植物营养与肥料学报 2000,6(3):287～292
Plant Nutrition and Fertilizer Science

改性磷肥的结构特征及其增效机理研究

吴平霄，廖宗文，毛小云
(华南农业大学资源环境学院,广东广州 510642)

摘要：在节酸磷肥的生产过程中,加入一定比例的添加剂,研制出3种新型改性磷肥。化学分析结果表明,改性磷肥有效磷中水溶性磷比例下降;盆栽试验结果显示,在等养分量条件下,3种改性磷肥肥效较过磷酸钙均有较大幅度的增加;运用X射线衍射分析及红外光谱对改性磷肥的结构进行了研究,发现其晶体结构发生了较大的变化,这种晶体结构的变化减少了改性磷肥中有效磷在土壤中的固定,从而大大提高了其生物有效性。

关键词：改性磷肥;结构;机理
中图分类号:S143.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1008-505X(2000)03-0287-06

我国土壤缺磷现象十分普遍,耕地有67%缺磷,特别是红壤地区,由于土壤Fe、Al含量高,普通磷肥施入土壤极易被固定,有效性低,缺磷现象更加严重。在我国磷矿资源不足,品位较低的情况下,如何充分提高低品位磷矿粉中磷的释放,使它的肥效接近或高于同等量的化学磷肥,对于充分利用我国的磷矿资源具有重要的意义[1,2]。解决这一问题的关键在于改进磷肥的性状,提高其在土壤中的抗固定能力,提高有效性。为此仿照湿法过磷酸钙生产工艺,利用有机和无机(矿物)改性材料活化(促释)磷矿粉在实验室条件下,研制出3种新型改性磷肥,其物理、化学性状均有较大的改变,在固磷性极强和有效磷含量极低的红壤上表现了较好的肥效,显示出良好的应用前景。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试磷矿粉为云南昆阳磷矿粉,含磷(P_2O_5)27.5%;98%浓H_2SO_4为分析纯,添加剂包括一种有机添加剂A,一种有机-无机复合添加剂B和一种无机添加剂C。化学分析所用药品均为分析纯。盆栽试验用普通过磷酸钙有效磷为16%(P_2O_5),尿素含N 46%,氯化钾含K_2O为60%,供试用玉米品种为超甜43号。供试土壤为花岗岩母质发育的旱地赤红壤,其理化性质:pH 5.01,有机质0.137%,全磷(P)0.31g/kg,速效磷(P)1.53 g/kg,无机磷中含Al-P 5.99、Fe-P 27.84、Ca-P 4.52、O-P 47.08mg/kg。

改性磷肥的制作:取添加剂A 20g与100g磷矿粉混匀,加水100mL,搅拌均匀,缓缓加入30mL浓硫酸,边加边搅拌,风干即制得改性磷肥Ⅰ。仿上法分别制得改性磷肥Ⅱ和改性磷肥Ⅲ,3种改性磷肥分别以GXⅠ、GXⅡ、GXⅢ表示,以不加添加剂的处理得酸处理磷肥,以CKH表示。4种磷肥经20d熟化后取样分析。

2.2 试验处理

盆栽试验设5个处理,即:施普通过磷酸钙(SP),CKH,GXⅠ,GXⅡ,GXⅢ,施用量均为0.65g/pot,3次

收稿日期:1999-06-07
基金项目:中国博士后科学基金和广东省自然科学基金(994161);国家自然科学基金(49671047)资助。
作者简介:吴平霄(1969—),男,江西余干县人,博士后,主要从事土壤肥料学和固体废弃物资源化研究。

重复。每盆装风干土 1.5kg, N、K_2O 施肥量均为 0.225g/pot。玉米于 1999 年 3 月 20 日播种,每盆 3 株,4 月 23 日齐土剪下玉米苗,称鲜重。全生长期 34d。

2.3 分析测定方法

改性磷肥中水溶性磷,有效磷和植株全磷量测定方法分别参照《土壤农化分析》(南京农业大学主编,1996.10)中"过磷酸钙中有效磷含量的测定"和"H_2SO_4、H_2O_2 消煮-钒钼黄比色法"进行测定[3];产品的 XRD 谱及 d 值用中国科学院广州化学研究所的日本理学 D/MAX-1200 型转靶 X 射线粉末衍射仪测定,其实验条件为:电压 40kV,电流 30mA,样品为粉末状,用封闭式铜靶射线源,石墨单晶干涉器,扫描速度 10 度/min;红外光谱(IR)分析采用中国科学院广州地球化学研究所的 Perkin-Elmer 1725X 型 FT-IR 红外谱仪,称重 1mg,用 KBr 压片。

2 试验结果

2.1 改性磷肥中有效磷,水溶性磷含量

过磷酸钙一般检测标准不仅要求其有效磷达到特定的指标(12%以上),而且要求水溶性磷占有效磷的 80%以上。试验用的 3 种改性磷肥及酸处理磷肥的有效磷和水溶性磷含量见表 1。

表 1 4 种磷肥有效磷,水溶性磷含量

Table 1 The available and soluble phosphorus of four phosphate fertilizers

项目 Item	CKH	GXI	GXII	GXⅢ
水溶性磷(P_2O_5%)	16.62	15.77	13.88	13.99
有效磷(P_2O_5%)	19.45	19.20	19.29	18.52
水溶性磷/有效磷(%)	85.45	82.14	71.95	75.54

从表 1 可以看出,与酸处理磷肥相比,3 种改性磷肥水溶性磷分别降低了 5.1%、16.5%、15.8%,而有效磷降低幅度不大(仅降低 1.3%、0.8%和 4.8%)。产生这一结果可能是由于加入添加剂使浓 H_2SO_4 与磷矿粉反应的量相对减少,以致转化的结果使游离 $H_2PO_4^-$ 等减少;添加剂在反应过程中与磷结合,这种结合态水溶性弱但不失有效性;添加剂的加入使改性磷肥中磷的含量相对减少,全磷量降低。

2.2 玉米生物产量与吸磷量

表 2 看出,CKH 较 SP(普通过磷酸钙)生物量增加 9.22%,3 种改性磷肥较 CKH 增加 20%以上,较 SP 增加 30%以上。说明改性磷肥中的磷具有较高的生物有效性。

表 2 还看出,处理 GXⅡ植株含磷量和吸磷量均为最高。其次为处理 GXⅢ和处理 GXⅠ。而施用普通过磷酸钙的处理 SP 地上部植株磷含量和吸磷量均为最低。

2.3 改性磷肥的 X 射线衍射(XRD)分析

从 X 射线衍射图谱(图 1)可以看出,磷矿粉中碳氟磷灰石的含量超过 80%,另含有不足 20%的石英(3 条特征衍射峰 4.2782、3.3532、1.84Å)。磷灰石特征衍射峰 2.80Å 的峰形与磷矿粉直接施用的效果有一定的相关[4]。其有效磷的含量与衍射峰的强度成反比,与半高宽(FWHM)成正比,也即与结晶度成反比。但昆阳磷矿粉(KYLK)2.8068、2.7813Å 衍射

表 2　玉米地上部生物量和吸磷量

Table 2　The biomass and P absorption of corn shoot with five phosphates

项目 Item		SP	CKH	GXⅠ	GXⅡ	GXⅢ
生物量(g/pot)		11.17c	12.20b	15.58a	16.15a	14.65ab
生物量比较	SP	—	9.22	39.48	44.58	31.15
(±%)	CKH	-8.44	—	27.70	32.38	20.08
植株含磷量(%)		0.145b	0.146b	0.155ab	0.164a	0.163a
吸磷量(mg/pot)		1.770b	1.825b	2.372a	2.493a	2.135ab

表中数据的多重比较采用 SSR 法，P=0.05，相同字母表示无显著性差异。Same letter means not significant difference

峰结晶度非常好，故不适合直接施用。经不同处理的改性磷肥的 X 射线衍射图谱有很大的差别，XRD 谱显示 CKH、GXⅠ、GXⅡ、GXⅢ等 4 种磷肥都含有 $Ca(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$、$CaHPO_4\cdot 2H_2O$、石膏、石英等物质。CKH 中的 $Ca(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$ 出现了 7 条比较特征的衍射峰，分别为 11.628、5.985、4.889、3.873、3.68、3.336、2.998Å。而 GXⅠ、GXⅡ、GXⅢ则分别出现 5、3、4 条比较特征的衍射峰，与 CKH 相比，GXⅠ、GXⅡ、GXⅢ中的 $Ca(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$ 出现的谱峰较少，其晶体的结晶度也相对较差。而 $CaHPO_4\cdot 2H_2O$ 的特征谱峰数均为 4 条(大致在 7.56、4.27、3.06、2.68 附近)，并未减少，只是结晶度略有降低。这可能是由于有机—无机添加剂的加入使得改性磷肥体系中的部分 Ca^{2+} 被有机—无机添加剂表面吸附或络(螯)合，从而降低了 Ca-H_2PO_4 及 Ca-HPO_4 之间的离子键性，导致其谱峰数减少和结晶度的降低。由于 HPO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 之间结合力较强，有机—无机添加剂的影响不足以使 $CaHPO_4\cdot 2H_2O$ 的谱峰数的减少，而只使其结晶度略有降低。将改性磷肥的 XRD 谱与过磷酸钙 SP 的衍射峰相比较，可以看出，SP 含 $Ca(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$ 量超过 80%。

从 $Ca(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$ 衍射峰的强度看，CKH 远大于 3 种改性磷肥，其次是 GXⅠ，而 GXⅡ和 GXⅢ相差不大，说明 4 种磷肥中含 $Ca(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O$ 最多的是 CKH，其次是 GXⅠ。这与化学分析中 CKH 水溶性磷最高，GXⅠ居次，GXⅡ和 GXⅢ最低且二者相差不大(表 1)相吻合。

2.4　改性磷肥的红外光谱(IR)分析

图2为磷矿粉及 5 种磷肥的红外光谱图。从 IR 谱图中可以看出昆阳磷矿粉为典型的碳氟磷灰石[5]，3342cm^{-1}为磷矿粉中吸附水的伸缩振动吸收谱；1455cm^{-1}、1430cm^{-1}为磷矿粉中 CO_3^{2-} 反对称伸缩振动 υ_3 吸收谱，865cm^{-1}为 CO_3^{2-} υ_2 吸收谱；1098cm^{-1}、1048cm^{-1}为磷矿粉中 PO_4^{3-} 反对称伸缩振动 υ_3 吸收谱，966cm^{-1}为 PO_4^{3-} 对称伸缩振动 υ_1 吸收谱，606cm^{-1}、569cm^{-1}为 PO_4^{3-} 弯曲振动 υ_4 吸收谱，472cm^{-1}为 PO_4^{3-} υ_2 吸收谱。经不同处理后，磷肥的 IR 谱发生很大变化，表现为：出现羟基伸缩振动吸收谱 3459cm^{-1}；与 CO_3^{2-} 有关的吸收谱消失；PO_4^{3-} 的吸收谱发生较大变化，出现相应的 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 的特征吸收谱。SP 的红外光谱则主要表现为 CaH_2PO_4 的吸收谱特征。

3　讨论

从表 2 看出，CKH 较 SP 生物量增加与二者有效磷含量不同有关。3 种改性磷肥处理

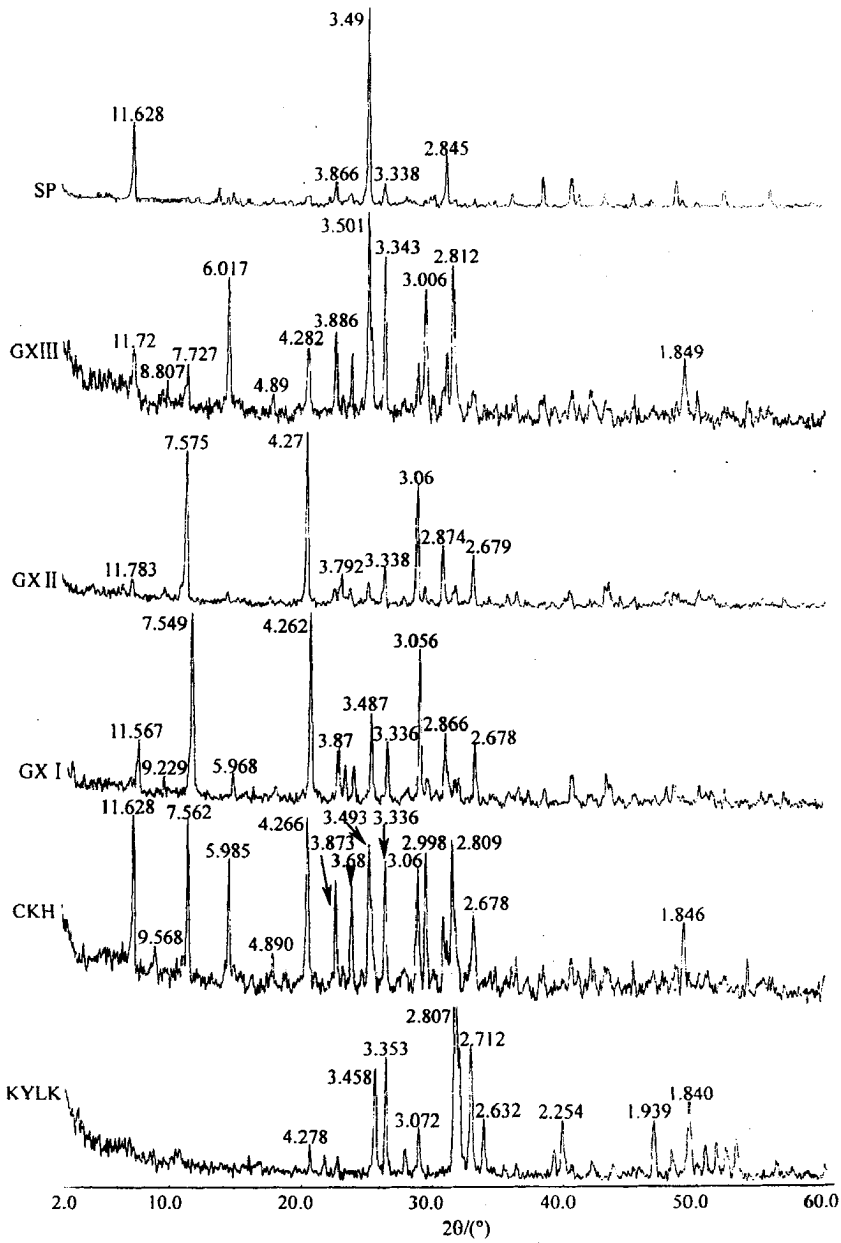

图 1 磷矿粉及 5 种磷肥的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction pattern of phosphate rock and five phosphate fertilizers

较CKH处理的生物量有较大幅度的增加,但其有效磷均略低于CKH,显然这不能仅用有效磷含量来解释。这种有效磷较低而增产的结果表明,有效磷中的磷的不同形态对肥效的贡献是不同的,某些抵御土壤固磷能力较强成分的增加,可能会补偿有效磷数量的不足。3 种改性磷肥处理较 CKH 处理中植株磷含量及其吸磷量也有较大幅度的增加,说明改性磷肥磷的有效性有较大的提高(表 2)。不同形态的磷在土壤中被固定的速度是不同的。从化学

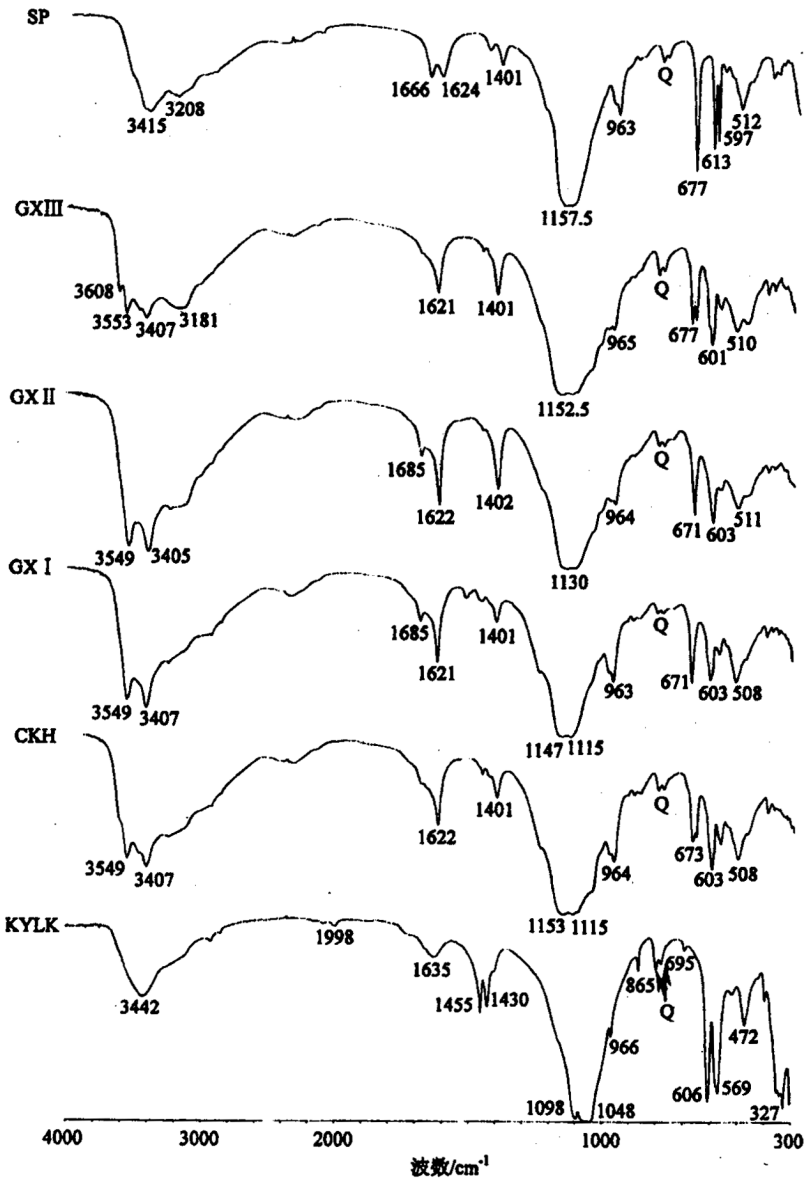

图 2　磷矿粉及 5 种磷肥的红外光谱图

Fig.2　IR of phosphate rock and five phosphate fertilizers

分析和晶体结构分析可以看出，酸处理磷肥有效磷中游离$H_2PO_4^-$离子含量高，施入土壤后与 Fe、Al 等接触机会多而固定快。3 种改性磷肥中，$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-} 离子可能通过 Ca^{2+} 与添加剂形成多元络(螯)合物，或通过表面吸附及包被作用减少了其有效磷在土壤中的固定，从而大大增加了其生物有效性。

磷在土壤中极易被固定而降低肥效，故一种磷肥的肥效并不完全决定于其本身的化学

有效性,化学有效性并不等于其生物有效性。经添加剂加入处理的磷形态的改变使其抵抗土壤固磷的能力增强,这种不同形态磷的配合构成较好的"纵向平衡"[6],更好地适应作物的需要而提高肥料利用率。

3种改性磷肥有效磷均较酸处理磷肥低而能有较大幅度的增产,较过磷酸钙增产更多,显示了3种改性磷肥的较高肥效。若考虑到这3种磷肥因为添加剂的加入而减少了实际磷肥用量(不足85%),在这种实际磷肥用量较低的情况下而能获得增产,就更能表明改性磷肥确有较好的效果。这种肥效主要源于其中的某些特殊成分,与其晶体中存在一种或几种与酸处理磷肥形态不同的有效磷,增强了其抗固定的能力有关。今后深入研究这些有效成分的性质、特点以及适当的制造条件,对于开发新型高效磷肥,提高磷肥利用率是很有意义的。

参考文献:

[1] 章守陶.我国磷肥工业的现状与前景[J].化肥与催化,1991,(2):60-61.
[2] 王光龙.表面吸附层对磷矿石磷素释放的影响[J].土壤学报,1998,35(1):65-69.
[3] 南京农业大学.土壤农化分析[M].北京:农业出版社,1986.
[4] 李庆逵,蒋柏藩,鲁如坤.中国磷矿的农业利用[M].南京:江苏科学技术出版社,1992.
[5] 彭文世,刘高魁,柯丽琴.某些磷灰石矿物的红外吸收光谱[J].矿物学报,1986,6(1):26-35.
[6] 刘可星,廖宗文.平衡施肥概念的发展及其技术开发[J].磷肥与复肥.1997,(6):64-65.

Research on the structural characteristic of modified phosphate fertilizer and its increase efficiency mechanism

WU Ping-xiao, LIAO Zhong-wen, MAO Xiao-yun
(*South China Agricultural University, Guangzhou* 510642)

Abstract: In the produce process of save sulphuric acid phosphate fertilizer, three new modified phosphate fertilizers by mixing with certain proportion additive were developed. Chemical analysis indicates that the proportion of soluble phosphorus in modified phosphate fertilizer reduced. The result of pot cultivation showed that three modified phosphate fertilizers were better than superphosphate under the equal weight condition. Though the analysis of crystal structure of modified phosphate fertilizers by XRD and IR, the great change of crystal structure was found. Change of crystal structure reduced the available phosphorus in modified phosphate fertilizers fixed in soil, and the bioavailability increased greatly. That is the main reason to the increase production of biomass.

Key words: modified phosphate fertilizer; crystal structure; mechanism