

含硅熔渣与化肥混合对硅有效性与磷固定率影响研究

郑杰炳^{1,2}, 王子芳¹, 高明^{1*}, 魏朝富¹, 车福才¹, 欧阳秉³, 唐书源³

(1 西南大学资源环境学院, 重庆北碚 400716; 2 重庆煤田地质研究所, 重庆渝中 400042;

3 重庆市农业局, 重庆江北 400015)

摘要: 采用室内培养方法,研究了含硅熔渣与化肥混合对硅有效性及磷固定率的影响。结果表明,熔渣与化肥混合后,可溶性 SiO₂ 含量与磷固定率表现出随水分含量增加而增加的趋势,当水分含量大于 150 g/kg 时其值增加不明显。NPK 三因素配比对可溶性 SiO₂ 含量影响最大,其次为双因素配比;且含 P 配比的增加效应更大,但 N、K 对磷固定率影响不明显。0.10 mm 粒径熔渣可溶性 SiO₂ 含量与磷固定率明显高于 0.25、1.00 mm 粒径熔渣,差异达到显著水平,而 0.25 mm 与 1.00 mm 粒径熔渣差异不显著。可溶性 SiO₂ 含量与磷固定率随贮存时间的增长而增加,在 10—20 d 达到最大值,之后逐渐减小,但减小幅度较小,总体趋于稳定。磷的固定率与熔渣中 Fe₂O₃、CaO、MgO 含量呈正相关,而与熔渣中 SiO₂、有效硅含量呈负相关,说明熔渣主要通过铁、钙、镁与磷发生吸附,且硅的存在可以有效降低磷的吸附。

关键词: 熔渣; 硅; 磷; 有效性; 固定率

中图分类号: S143.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1008-505X (2007)05-0941-07

Effect of mixing slag and fertilizer on silicon availability and phosphorus fixation rate

ZHENG Jie-bing^{1, 2}, WANG Zi-fang¹, GAO Ming^{1*}, WEI Chao-fu¹, CHE Fu-cai¹, OUYANG Jian³, TANG Shu-yuan³

(1 College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2 Chongqing Institute of Coal Geology, Chongqing 400042, China; 3 Agricultural Bureau of Chongqing, Chongqing 400015, China)

Abstract: The effect of mixing slag and fertilizer on silicon availability and phosphorus fixation rate were studied with incubation experiments. The results showed that soluble SiO₂ and phosphorus fixation rate increased with moisture content, but didn't continue to increase after moisture content was higher than 150 g/kg. The greatest effect on soluble SiO₂ was NPK three-factor proportion, followed by two-factor proportion, and the proportion with P had a greater effect on increasing soluble SiO₂, while N, K had no evident effect on phosphate fixation rate. When the particle diameter was 0.10 mm, the soluble SiO₂ and phosphate fixation rate were significantly higher than 0.25 and 1.00 mm particle diameter. However, there was no significant difference between 0.25 and 1.00 mm particle diameter. The soluble SiO₂ and phosphate fixation rate increased along with increasing storage duration, whose maximum appeared between 10 and 20 days. Then they decreased gradually but slightly, and remained more or less constant. The phosphate fixation rate had a positive relationship with Fe₂O₃, CaO, MgO and had a negative relationship with SiO₂ and available silicon in the slag. It was proved that the slag adsorbed phosphate mainly through iron, calcium and magnesium, and the existence of silicon could reduce the absorption of phosphorus effectively.

Key words: slag; silicon; phosphorus; availability; fixation rate

收稿日期: 2006-06-15

修改稿收到日期: 2006-09-08

基金项目: 重庆市科委重点项目(980056)资助。

作者简介: 郑杰炳(1981—),男,四川隆昌人,硕士研究生,主要从事土壤质量与环境研究。Tel: 15998994506, E-mail: zjbwsu@gmail.com

* 通讯作者 Tel: 13500336505, E-mail: gaoming@swu.edu.cn

大量研究表明,硅对于增加水稻等作物产量,增强抗病虫害和抗倒伏能力,促进根系生长发育和养分的有效利用具有重要作用,因此硅肥得到了广泛的应用^[1-4]。含硅熔渣是冶炼工业原料在炉内经高温变成液态、分层,通过排渣口分离、冷却、凝固后废弃的固态物质。由于熔渣具有较高的硅含量且资源丰富,利用其生产含硅多元复肥既可以解决植物缺硅,同时又可以有效利用工业废物,具有良好的经济和社会效益。因此含硅熔渣作为一种重要的硅肥资源和土壤改良剂在农业生产中已被广泛应用^[5-6]。

当前,对含硅熔渣的大多数研究都集中在作物的增产效应上,而对含硅熔渣的化学行为及其与其它化学肥料间的加合关系研究较少,由于含硅熔渣主要化学成分为 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 , pH 多呈碱性,且形成的矿物活性较强^[7-8],因此与氮、磷、钾化肥的加合性往往会导致氮的挥发、磷的固定、熔渣中硅有效性的变化。基于复合肥料所需氮肥主要为碳酸氢铵、氯化铵、磷酸铵三种铵态氮肥和尿素,而铵态氮肥与碱性物质在少量水分条件下接触便会很快分解

形成 NH_3 而挥发,因此不能与碱性熔渣混合,所以加合氮肥只有利用分解不明显的尿素。由此可知,熔渣与化肥加合性的关键是磷固定和硅有效性的变化。由于硅有效性和磷固定程度除了取决于熔渣矿物组成特征外,还受混合物中水分、熔渣粒径等因素影响,为此本试验利用重庆不同冶炼厂生产的不同熔渣类型研究了在不同水分含量、化肥配比、粒径大小、贮存时间条件下熔渣与化肥混合物中硅有效性与磷固定率的变化,以期利用含硅熔渣生产多元复肥提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试含硅熔渣采自重庆市江津钢铁厂、重钢七厂(四号炉)、重钢四厂、重庆铁合金厂、川东化工厂和长寿化工厂生产的 4 种熔渣类型,包括铁渣、硅锰渣、黄磷炉渣和中低微碳铬渣共 7 个样品,以 R1—R7 表示。供试熔渣的化学组成见表 1。

表 1 熔渣主要化学组成
Table 1 Main chemical components of slag

样品 Samp.	熔渣类型 Types of slag	pH	(g/kg)								硅组分(SiO_2 g/kg) Si components		
			Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	K_2O	P_2O_5	MnO	SS	WSS	AS
R1	铁渣 Scruff	9.78	10.3	155.2	330.1	425.5	60.4	17.0	0.76	7.8	213	0.91	7.85
R2	铁渣 Scruff	10.35	7.0	106.5	353.4	445.6	65.3	13.7	0.78	14.9	159	0.95	8.10
R3	硅锰渣 Si-Mn slag	9.44	4.9	116.8	322.5	433.3	61.7	8.3	0.97	105.5	166	2.51	3.42
R4	硅锰渣 Si-Mn slag	9.00	10.3	189.2	346.1	341.7	22.8	21.2	0.47	14.1	226	0.34	4.68
R5	黄磷炉渣 P slag	10.50	7.6	52.8	331.8	450.4	11.8	16.8	8.05	65.0	175	1.27	4.16
R6	黄磷炉渣 P slag	10.27	12.0	43.6	324.8	468.7	52.8	5.1	17.10	7.9	153	0.50	3.36
R7	中低微碳铬渣 C-Cr slag	11.10	17.3	133.5	306.7	459.6	65.8	0.7	0.62	0.9	224	0.53	0.79

注(Note): SS—可溶性硅 Soluble silicon; WSS—Water-soluble silicon 水溶性硅; AS—有效性硅 Available silicon

1.2 试验方法

1.2.1 水分含量对硅有效性和磷固定率的影响

选用 R1—R7 号熔渣,分别称取过 0.25 mm 筛含硅熔渣 5.00 g,与尿素 0.75 g、氯化钾 0.75 g、磷酸二氢钾 1.00 g(根据重庆复合肥料生产要求范围设定,其 $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ 约为 1.0:1.5:2.0)混匀装入塑料瓶后加入去离子水使水分含量梯度为 0、20、50、150、500 g/kg,密封瓶口在 25℃ 条件下贮存 30 d 后,取样测定可溶性 SiO_2 含量。取混合贮存样品,加入 0.5 mol/L NaHCO_3 (pH = 8.5) 溶液浸提熔渣中有效磷,样品加入磷量减去测定的有效磷量即为固定态磷,固

定态磷除以加入磷量即为磷固定率。试验 3 次重复。

1.2.2 化肥比对硅有效性和磷固定率的影响

选用 R1、R4、R5、R7 号 4 种类型熔渣样品,分别称取 8 份过 0.25 mm 筛含硅熔渣 5.00 g 于塑料瓶中,加入去离子水使水分含量为 150 g/kg,充分混匀后密封瓶口在 25℃ 条件下贮存 30 d 后取样测定可溶性 SiO_2 含量,试验 3 次重复。物料配比采用:①无化肥(CK);②磷酸二氢钾 1.00 g;③尿素 0.75 g;④氯化钾 0.75 g;⑤尿素 0.75 g + 磷酸二氢钾 1.00 g;⑥尿素 0.75 g + 氯化钾 0.75 g;⑦磷酸二氢钾 1.00

g+氯化钾 0.75 g; ⑧尿素 0.75 g+磷酸二氢钾 1.00 g+氯化钾 0.75 g。磷固定率选用②、⑤、⑦、⑧ 4 个含磷配比,测定方法与 1.2.1 同。

1.2.3 熔渣粒度对硅有效性和磷固定率的影响
选用 R1、R4、R5 号 3 种类型熔渣样品,分别称取过 1.00、0.25 和 0.10 mm 筛熔渣 5.00 g 于塑料瓶中,水分含量选用 150 g/kg,物料配比、贮存时间、可溶性 SiO₂ 和磷固定率的测定与 1.2.1 相同,比较不同粒径熔渣与化肥加合后对可溶性 SiO₂ 和磷固定的影响。3 次重复。

1.2.4 贮存时间对硅有效性和磷固定率的影响
选用 R1、R4、R5、R7 号 4 种类型熔渣样品,称取 8 份过 0.25 mm 筛熔渣 5.00 g 与尿素 0.75 g、氯化钾 0.75 g、磷酸二氢钾 1.00 g 混匀后装入塑料瓶,加入去离子水使水分含量为 150 g/kg,密封瓶口在 25℃ 条件下分别贮存 1、2、5、10、20、30、60、90 d,可溶性硅与磷固定率的测定与 1.2.1 相同。3 次重复。

1.3 测定项目与方法

pH 采用 1:5 固液比水浸,用电极法测定;全磷用 NaOH 熔融,钼锑抗比色法;全钾采用 NaOH 熔融,火焰光度计测定;铝用铝试剂比色法;Si、Fe、Ca、Mg、Mn 全量采用碳酸钠熔融,重量法测定 Si,原子吸收分光光度计测定 Fe、Ca、Mg、Mn。

可溶性硅用 0.5 mol/L HCl 浸提,硅钼蓝比色法测定^[9];水溶性硅用水浸提,硅钼蓝比色法测定;

有效性硅用 pH 4.0 HOAc-NaOAc 缓冲液浸提,硅钼蓝比色法测定^[10]。

利用 Excel 2000 和 SPSS 13.0 软件进行数据统计分析。数据间的多重比较采用 LSD 法。

2 结果与分析

2.1 水分含量对硅有效性与磷固定率的影响

水分是熔渣-化肥混合物中物质运转和反应的基本条件,水分含量直接影响物质的移动性能和反应的活性,同时也是制约磷酸根运移速度和铁、铝、镁等氧化物活性的基本因素。表 2 表明,当水分含量在 0~50 g/kg 区段时,水分含量对可溶性 SiO₂ 含量影响不大,7 种熔渣可溶性 SiO₂ 含量差异不明显,说明水分含量小于 50 g/kg 时,水分不足以对熔渣-化肥复合物中物质反应产生作用;当水分含量在 150~500 g/kg 区段时,7 种熔渣可溶性 SiO₂ 含量差异也不显著,说明水分含量高于 150 g/kg 时,水分含量已超过反应要求,增加水分也不能对硅有效性产生有效作用。水分含量在 50~150 g/kg 是一个突变区间,7 种熔渣可溶性 SiO₂ 平均含量增加 18.7g/kg,远远大于 0、20、50 g/kg 和 150~500 g/kg 区段上的增加值 4.2、3.7、5.5 g/kg;且含水量 150、500 g/kg 与 0、20、50 g/kg 间的可溶性 SiO₂ 含量除 R3 外差异均达到了显著水平。可见,水分含量控制在 50~150 g/kg 才能更有效的增加熔渣化肥混合物中硅的有效性。

表 2 含水量对熔渣-化肥混合物可溶性 SiO₂ 影响

Table 2 Effect of moisture content on soluble SiO₂ of slag-fertilizer compound(g/kg)

含水量(g/kg) Water content	熔渣类型 Types of slag						
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
0	221.0 b	170.2 b	161.4 b	220.3 c	179.5 bc	158.6 b	231.1 bc
20	222.8 b	181.3 b	173.1 ab	229.1 bc	174.1 c	169.2 b	221.5 c
50	222.6 b	180.5 b	170.5 ab	241.1 b	170.4 c	173.5 b	238.3 ab
150	239.5 a	199 a	185.4 a	268.8 a	191.9 ab	190.3 a	253.4 a
500	250.5 a	200.8 a	182.9 a	279.7 a	203.6 a	199.5 a	249.3 a

注(Note): 同一列不同小写字母表示差异达 5% 显著水平,下同。Different small letters in the same column mean significant at 5% level, and the same symbol is used for other tables.

表 3 是不同水分含量下熔渣对磷的固定率。结果表明,各熔渣对磷的固定率均表现出随水分含量增加而增大的趋势。在 0、20、50、150 g/kg 水分区间内,磷固定率增加速率较快,平均固定率增加量分别为 14.8%、19.2%、12.1%;且熔渣对磷的固定率差异均达到极显著水平。而在 150~500 g/kg 水分区间,磷的平均固定率增加量只有 1.1%,除 R4 号熔

渣外固定率差异不明显。可见,水分含量小于 150 g/kg 时,增加水分可以明显地加快混合物中物质的反应速度从而增加磷固定率;但当水分含量高于 150 g/kg 时已达饱和,增加水分不会对磷固定率产生影响。

表 3 还表明,不同熔渣类型磷固定率存在一定差异,不同含水量下的平均固定率以 R7 号熔渣最

大,为 46.6%,其他熔渣类型磷固定率相对较小,在 39.9%~43.1%之间。分析平均固定率与熔渣化学组成相关关系表明,平均固定率与熔渣 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、有效硅的相关系数(r)为 0.458、0.404、0.553、0.108、-0.492、-0.423,固定率与

Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 含量存在正相关,而与 SiO_2 、有效硅呈负相关,说明熔渣主要通过钙、铁、镁与磷发生化学吸附反应,并且硅的存在可以降低熔渣化学成分对磷的吸附。

表 3 含水量对熔渣-化肥混合物磷固定率影响(%)

Table 3 Effect of moisture content on phosphorus fixation rate of slag-fertilizer compounds

含水量(g/kg) Water content	熔渣类型 Slag types						
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
0	10.5 dD	12.6 dD	13.9 dD	9.8 eD	17.2 dD	13.5 dD	15.3 dD
20	26.7 cC	37.5 cC	32.4 cC	30.7 dC	26.0 cC	25.8 cC	26.8 cC
50	48.1 bB	47.2 bB	47.8 bB	43.3 cB	45.0 bB	46.8 bB	51.9 bB
150	59.3 aA	59.6 aA	56.0 aA	54.9 bA	57.8 aA	58.0 aA	69.3 aA
500	58.2 aA	58.8 aA	61.5 aA	61.0 aA	58.1 aA	55.7 aA	69.8 aA

注(Note): 同一列不同大写和小写字母表示差异达 5% 和 1% 显著水平。Different capital and small letters in the same column mean significant at 1% and 5% levels, respectively.

2.2 化肥对比对硅有效性及磷固定率的影响

N、P、K 肥单因素、两因素和三因素配比与熔渣混合存放 30 d 后可溶性 SiO_2 含量变化如表 4。结果表明,不同熔渣类型可溶性 SiO_2 含量在不同 N、P、K 化肥配比下均表现出较大差异。R1 和 R4 号熔渣在不同 N、P、K 配比下均能明显增加可溶性 SiO_2 含量, NPK、PK、NK 和 P 处理与对照差异均达显著水平,其中以 NPK 三因素配比增加效应更大; R5 号熔渣除 NPK 配比能显著增加可溶性 SiO_2 含量外,其他化肥对比对硅有效性影响不显著; R7 号熔渣在含 P 处理(NP、PK、NPK)下可溶性 SiO_2 含量增加效果最为显著,而其他处理对硅有效性影响不明显。从几种熔渣可溶性 SiO_2 平均含量看,与对照相比, N、P、K 化肥与熔渣混合后可溶性 SiO_2 平均含量均提高,其

中以 NPK 三因素对比对 SiO_2 含量的增加效应最大,平均增加 27.8 g/kg,增幅达 13.2%; 其次为 N、P、K 两因素组合,可溶性 SiO_2 含量增加 14.4~18.4 g/kg,增幅为 6.8%~8.7%; N、P、K 单因素对可溶性 SiO_2 含量影响最小,增加 9.0~11.3 g/kg,增幅为 4.3%~5.4%。在各因素的组合中,含有 P 的配比均能更好的增加可溶性 SiO_2 平均含量,表明 P 对于增加熔渣硅有效性具有较强的正效应。

表 5 表明,加入尿素、氯化钾可使混合物中磷的固定率增大,与 P 比较, NP、PK、NPK 分别使平均磷固定率增加 1.9%、1.2%、3.7%,但增加效果不明显,说明 N、K 的存在并不能对磷的吸附产生影响。通过分析不同熔渣对磷的固定率表明,不同化肥配比下各熔渣对磷的平均固定率以 R7 最高,达到 67.8%,其次为 R1、R5, R4 最低为 49.6%。平均固定率与熔渣中 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 呈正相关,其 r 值分别为 0.752、0.847、0.731; 而与 SiO_2 、有效性硅呈负相关, r 值为 -0.993**、-0.535,表明熔渣对磷的

表 4 化肥对比对熔渣-化肥混合物可溶性 SiO_2 的影响(g/kg)

Table 4 Effect of fertilizer proportion on soluble SiO_2 of slag-fertilizer compounds

化肥 Fert.	熔渣类型 Slag types				\bar{X} - CK
	R1	R4	R5	R7	
CK	210.1 b	223.5 d	181.2 ab	227.4 bc	—
P	232.4 a	255.5 ab	189.7 ab	209.7 d	11.3
N	216.4 b	252.7 b	187.4 ab	221.5 cd	9.0
K	225.0 ab	245.2 bc	175.5 b	235.0 bc	9.6
NP	224.3 ab	235.1 cd	185.0 ab	258.8 a	15.2
NK	233.2 a	242.3 bc	181.5 ab	242.6 ab	14.4
PK	234.1 a	242.6 bc	184.6 ab	254.7 a	18.4
NPK	239.5 a	268.8 a	191.9 a	253.4 a	27.8

表 5 化肥对比对熔渣-化肥混合物磷固定率的影响(%)

Table 5 Effect of fertilizer proportion on phosphorus fixation rate of slag-fertilizer compounds

化肥 Fertilizer	熔渣类型 Slag types				\bar{X}
	R1	R4	R5	R7	
P	57.7 a	47.7 ab	55.6 a	65.4 a	56.6
NP	58.9 a	49.1 ab	57.1 a	68.6 a	58.5
PK	59.2 a	46.6 b	57.3 a	68.0 a	57.8
NPK	59.3 a	54.9 a	57.8 a	69.3 a	60.3

固定率随熔渣中钙、镁、铁含量的增加而增强,而随熔渣 SiO₂、有效性硅含量的增加而减小,其中以 SiO₂ 对磷固定率的影响最为显著。

2.3 熔渣粒径对硅有效性与磷固定率的影响

随粒径减小,可溶性 SiO₂ 含量呈现出增加趋势,但熔渣粒径在 0.25 和 1.00 mm 时,可溶性 SiO₂ 含量平均相差 2.8 g/kg,差异不显著;而 0.10 与 0.25、1.00 mm 粒径熔渣可溶性 SiO₂ 含量差异除 R4 外均达到显著水平,平均含量相差 14.0 g/kg 和 16.8 g/kg(表 6)。可见,适当减小熔渣粒径可以增加熔渣-化肥混合物中可溶性 SiO₂ 含量,增加混合肥料硅有效性。

表 6 不同粒径对熔渣-化肥混合物可溶性 SiO₂ 的影响(g/kg)

Table 6 Effect of particle diameter on soluble SiO₂ of slag-fertilizer compounds

粒径(mm) Particle diameter	熔渣类型 Slag types			\bar{X}
	R1	R4	R5	
1.00	245.4 b	257.7 a	188.6 b	230.6
0.25	239.5 b	268.8 a	191.9 b	233.4
0.10	262.2 a	270.5 a	209.5 a	247.4

磷固定率有随熔渣粒径减小而增加的趋势,但熔渣粒径在 0.25 和 1.00 mm 时,磷固定率差异不显著;而 0.10 与 0.25、1.00 mm 粒径熔渣对磷的固定率差异达到显著水平,平均固定率相差 7.5% 和 10.0%(表 7)。可见,适当减小熔渣粒径将增加熔渣-化肥混合物中磷的固定。表 7 还表明,不同熔渣类型对磷的固定率也存在差异,其中以 R1 号熔渣对磷的平均固定率最大为 60.77%,其次为 R5;R4 号最小。各熔渣对磷的平均固定率与熔渣化学组成相关关系分析表明,平均固定率与 CaO、MgO、SiO₂、可溶性 SiO₂ 的相关系数 r 为 0.770、0.701、-0.931、-0.296,说明熔渣主要通过钙、镁与磷发生吸附反应,且硅的存在将降低熔渣对磷的吸附,这与 2.1 中结果相似。

表 7 不同粒径对熔渣-化肥混合物磷固定率的影响(%)

Table 7 Effect of particle diameter on phosphorus fixation rate of slag-fertilizer compound

熔渣粒径(mm) Particle diameter	熔渣类型 Slag types			\bar{X}
	R1	R4	R5	
1.00	56.8 b	52.7 b	54.8 b	54.8
0.25	59.3 b	54.9 b	57.8 b	57.3
0.10	66.2 a	63.5 a	64.6 a	64.8

2.4 贮存时间对硅有效性与磷固定率的影响

随着熔渣与化肥混合后时间的延长,可溶性 SiO₂ 含量发生规律性的变化(图 1)。熔渣与化肥混合后 2 d,可溶性 SiO₂ 含量迅速增加,之后增加速率逐渐变缓,在 10—20 d 时达到最大,其中 R4 号熔渣在第 20 d 达到最大;而 R1、R5、R7 号熔渣在第 10 d 达到最大含量,之后可溶性 SiO₂ 含量逐渐减小,在 30—90 d 范围内趋于平缓,含量达到一个相对稳定值。R7 号熔渣在 30—60 d 急剧上升,之后又急剧下降,与其他 3 种熔渣反应现象差别较大,究其原因还有待进一步研究。

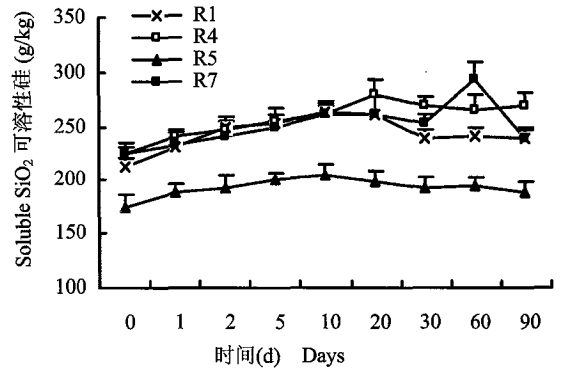


图 1 贮存时间对熔渣-化肥混合物可溶性 SiO₂ 的影响

Fig.1 Effect of storage duration on soluble SiO₂ of slag-fertilizer compounds

熔渣-化肥混合物在贮存过程中磷固定率的变化规律与可溶性 SiO₂ 相似。图 2 看出,熔渣与化肥混合后 2 d 磷固定率急剧增加,之后增加速率逐渐变缓,在 10—20 d 时达到最大值,其中 R7 在第 20 d 达到最大,而 R1、R4、R5 在第 10 d 达到最大。磷固定率达到最大值后随着时间的推移而逐渐减小,R7 在第 60 d 时达到一个相对稳定值,而 R1、R4、R5 在 20—90 d 时间范围内趋于平缓,固定率相对稳定。通过对硅有效性与磷固定率的分析表明,增加储存时间可以增加熔渣对磷的固定,同时增加硅有效性,且在 10—20 d 达到一个最大值,之后均出现降低趋势且趋于稳定。不同熔渣类型在贮存过程中对磷的平均固定率以 R7 最大为 60.91%,R1、R4、R5 对磷的平均固定率相差不大,在 52.75%~53.05% 之间。相关分析表明,各熔渣对磷的平均固定率与熔渣中 Fe₂O₃、CaO、MgO 呈正相关,其 r 值为 0.950、0.483、0.614,而与熔渣中的 SiO₂ 和有效硅含量呈负相关,其 r 值为 -0.886、-0.841,表明熔渣对磷的固定率

随熔渣中钙、镁、铁含量的增加而增强,而随 SiO_2 和有效性硅含量的增加而减小。

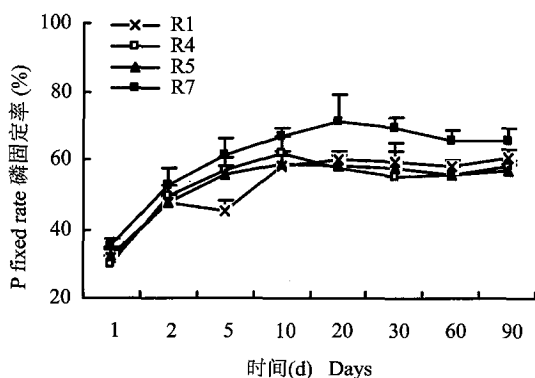


图2 贮存时间对熔渣-化肥混合物磷固定率的影响

Fig.2 Effect of storage duration on P fixation rate of slag-fertilizer compounds

3 讨论

硅、磷两种元素具有相似的化学性质及结构,二者存在竞争性吸附关系。关于硅、磷在土壤胶体表面的竞争性吸附关系研究较多。研究表明^[11-14],硅能代替了土壤中吸附态磷。当硅施入土壤中,将占据硅、磷共用的吸附点位或区域,从而阻碍土壤对磷的吸附,同时提高土壤磷的解吸率,表明硅在降低土壤磷吸附量的同时也降低土壤对磷的吸附结合能;磷酸根离子的存在降低土壤对硅的吸附,且磷的存在增加了土壤硅的解吸,并将这种现象归因于磷素取代了土壤对硅的吸附点位,从而置换出土壤吸附的硅,其中土壤对磷的吸附结合能更大。但 Jiangfeng^[15-16]研究硅对水稻生长影响时发现,硅并不能减少土壤对磷吸附能力或转移吸附态磷;相反,硅的解吸能力随着磷浓度增加而增加,而硅对水稻产生影响的实质为硅减少了 Mn 的吸收使 P/Mn 比率增加。本研究表明,含硅熔渣对硅、磷元素的吸附关系与土壤相似,在不同含水量、化肥配比、熔渣粒径和贮存时间条件下,熔渣对磷的固定率均与 SiO_2 、有效硅存在负相关关系,即固定率随着熔渣中 SiO_2 、有效硅含量的增加而减小。硅的存在降低了熔渣对磷的吸附,同时在不同化肥配比条件下,含 P 配比均能更好地增加可溶性 SiO_2 含量,说明 P 对于增加熔渣硅有效性具有较强的正效应。

水分含量直接影响物质的移动性能和反应的活性,同时也是制约磷酸根运移速度和铁、铝、镁等氧化物活性的基本因素。冯跃华^[17]报道,粉煤灰对磷

的固定率表现出随含水量增加而增大的趋势;魏朝富^[18]研究紫色土磷固定时发现,在不同水分条件下磷固定表现出浸渍水分状况(含水量 50%) > 淹水水分状况(含水量 100%) > 旱作水分状况(含水量 20%)趋势。本研究表明,熔渣-化肥混合后可溶性 SiO_2 含量和磷固定率均表现出随水分含量增加而增加的趋势,均在 150 g/kg 时达到一个相对最大稳定值;且水分含量大于 150 g/kg 时,增加趋势不明显。水分含量在 0~150 g/kg 区间内,磷变化幅度较大,差异达极显著;但可溶性 SiO_2 含量只在 50~150 g/kg 区间内变化显著。该结果表明熔渣与土壤、粉煤灰等物质对磷的吸附性质有相似之处,同时也说明了水分含量达到一个临界值后,并不能明显增加熔渣对磷的固定率和硅有效性。

化肥与熔渣混合导致可溶性 SiO_2 含量与磷固定率变化的实质为二者发生物理或化学反应;而反应需要通过颗粒表面的接触才能进行,因此粒径大小所影响的熔渣比表面积将影响化肥与熔渣间元素的反应。一般粒径越细,比表面积越大,作用点越多,越利于反应的进行。刘鸣达、张玉龙等^[19-20]研究认为,随钢渣粒度变细,施用钢渣对土壤不同形态硅含量的影响增强;刘转年^[21]研究指出,粉煤灰的粒径较小有利于 Ni^{2+} 的吸附;当粒径增大时,吸附量减少,且粒径减小到一定程度时差异不明显。Vijayaraghavan 等^[22-24]利用吸附剂吸附溶液中铜、钴、铬元素和阳离子染料,由于颗粒改变吸附点位因此强烈影响吸附过程,金属离子的吸附随着颗粒粒径的减小而增强。本研究结果与上述结果相似,即在不同粒径条件下,可溶性 SiO_2 含量和磷固定率均表现出随粒径的减小而增加的趋势;且 0.25 与 1.00 mm 粒径间差异不显著,而 0.10 与 0.25、1.00 mm 粒径间差异达到显著水平。这说明粒径越小,熔渣比表面积越大,越利于熔渣表面元素间反应的进行。

可溶性 SiO_2 含量在不同化肥配比条件下差异较大,其中以 NPK 三因素对比对 SiO_2 含量的增加效应最大,其次为 NP、NK、PK 双因素对比,而单因素影响最小。各因素组合中,含 P 配比(NP、PK、NPK)条件能更好地增加可溶性 SiO_2 含量,除 R5 外与对照均达到显著水平。而磷固定率在不同化肥配比条件下差异较小,与单 P 相比,N、K 的存在并不能增加熔渣对磷的吸附。同时,可溶性 SiO_2 含量和磷固定率在熔渣-化肥混合后 2 d 迅速增加,其后增加速率逐渐变缓,在 10—20 d 达到最大值,之后随着时间的增长逐渐减小,但减小幅度较小,总体趋于稳

定。

参考文献:

- [1] 李清芳,马成仓. 土壤有效硅对棉花幼苗营养代谢的影响[J]. 中国农业科学, 2003, 36(6): 726-730.
Li Q F, Ma C C. Effect of available silicon in soil on nutritive metabolism of cotton seedling[J]. Sci. Agric. Sin., 2003, 36(6): 726-730.
- [2] 李清芳,马成仓. 土壤有效硅对黄瓜种子萌发和幼苗生长代谢的影响[J]. 园艺学报, 2002, 29(5): 433-437.
Li Q F, Ma C C. Effect of available silicon in soil on cucumber seed germination and seedling growth metabolism[J]. Acta Hort. Sin., 2002, 29(5): 433-437
- [3] 梁永超,张永春,马同生. 植物的硅素营养[J]. 土壤学进展, 1993, 21(3): 7-14.
Liang Y C, Zhang Y C, Ma T S. Silicon nutrient of plants[J]. Prog. Soil Sci., 1993, 21(3): 7-14.
- [4] 马同生. 我国水稻土硅素养分与硅肥施用研究状况[J]. 土壤学进展, 1990, 18(4): 1-5.
Ma T S. The research on the silicon nutrient of paddy soil and using silicon fertilizer in china[J]. Prog. Soil Sci., 1990, 18(4): 1-5.
- [5] 高明,魏朝富,车福才,等. 含硅熔渣对水稻养分吸收及产量的影响[J]. 生态环境, 2004, 13(4): 587-591.
Gao M, Wei C F, Chei F C *et al.* Effect of slag containing silicon on nutrient absorption and yield of rice[J]. Ecol. Environ., 2004, 13(4): 587-591.
- [6] 李发林,叶光炜,张锦元,等. 云南省水稻增施黄磷炉渣硅肥肥效及其适宜施肥量研究[J]. 土壤肥料, 2002, (2): 25-28.
Li F L, Ye G W, Zhang J Y *et al.* Response of rice to phosphor slag silicon fertilizer and optimum fertilization in Yunnan province[J]. Soils Fert., 2002, (2): 25-28.
- [7] Kostura B, Kulveitova H, Lesko J. Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions[J]. Water Res., 2005, 39(9): 1795-1802.
- [8] 高明,魏朝富,周保同,等. 含硅熔渣的化学组成特征与农业化学行为研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2003, 9(2): 220-228.
Gao M, Wei C F, Zhou B T *et al.* Study on characteristics of chemical component and agrochemistry behavior of slag containing silicon [J]. Plant Nutr. Fert. Sci., 2003, 9(2): 220-228.
- [9] 化工部化工产品标准审查委员会. 化肥标准汇编[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
Chemical Product Examination Council in Chemical Apartment. Fertilizer standard compilation[S]. Beijing: China Standard Press, 1991.
- [10] 熊毅. 土壤胶体(II)—土壤胶体研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
Xiong Y. Soil colloid (II)—Soil colloid research[M]. Beijing: Science Press, 1983.
- [11] 胡克伟,关连珠,颜丽,贾冬艳. 施硅对水稻土磷素吸附与解吸特性的影响研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(2): 214-218.
Hu K W, Guan L Z, Yan L, Jia D Y. Effect of supply silicon on adsorption and desorption action of phosphate in paddy soil[J]. Plant Nutr. Fert. Sci., 2002, 8(2): 214-218.
- [12] Owino-Gerroh C, Gascho G J. Effect of silicon on low pH soil phosphorus sorption and on uptake and growth of maize[J]. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 2004, 35: 2369-2378.
- [13] Obihara C H, Russell E W. Specific adsorption of silicate and phosphate by soils[J]. Soil Sci., 1972, 23: 105-107.
- [14] Barman K K, Tomar K P, Biswas A K. Sorptive interaction of phosphate and silicate in a red soil as affected by pH[J]. J. Indian Soc. Soil Sci., 1998, 46(2): 299-301.
- [15] Ma J F, Takahashi E. The effect of silicic acid on rice in a P-deficient soil[J]. Plant Soil, 1990, 126: 121-125.
- [16] Ma J F, Takahashi E. Effect of silicate on phosphate availability for rice in a P-deficient soil[J]. Plant Soil, 1991, 133: 151-155.
- [17] 冯跃华,胡瑞芝,张杨珠,等. 几种粉煤灰对磷素吸附与解吸特性的研究[J]. 应用生态学报, 2005, 16(9): 1750-1760.
Feng Y H, Hu R Z, Zhang Y Z *et al.* Phosphate adsorption and desorption characteristics of several fly ashes[J]. Chin. J. Appl. Ecol., 2005, 16(9): 1756-1760.
- [18] 魏朝富,谢德体. 水热条件对紫色水稻土磷固定的影响[J]. 西南农业大学学报, 1991, 13(5): 507-510.
Wei C F, Xie D T. Effect of the hydro-thermal conditions on phosphate fixation in purple paddy soil[J]. J. Southwest Agric. Univ., 1991, 13(5): 507-510.
- [19] 刘鸣达,张玉龙,李军,方海霞. 施用钢渣对水稻土硅素肥力的影响[J]. 土壤与环境, 2001, 10(3): 220-223.
Liu M D, Zhang Y L, Li J, Fang H X. Effects of slag application on silicon fertility in paddy soil[J]. Soil Environ. Sci., 2001, 10(3): 220-223.
- [20] 张玉龙,刘鸣达,王耀晶,杜立达. 施用钢渣对土壤和水稻植株中硅、铁、锰的影响[J]. 土壤通报, 2003, 34(4): 308-312.
Zhang Y L, Liu M D, Wang Y J, Du L D. Effects of slag application on Si, Fe and Mn in paddy soil and rice plant[J]. Chin. J. Soil Sci., 2003, 34(4): 308-312.
- [21] 刘转年,周安宁,金奇庭. 不同粒度煤灰对 Ni²⁺ 的吸附特性[J]. 煤炭学报, 2005, 30(5): 627-631.
Liu Z N, Zhou A N, Jin Q T. Adsorption properties of Ni²⁺ for different granularity coal powders[J]. J. China Coal Soc., 2005, 30(5): 627-631.
- [22] Vijayaraghavan K, Palanivelu K, Velan M. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles[J]. Bioresour. Technol., 2006, 97(12): 1411-1419.
- [23] Fahim N F, Barsoum B N, Eid A E, Khalil M S. Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste[J]. J. Hazard. Mater., 2006, 136(2): 303-309.
- [24] Bhatnagar A, Jain A K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water[J]. J. Colloid Interf. Sci., 2005, 281(1): 49-55.