

原煤粉解磷条件的研究*

段平楣 王振荣 顾益初 蒋柏藩

(中国科学院南京土壤研究所)

近年来腐磷肥在生产实践中大量推广使用,一些地方取得了显著的增产效果,另一些地方则增产不明显。有关原煤粉能否解磷的问题,国内研究者持有两种不同的意见。一种意见认为,腐殖酸可以解磷,其解磷机理为酸解和络合沉淀,另一种意见认为,原煤粉和磷矿粉混合堆沤并没有解磷效果(湖南省农科院物理室等,1977),或者没有生成某种腐磷络合物的可能。国外在这个问题上也存在着同样的情况,例如,苏联的研究者报道,不论是腐殖质,还是酸性或中性泥炭,当和磷矿粉混合时,都可以提高磷的活性(Самойлов, и др., 1957),爱尔兰的试验也表明,泥炭与磷矿粉按一定比例配合,枸溶磷可以增加(Carolan, R., 1959);但很多研究者认为,解磷是有一定条件的;另一些报告甚至得出了否定的结论(Steaz, et al., 1959)。

原煤粉解磷是一个涉及很多因素的较复杂的问题。首先,自然界的原煤粉本身性质就很复杂,而磷矿的种类也很多,因而不同的原煤粉和不同的磷矿粉组合,其效果当然各不相同,不加区别,一概而论,显然是比较片面的。本工作是通过盆栽和大田试验并结合实验室培育,着重研究四种原煤粉对四种磷矿粉解磷的有效条件,及其可能的实际增产意义。

一、 试验材料与方方法

(一) 盆栽试验

盆栽试验土壤是南京郊区下蜀系母质发育的岗地死黄土,其 pH 5.66,全磷(P_2O_5 ,下同) 0.05%,有效磷 6—7ppm(0.5M $NaHCO_3$ 法)。根据化学分析结果,挑选了四种 pH、腐殖酸含量和钙镁含量不等的原煤粉作为供试样品,其基本性状见表 1。根据全国磷矿粉

表 1 原煤粉的基本性状

原煤粉	pH	腐殖酸总量%	钙镁总量% (CaO+MgO)	羧基*毫克当量/克
风化煤(湖南省涟源县)	4.08	52.3	0.256	1.92
风化煤(湖北省枝城县)	3.97	45.8	0.154	2.07
泥炭(江苏省吴江县)	4.82	16.3	0.832	0.28
风化煤(陕西省宜君县)	6.30	32.5	2.91	0.28

*羧基测定是以 pH 6.8—7.0 的 0.5N 醋酸钙提取。

* 本文中煤粉是指风化煤、褐煤和泥炭原料;原煤粉解磷是指原煤粉分解磷矿粉,腐磷肥即其混合物的通称。本文承文启孝同志斧正,特此致谢。

肥效统一鉴定试验结果¹⁾, 按其类型和相对肥效大小挑选出四种磷矿粉, 基本性状见表 2。

表 2 磷矿粉的基本性状

磷矿粉产地	全磷 (P_2O_5 %)	2%柠檬酸溶性磷 (P_2O_5 %)	柠檬酸溶性磷 占全磷(%)	CO_2 (%)
贵州省开阳县	35.9	6.60	18.4	1.91
湖南省涟源县	30.1	5.24	17.4	—
湖北省荆襄县	25.5	3.94	15.5	3.20
安徽省肥东县	30.4	3.07	10.1	0.11

试验分五个处理: (1)对照, (2)原煤粉, (3)磷矿粉, (4)原煤粉与磷矿粉直接混施, (5)原煤粉与磷矿粉堆沤($29 \pm 1^\circ C$ 培育 22 天)后施。原煤粉与磷矿粉分别交叉处理, 各重复三次。每盆土重 3 公斤, 施 N 0.5 克, K_2O 0.5 克, P_2O_5 1 克(根据磷矿粉全磷计算)。原煤粉用量与磷矿粉之比为 3:1。供试作物为小米、水稻[处理为(1)—(4), 1977 年试验]和小麦[处理为(4), (5), 1976 年试验]。试验收获后, 植株和籽粒分别烘干称重, 测定其全磷含量。

(二) 大田试验

试验在湖南省涟源县进行。土壤是石灰岩母质发育的红壤性水稻土, pH 7 左右, 全磷 0.11—0.14%, 有效磷极低 (1—3ppm 0.5M $NaHCO_3$ 法)。原煤粉是当地产的风化煤, pH 4 左右, 腐殖酸含量差异很大, 高的可达 50%。试验用风化煤的腐殖酸含量在 10% 左右, 羧基含量为 0.65 毫克当量/克。磷矿粉也是当地开采的小矿, 呈结核型, 结核小者 1—2 公斤, 大者达几十公斤, 全磷量在 20—30%。试验用的磷矿粉由于围岩贫化的影响, 全磷量在 10% 以下。但枸橼磷仍占全磷三分之一以上。试验分五个处理: (1)对照, (2)原煤粉, (3)磷矿粉, (4)原煤粉与磷矿粉直接混施, (5)原煤粉与磷矿粉混合堆沤半个月后施。小区面积为 1 分地, 重复 3 次, 原煤粉用量每亩 300 斤, 磷矿粉用量每亩 100 斤, 供试作物为冬小麦和紫云英 (1976 年)。

(三) 培育试验

纯腐殖酸溶液的制备: 将腐殖酸(德国制, 固体, 含灰分 6.43%), 溶于 0.1N NaOH 溶液中, 加入饱和 Na_2SO_4 , 离心, 以进一步降低灰分含量后, 将清液通过 OH^- 和 H^+ 型交换树脂, 制备成 pH 4.20 的氢质腐殖酸(该溶液含腐殖酸 6.5 毫克/毫升, 腐殖酸的羧基含量 2.6 毫克当量/克)。将此溶液用 1:9 NH_4OH 调节, 制备成 pH 4.20、5.10、6.10 和 7.10 四种等级的氢质和铵质腐殖酸溶液。

取上述不同 pH 值的纯腐殖酸溶液与贵州开阳磷矿粉混匀, 磷矿粉用量是根据腐殖酸溶液中羧基含量, 按其理论解磷量(参考结果和讨论的第一部分)计算加入。另以湖南涟源和陕西宜君两种原煤粉分别和贵州开阳磷矿粉混匀, 原煤粉用量按羧基的理论解磷量计算, 与磷矿粉的配比为 3:1。同时以蒸馏水和上述等磷量的磷矿粉混合作对照, 均置于 $29 \pm 1^\circ C$ 恒温下培育, 24 小时和 14 天后分别采样, 测定溶液的 pH 值和其中的全磷量。

1) 中国科学院南京土壤研究所农化室资料。

二、结果和讨论

(一) 纯腐殖酸和原煤粉的解磷作用

纯腐殖酸能不能解磷,是了解原煤粉能否解磷的首要问题。图 1 表明,(1)在培育条件下,纯腐殖酸有一定的解磷作用,培育 24 小时后的最大解磷量与对照(水+磷矿粉,含 0.0006 毫克 P_2O_5)比较,增加约 220 倍;二周后,约为同时期对照(水+磷矿粉,含 0.0013 毫克 P_2O_5)的 270 倍。(2)解磷效果随 pH 值降低(即随阳离子饱和程度的降低)而增加。

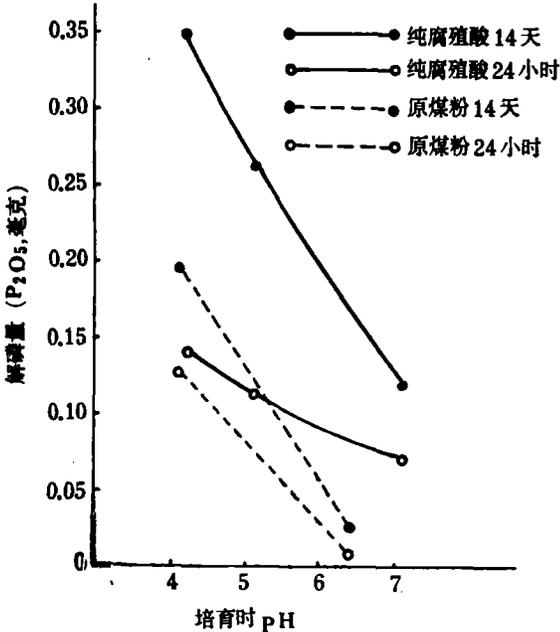


图 1 纯腐殖酸与原煤粉的解磷作用

pH 4.20 培育 24 小时的解磷量(0.071 和 0.141 毫克 P_2O_5),分别为理论值的 3.3% 和 6.6%;培育二周后的相应 pH 值溶液的解磷量(0.119 和 0.349 毫克 P_2O_5)分别为理论值的 6% 和 17%。

两种原煤粉在相同条件下培育的结果也表明,其解磷作用的趋势与纯腐殖酸基本一致(图 1),其最大解磷量,湖南涟源风化煤为 0.195 毫克 P_2O_5 ,陕西宜君风化煤为 0.025 毫克 P_2O_5 。按照上述羧酸全部解离计算出的理论解磷量,湖南涟源风化煤为 13.5 毫克 P_2O_5 ,陕西宜君风化煤为 3.10 毫克 P_2O_5 ,实际解磷量分别为理论值的 1.4% 和 0.8%。

(二) 原煤粉性质与解磷效果

盆栽试验表明,原煤粉与磷矿粉配合施用,只有在原煤粉的 pH 值较低而同时其腐殖酸含量较高的情况下,作物才有一定的增产效果。将作物增产百分数的平均值对相应原煤粉的 pH 值作成图 2。曲线的转折处,大致在 pH 5 左右。按照曲线趋势来推断,对作物有明显增产效果的(5%以上)原煤粉其 pH 值可能要在 4.5 以下。照片 1 和 2 是湖南涟源风化煤(pH 4.08)和湖北枝城风化煤(pH 3.97)与磷矿粉配合对小米生长的影响情

1) 煤炭科学研究院北京所煤化室,1977 年:煤中腐殖酸羧基解磷试验小结。

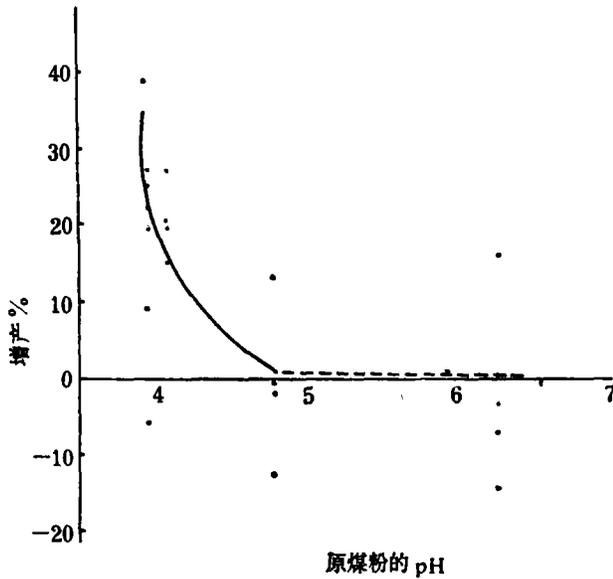
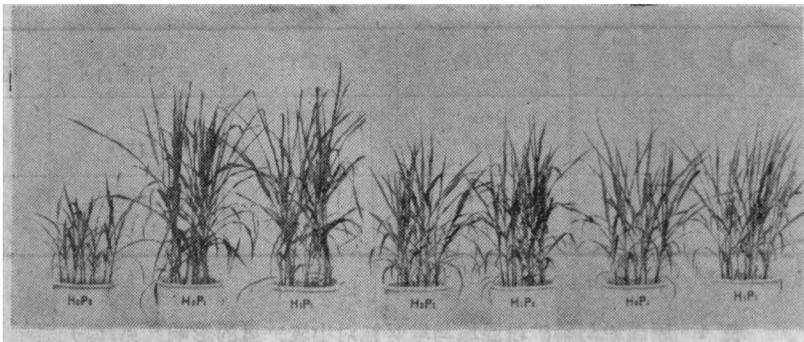


图 2 四种不同 pH 值的原煤粉与磷矿粉配合施用对小米和水稻的增产效果

况。从照片上可以看出,加入 pH 4 左右的原煤粉,与单施磷矿粉比较,对小米生长情况都有一定的促进影响。

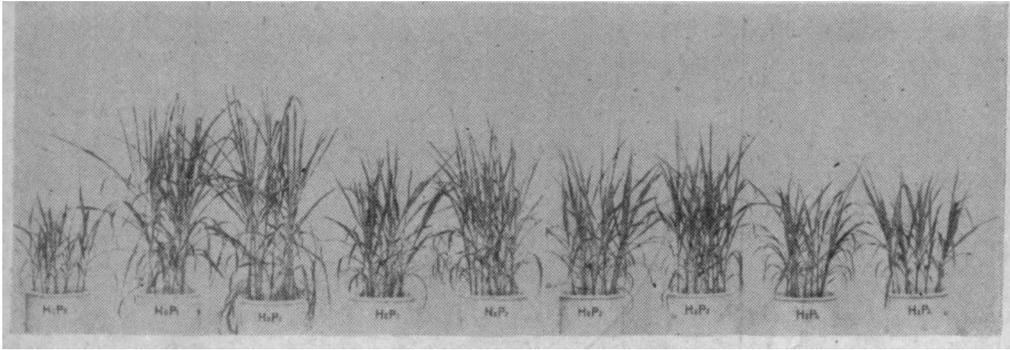


照片 1 湖南涟源风化煤与三种磷矿粉配合施用对小米生长的影响

注: 从左至右: H_0P_0 ——对照, H_0P_1 ——开阳磷矿粉,
 H_1P_1 ——涟源风化煤+开阳磷矿粉, H_0P_2 ——涟源磷矿粉,
 H_1P_2 ——涟源风化煤+涟源磷矿粉, H_0P_3 ——荆襄磷矿粉,
 H_1P_3 ——涟源风化煤+荆襄磷矿粉。

作物吸磷量的结果表明,随着相配合的原煤粉的 pH 降低,使作物比单施磷矿粉多吸收的磷量,最高的增加 30% 左右,约占加入全磷量的 1%。这与上述纯腐殖酸培育试验的解磷量占加入磷量的百分数(0.5—2.5%)相比较,基本上属同一数量级范围。

根据测试过的 9 个原煤粉的 pH 值与钙镁总量的统计, pH 值与钙镁总量的相关系数 $r=0.757$, 达 5% 水准(另外 19 个原煤粉统计的 $r=0.782$, 达 1% 水准——根据本所生化研究室资料)。所以原煤粉解磷能力与其 pH 值的关系,实质上是与钙镁含量高低的关系。测定原煤粉的 pH 值较测定钙镁总量要简易得多,所以只要根据原煤粉的 pH 值,同时



照片 2 湖北枝城风化煤与四种磷矿粉配合施用对小米生长的影响

注: 从左至右: H_0P_0 ——对照, H_0P_1 ——开阳磷矿粉,
 H_2P_1 ——枝城风化煤+开阳磷矿粉, H_0P_2 ——涟源磷矿粉,
 H_2P_2 ——枝城风化煤+涟源磷矿粉, H_0P_3 ——荆襄磷矿粉,
 H_2P_3 ——枝城风化煤+荆襄磷矿粉, H_0P_4 ——肥东磷矿粉,
 H_2P_4 ——枝城风化煤+肥东磷矿粉。

考虑其腐殖酸含量,就可以大体上估计其解磷能力的大小。

从田间试验(表 3)看,单施磷矿粉或者风化煤都有一定的增产效果。但两者配合混施,和单施磷矿粉或单施风化煤比较,没有表现出风化煤解磷作用的增产效果。混合与堆沤比较,产量上也看不出有明显的差别。这与盆栽(表 4)结果一样,混合与堆沤比较除湖南涟源风化煤配合贵州开阳磷矿粉的处理稍有差异以外,其它的都在误差范围以内。

表 3 小麦和紫云英产量(斤/亩,田间试验)

作物	处 理	对 照	原煤粉	磷矿粉	原煤粉+磷矿粉(混合)	原煤粉+磷矿粉(堆沤)
小 麦		221	230	244	255	254
	相对%	100	104	110**	115**	115**
紫云英(鲜草)		2710	2970	2910	3000	3020
	相对%	100	110**	107*	111*	111*

* 为 5%水准, ** 为 1%水准。

表 4 原煤粉与磷矿粉混施与堆沤施对小麦产量的影响(克/盆)

原 煤 粉	贵州开阳磷矿粉		湖北荆襄磷矿粉	
	混 施	堆 沤 施	混 施	堆 沤 施
风化煤(湖南省涟源县)	3.09±0.14	3.54±0.09	3.52±0.46	3.51±0.19
泥 炭(江苏省吴江县)	3.50±0.10	3.21±0.28	3.46±0.15	3.34±0.07
风化煤(陕西省宜君县)	3.14±0.40	2.96±0.71	—	—

供田间试验用的原煤粉 pH 值是比较低的,磷矿粉直接利用的可给性也是比较高的,从解磷的要求来考虑,都是比较有利的,可是试验结果并没有取得预期的解磷增产效果。但根据湖南涟源和陕西宜君两种原煤粉培育试验的解磷效果来推算,假定游离腐殖酸含量为 20%,其羧基含量为 2 毫克当量/1 克原煤粉,则 300 斤原煤粉可能解出的最大磷量,约为 0.25 斤。在我们的田间试验中,由于原煤粉中腐殖酸和其羧基含量都比较低,因此

折合每亩 300 斤用量, 最大可能的解磷量仅 0.83 两, 在田间条件下当然很难显示增产效应。已有的一些关于腐磷肥显著增产的报道中, 看来除了其它的因素外, 可能主要是由于利用了低 pH 值和腐殖酸含量较高的原煤粉, 以及次生磷块岩矿的原因; 不仅如此, 依据上述推算, 在那些试验中原煤粉与磷矿粉的比值可能要大大高于 3:1。对于 pH 值高的, 即高钙镁原煤粉, 就解磷作用来说, 其可能性就更小。当然, 这并不排斥由于其它原因导致的增产效果(如改善土壤的物理性质)。

(三) 磷矿粉的性质与解磷效果

解磷的另一重要条件是磷矿的性质。自然磷矿由于地质产状不一, 导致磷矿的结晶

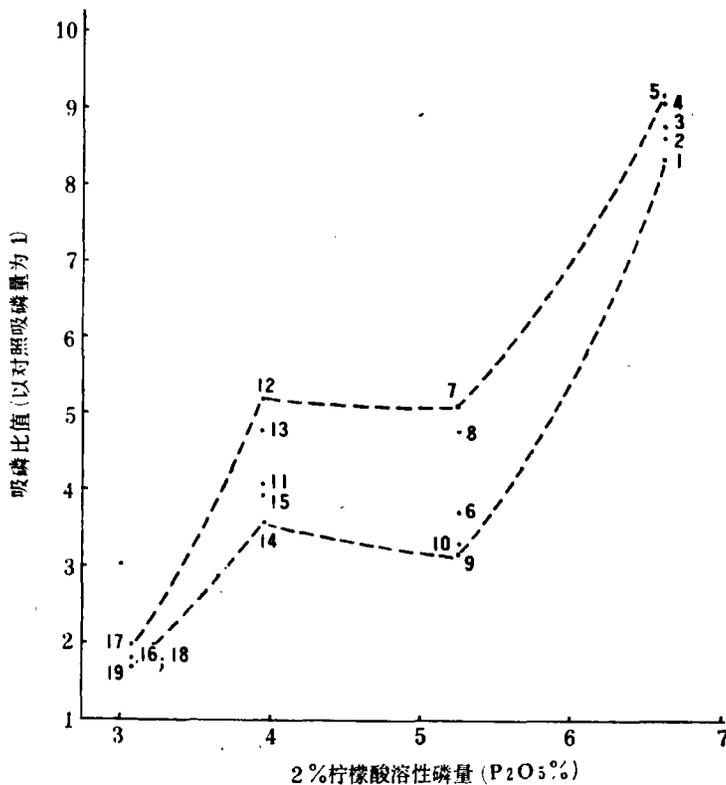


图 3 四种磷矿粉与四种原煤粉配合施用对小麦吸磷比值的影响

注: 1—开阳磷矿粉, 2—开阳磷矿粉+涟源风化煤, 3—开阳磷矿粉+枝城风化煤, 4—开阳磷矿粉+吴江泥炭, 5—开阳磷矿粉+宜君风化煤, 6—涟源磷矿粉, 7—涟源磷矿粉+涟源风化煤, 8—涟源磷矿粉+枝城风化煤, 9—涟源磷矿粉+吴江泥炭, 10—涟源磷矿粉+宜君风化煤, 11—荆襄磷矿粉, 12—荆襄磷矿粉+涟源风化煤, 13—荆襄磷矿粉+枝城风化煤, 14—荆襄磷矿粉+吴江泥炭, 15—荆襄磷矿粉+宜君风化煤, 16—肥东磷矿粉, 17—肥东磷矿粉+枝城风化煤, 18—肥东磷矿粉+吴江泥炭, 19—肥东磷矿粉+宜君风化煤。

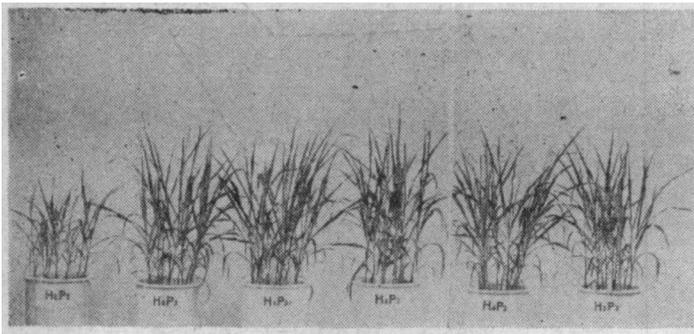
体的大小、晶格的致密程度、离子组成的置换量等各不相同, 这些都与磷矿的可分解性直接有关。磷矿粉的这些特性与作物的关系通常可简易地用 2% 柠檬酸溶性磷量的高低来衡量(李庆远, 1966)。如安徽肥东的变质磷块岩, 柠檬酸溶性磷量较低, 标志着较难于被土壤或作物分解和吸收。从图 3 可以看到, 不同原煤粉与安徽肥东磷矿粉配合, 无论原

煤粉的 pH 值高或者低, 解磷作用使作物多吸收的磷量变动很小。柠檬酸溶性磷量高的贵州开阳磷矿粉, 直接供磷能力很高, 配合原煤粉施用, 同样也不能使作物吸收的磷量显著增多。只有两种柠檬酸溶性磷量中等的湖南涟源和湖北荆襄磷矿粉, 当其与原煤粉, 尤其是 pH 4 左右的原煤粉配合时, 可使作物吸磷量有显著的提高(图 3 曲线中部所示)。照片 3 和 4 就是湖南涟源和湖北荆襄磷矿粉配合四种原煤粉时对小米生长的影响情形。pH 值高的风化煤及 pH 5 左右的泥炭与磷矿粉混施的处理, 小米的吸磷量还低于单施磷



照片 3 湖南涟源磷矿粉与四种原煤粉配合施用对小米生长的影响

注: 从左至右: H_0P_0 ——对照, H_0P_2 ——涟源磷矿粉,
 H_1P_2 ——涟源风化煤+涟源磷矿粉, H_2P_2 ——枝城风化煤+涟源磷矿粉,
 H_3P_2 ——吴江泥炭+涟源磷矿粉, H_4P_2 ——宜君风化煤+涟源磷矿粉。



照片 4 荆襄磷矿粉与四种原煤粉配合施用对小米生长的影响

注: 从左至右: H_0P_0 ——对照, H_0P_3 ——荆襄磷矿粉,
 H_1P_3 ——涟源风化煤+荆襄磷矿粉, H_2P_3 ——枝城风化煤+荆襄磷矿粉,
 H_3P_3 ——吴江泥炭+荆襄磷矿粉, H_4P_3 ——宜君风化煤+荆襄磷矿粉。

矿粉处理。由此可以认为, 欲获得一定的解磷效果, 不一定要用供磷能力很高的磷矿, 也不能用变质的或者原生的供磷能力很低的磷矿, 最适合的也是比较符合我国磷矿实际情况的, 是就近利用分散各地的中低品位的次生磷块岩小矿。这与过去关于合理利用我国磷矿资源的意见是一致的。

三、小 结

在培育条件下, 纯腐殖酸对磷矿粉有一定的解磷作用。解磷效果随腐殖酸的 pH 降低而增加。培育二周的解磷量大致为理论解磷量的 6—17%。原煤粉对磷矿粉的解磷情

况,与纯腐殖酸的趋势基本一致,但解磷量更低,仅为理论值的1%左右。

根据盆栽和田间试验的结果,以及培育试验解磷效果的推算,要使原煤粉对磷矿粉的解磷作用,在生产上有一定的增产效果,对原煤粉的要求,不仅是低pH值,同时要有较高的腐殖酸含量,磷矿的性质也是考虑解磷效果的另一重要条件;除此之外,原煤粉与磷矿粉的配比要有较大的提高。至于高钙镁原煤粉,从解磷作用看,可能性很小。

参 考 文 献

- 李庆远, 1966: 磷矿粉肥效问题的理论基础。科学通报, 第2期, 49—57页。
- 湖南省农科院物理室等, 1977: 应用放射性磷矿粉研究腐殖酸对磷矿粉有效性的影响。原子能在农业上的应用, 92—96页, 湖北省农科所理化系编。
- Carolan, R., 1959: Solubilization of phosphate rock by composting with peat. *J. Sci. Food Agric.*, 10: 207—209.
- Steaz, L. F. et al., 1959: The influence of organic matter additions on rock phosphate availability to crops. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 23: 374—376.
- Самойлов, И. И. и др., 1957: Об эффективности органо-минеральных смесей из различных торфов с фосфоритной мукой. Доклады Академии Сельскохозяйственных Наук, 20 (3).

INVESTIGATION ON THE MOBILIZATION OF PHOSPHORUS FROM ROCK PHOSPHATE BY POWDERED COALS AND PEATS

Duan Pin-mei, Wang Zhen-yong, Gu Yi-chu and Jiang Be-fan
(*Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

Summary

Highly weathered coal debris and peats were pulverized into fine powders. They contain humic acid ranging from 30—50%. Effects of the rate of mobilizing phosphorus from rock phosphate powders by these humified materials were studied in incubated culture, pot experiments and field experiments. Results obtained are summarized as follows.

1. The acidity of pure humic acid was adjusted to pH 4.2—7.1. The humic acid solutions were mixed with powdered rock phosphate in culture dishes and incubated at $29 \pm 1^\circ\text{C}$ for two weeks. Rate of liberation of phosphorus from Kai-yang rock phosphate, a fluor-apatite containing 35% P_2O_5 , was about 6—17% of the theoretical value of the hydroxyl group of humic acids. It increased with the increase of acidity of the humic acids. Powdered rock phosphates were also cultured with coal powders. In this regard, the rate of liberation of phosphorus from the rock depends upon the content of humic acid in the weathered coals.

2. Powdered rock phosphate with different amounts of citric acid soluble phosphorus were mixed with powdered coals and peats. The mixtures were used as phosphatic fertilizers. Pot culture experiments for the effect of humic acid on the availability of rock phosphate were conducted on millet, rice and wheat. Results

showed that only the highly humified coal powders with pH value lower than 4.5 increased the uptake of phosphorus by plants from rock phosphate. As the characteristics of the rock phosphate is concerned, liberation of phosphorus by the humic substances is more easier in weathered rock with low phosphorus content.

3. Field experiments were conducted on a neutral soil of paddy field in Hunan Province. Both powdered coal and rock phosphate gave response in yield for wheat and milk vetch when applied separately. No positive interaction was found by mixing the two materials.

Above investigation comes to the conclusion that to give a better effect on the mobilization of phosphorus from rock phosphate, the powdered coals and peats must be strongly acid with pH value < 4.5 , and have a higher content of humic acid. In regard with rock phosphate, secondary phosphate deposits of medium-low grade in P_2O_5 content give better results for the liberation of phosphorus. Higher contents of calcium and magnesium in coals reduce the effect of phosphate mobilization from rock phosphate.