40%~75% 的碳元素,及氢、氧、氮、硫和少量微量元素的高度芳香化结构,使其比其他任何形式的有机碳具有更高的生物化学和热稳定性^[15-17]。生物炭作为一种高度稳定性的富碳物质,在其产生和储存的过程中都能将生物质中碳固定,而避免经微生物分解等途径释放入大气,而且能在土壤腐殖质形成过程中发挥重要作用^[13-14,18-19]。适度添加生物炭于城市污泥堆肥过程,堆肥产物中的污泥与木炭不用分离,可直接农用,既可以使经过高温堆肥的污泥资源化利用,又可以将生物炭作为一种土壤改良剂施入土壤,对恢复土壤肥力、提高土壤生产力具有积极作用。

3 结论

(1) 随着木炭添加量的增加,污泥中有机质降解速率加快,堆体温度相应上升,从而提高了污泥降

解率。

(2) 木炭的添加有利于促进污泥中有机质碳减量的提高。添加10%,20%,30%木炭量的处理组碳减量达63.9%~69.0%,较未添加木炭的处理组提高了18.3%~27.8%。

(3) 氮减量在污泥堆肥过程中随着木炭添加量的增加而呈增加趋势。20%~30%木炭添加量的处理污泥中大部分氮在堆肥初期损失,堆肥结束其氮减量比未添加木炭处理组增加了15.5%~17.2%。

(4) 随着木炭添加量的增加,污泥堆肥中多糖、蛋白质和脂肪类成分随着堆肥的腐熟而不断减少。2 925/1 030 和 1 650/1 030 吸收峰强度比分别从0.46降低为堆肥结束时的0.30,0.29,0.23,0.21 和从0.150降为0.036,0.033,0.016,0.014,污泥经过堆肥处理后,污泥中腐殖质的腐熟度和稳定度提高,说明添加木炭促进了堆肥的腐熟和稳定度的提高。

参考文献:

- [1] 黄向东, 韩志英, 石德智, 等. 畜禽粪便堆肥过程中氮素的损失与控制[J]. 应用生态学报, 2010, 21(1):247.
HUANG Xiangdong, HAN Zhiying, SHI Dezhi, et al. Nitrogen loss and its control during livestock manure composting[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, 21(1):247.
- [2] Lehmann J. A handful of carbon [J]. Nature, 2007, 443:143.
- [3] Steiner C, Nathan M, Keith H, et al. Biochar as bulking agent for poultry litter composting [J]. Carbon Management, 2011, 2:227.
- [4] Jindo K, Sanchez-Monedero M, Hernandez T, et al. Biochar influence the microbial community structure during manure composting with agricultural wastes [J]. Science of Total Environment, 2012, 416:476.
- [5] Dias B, Carlos A, Fabio S, et al. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: effect on organic matter degradation and humification [J]. Bioresource Technology, 2010, 101:1239.
- [6] Jindo K, Suto K, Matsumoto K, et al. Chemical and biochemical characterization of biochar-blended composts prepared from poultry manure [J]. Bioresource Technology, 2012, 110: 396.
- [7] Hua L, Xu W X, Liu Y X, et al. Reduction of nitrogen loss and Cu and Zn mobility during sludge composting with bamboo charcoal amendment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2009, 16:1.
- [8] Zhao L, Gu W M, He P J, et al. Biodegradation potential of bulking agents used in sludge bio-drying and their contribution to bio-generated heat [J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 10745.
- [9] 何晶晶. 固体废物处理与资源化技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.
HE Pinjing. Solid waste treatment and reclamation [M]. Beijing: Higher Education Press, 2011.
- [10] Grube M, Lin J G, Lee P H, et al. Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy [J]. Geoderma, 2006, 130:324.
- [11] Smidt E, Lechner P, Schwanninger M, et al. Characterization of waste organic matter by FT-IR spectroscopy: application in waste science [J]. Applied Spectroscopy, 2002, 56(9):1170.
- [12] Zhang J N, Lü F, Luo C H, et al. Humification characterization of biochar and its potential as a composting amendment [J]. Journal of Environmental Science, 2014, 26: 390.
- [13] Liang B, Lehmann J, Solomon D, et al. Black carbon increases cation exchange capacity in soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70: 1719.
- [14] Rondon M A, Lehmann J, Ramirez J, et al. Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions [J]. Biology and Fertility of Soils, 2007, 43(6):599.
- [15] Lehmann J, Rillig M, Thies J, et al. Biochar effects on soil biota—a review [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2011, 43: 1812.
- [16] 何绪生, 张树清, 余雕, 等. 生物炭对土壤肥料的作用及未来研究 [J]. 中国农学通讯, 2011, 27(15):16.
HE Xusheng, ZHANG Shuqing, SHE Diao, et al. Effect of biochar on soil and fertilizer and future research[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(15):16.
- [17] 谢祖彬, 刘琦, 许燕萍, 等. 生物炭研究进展及其研究方向 [J]. 土壤, 2011, 43(6): 857.
XIE Zubin, LIU Qi, XU Yanping, et al. Advances and perspectives of biochar research[J]. Soils, 2011, 43(6):857.
- [18] Kramer R, Kugawinski E, Hatcher P. Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(12): 3387.
- [19] Shrestha G, Traina S, Swanton C. Black carbon's properties and role in the environment: a comprehensive review [J]. Sustainability, 2010, 2:294.