

磷石膏用作硫肥及其理化性质的探讨

徐跃、邓纯章、谢克金* (中国科学院昆明生态研究所)

近十多年来,许多地区都相继报道了土壤缺硫的现象。土壤的硫素营养问题逐渐为人们所重视。当今,农业上普遍施用高浓度不含硫的肥料。因此进入土壤的硫逐年减少。另外由于作物的高产,每年从土壤中带走大量的硫,致使硫的正常循环过程遭到破坏,严重地影响了农业生产。所以增施硫肥对许多地区来说是一项必要的措施。最近几年我们硫肥应用研究课题组,对云南西南部的土壤作了广泛而深入的调查研究后发现许多地区都有较严重的缺硫现象。针对这种情况,我们在云南省的瑞丽、盈江、陇川和江川等缺硫县试验施用了云南磷肥厂的磷石膏后,取得了令人满意的效果。在水稻上每亩施15~20斤磷石膏,增产幅度大多在10~30%之间,经济效益十分显著。

磷石膏是一种湿法生产磷酸的工业副产品,许多学者对它的性质和应用进行了大量研究,但他们的工作主要集中在工业或农业上作土壤改良应用方面,而对作为硫肥的磷石膏的物理化学性质方面却研究得较少。另外把它作为硫肥施用也是一种较新的尝试。因此本文的目的就是向大家推荐一种廉价而有效的硫肥,同时提供一些磷石膏的理化性质,以供参考。

一、测定方法和仪器

(1) 磷石膏的成份分析

由云南磷肥厂提供的磷石膏,用高压聚四氟乙烯罐消化后即可进行各种元素的测定。其中除K用HITACHI 170—30型原子吸收光谱仪测定,SO₃用燃烧—碘量法直接从固体样品中测出外,其它元素均由Plasma—200型等离子体发射光谱测出。所用试剂全部是光谱纯和分

析纯。

(2) 溶解度测定

我们测定了磷石膏中P₂O₅和SO₃在不同温度和酸度条件下的溶解度,其中温度由CS501型超级恒温槽来控制,酸度用20% HCl来调节。方法是:称取2.50g 100目磷石膏样品,准确加入50ml不同pH值的溶液,由循环水控制温度,搅拌30分钟后立即过滤于三角瓶中。吸取10ml溶液定溶到100ml,溶液中的PO₄³⁻用等离子发射光谱仪测定,SO₄²⁻用重量法测定。

(3) 其它项目测定和计算

用热分析仪测定了磷石膏的差热(DTA),热重(TG)和热稳定性。而磷石膏水溶液pH值的测定是将不同比例的磷石膏溶于蒸馏水中,用DZ—2型pH计分别测出其pH值即可。本文的数据处理均由H—01B型微机完成。

二、磷石膏的理化性质

云南磷肥厂的磷石膏是一种颗粒较细的深灰色粉末,我们对它做了粒度分析,其结果为:粒径在0.5mm以上占10%,0.5~0.25mm占5.8%,0.25~0.125mm占12.6%,0.125mm以下占71.6%。

(1) 磷石膏的组成元素

表1给出了磷石膏中所含的各种元素以及它们的含量。可见它不仅含有大量的硫同时还有作物所需的其它元素如:P、K、Ca、Mg等,也有一些微量元素如:B、Zn等,其中有害元素Pb、As、F、Cr等的含量都小于千分之一以下,基本上不会对作物和环境造成危害。

*付昀、赵恒康同志参加了部分工作

表1

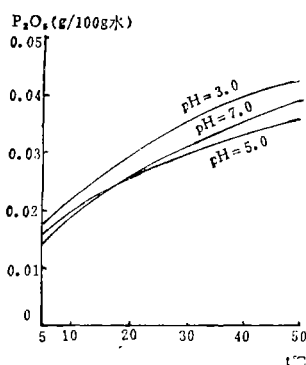
磷石膏的组成元素及其含量

SO ₃	38.63%	CaO	28.82%	H ₂ O	20~25%	SiO ₂	7.40%
P ₂ O ₅	2.02%	Al ₂ O ₃	0.45%	K ₂ O	0.16%	Fe ₂ O ₃	0.15%
MgO	0.13%	F	0.09%	B	0.06%	As ₂ O ₃	0.03%
PbO	0.02%	Cr ₂ O ₃	0.02%	ZnO	0.025%		

(2) 磷石膏的溶解度

磷石膏是一种由许多化合物(如CaSO₄、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、P₂O₅等)组成的混合物,它的溶解度数据并不能用纯石膏来代替。另外由于各地土壤的pH值(云南的土壤主要偏酸)和所处地理位置各不相同,因此可以假设,磷石膏在稻田中的溶解度主要受两个方面,即土壤溶液的酸度和温度的制约,是二者综合作用的结果。

图1为磷石膏中P₂O₅的溶解度与温度和水溶液中pH值的关系。

图1 磷石膏中P₂O₅的溶解度曲线

可以看出其溶解度都是随温度的升高而逐渐增大的。通过回归分析计算可以得出磷石膏中P₂O₅的溶解度与溶液温度的变化关系服从指数回归方程:

$$\text{pH} = 3.0 \quad \hat{S}_{\text{P}_2\text{O}_5} = 8.84 \times 10^{-3} t^{0.398}$$

$$\gamma = 0.95362$$

$$\text{pH} = 5.0 \quad \hat{S}_{\text{P}_2\text{O}_5} = 7.88 \times 10^{-3} t^{0.440}$$

$$\gamma = 0.8852$$

$$\text{pH} = 7.0 \quad \hat{S}_{\text{P}_2\text{O}_5} = 6.80 \times 10^{-3} t^{0.380}$$

$$\gamma = 0.9421$$

式中: $\hat{S}_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 表示磷石膏中P₂O₅的溶解

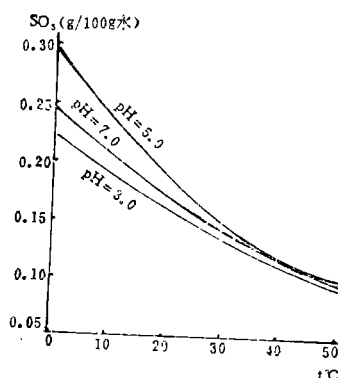
度(g/100g水)

t—温度(°C)

γ—回归系数

另外,溶液的pH值对磷石膏中P₂O₅的溶解度也有一定的影响,由图1可见,在中性(pH=7.0)和微酸性(pH=5.0)溶液中,溶解度相差不大,但随着酸度的进一步增加,溶解度急剧增加,表现为曲线的位置逐渐上升,上述回归方程中的系数也由 6.80×10^{-3} 增大到 8.84×10^{-3} 。

在研究磷石膏中SO₃的溶解度时,我们经过多次实验后发现了一个有趣的现象,就是其溶解度不是随着温度的增加而加大,而是随着相反的趋势变化(图2)。这种现象可能是由于磷石膏中其它物质的溶出产生的某种离子效应而抑制了SO₄²⁻离子溶解的原故。溶液的

图2 磷石膏中SO₃的溶解度曲线

pH值对SO₃的溶解度影响与P₂O₅相反,酸度增大溶解度反而变小。磷石膏中SO₃的溶解度与温度的变化关系,经回归分析计算后它们服从幂回归方程,方程式如下:

$$\text{pH} = 3.0, \quad \hat{S}_{\text{SO}_3} = 0.2254e^{-0.00174t}$$

$$\gamma = -0.9718$$

$$\text{pH} = 5.0, \quad \hat{S}_{\text{SO}_3} = 0.3004e^{-0.00228t}$$

$$\gamma = -0.9723$$

$$\text{pH} = 7.0, \quad \hat{S}_{\text{SO}_3} = 0.2480e^{-0.00181t}$$

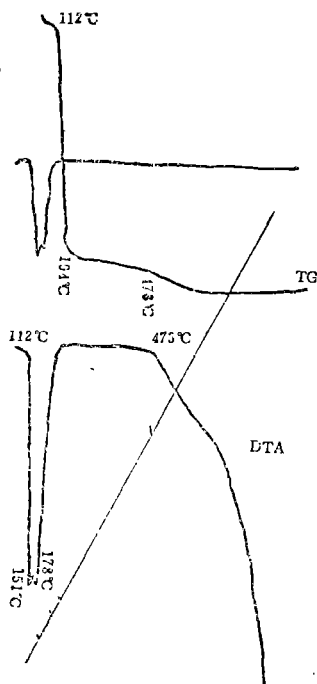
$$r = -0.9803$$

式中: $\hat{S}_{\text{SO}_3}$ ——为磷石膏中 SO_3 的溶解度(g/100g水)

(3) 磷石膏的热分析

为确定磷石膏所含的吸湿水和结晶水的数量以及它的热稳定性,我们用100目的磷石膏样品做了差热(DTA),热重(TG)和微分差热三项分析。其结果如图3所示。仪器的量程为10mg或250 μV ,升温速率是20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。称样33.20mg,900 $^{\circ}\text{C}$ 后剩下28.64mg,总失重率为13.73%。从曲线上来看,112 $^{\circ}\text{C}$ 以前的第

图3 磷石膏的热分析曲线



一级失重仅占0.60%,112~194 $^{\circ}\text{C}$ 的第二级失重为11.87%,473 $^{\circ}\text{C}$ 以上产生的第三级失重约占1.26%。DTA曲线则反映了样品在不同温度下的吸热情况,可见从室温到112 $^{\circ}\text{C}$ 样品吸热后放出吸湿水,从112 $^{\circ}\text{C}$ 到194 $^{\circ}\text{C}$ 是一个较大的吸热峰,其中在151 $^{\circ}\text{C}$ 和178 $^{\circ}\text{C}$ 有两个小峰,表示硫酸钙含两个分子结晶水,分子式应为

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,但由于磷石膏是一种混合物,所以结晶水的数量并不能从失重的数值上反映出来。在194 $^{\circ}\text{C}$ 到473 $^{\circ}\text{C}$ 之间样品的变化不大,而473 $^{\circ}\text{C}$ 以后样品开始急剧吸热,说明热分解开始产生,这样磷石膏的热稳定温度应为473 $^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 磷石膏水溶液的pH值

由于在生产过程中磷石膏沉淀用水洗涤不彻底,造成有少量的酸(主要是磷酸和硫酸)吸附在磷石膏表面,因此在溶解时会产生一定的酸性。对不同浓度的磷石膏水溶液测定结果表明,溶液的pH值随着磷石膏占水的百分含量的增加而减小,如图4所示。磷石膏的含量从0~5%时,水溶液的pH值从中性降到

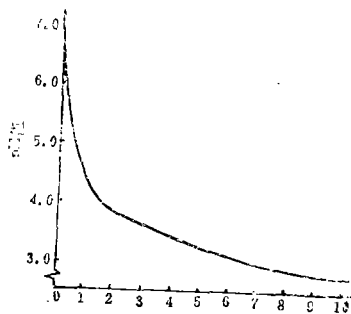
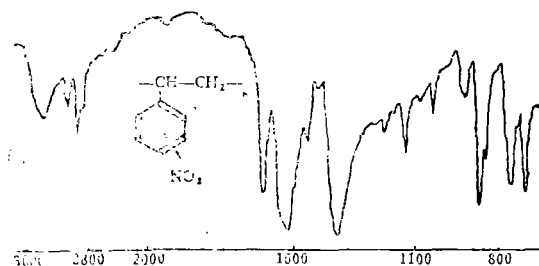


图4 磷石膏的含量对水溶液pH值的影响

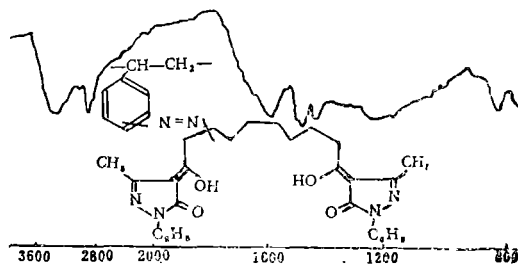
pH=3.0。若含量进一步增大到20%,溶液的pH值仅降低了0.4。由此可见,若在农田中局部施用了过量的磷石膏,可能会对作物产生不利的影响。

三、小 结

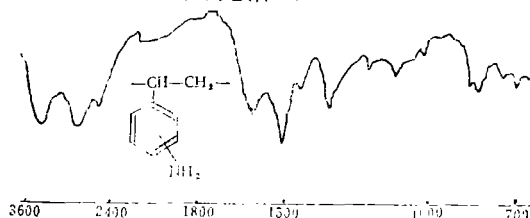
综上所述,磷石膏是一种主要含 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和多种元素的粉状混合物,其中许多元素能直接被植物吸收利用,而有害元素含量一般都很低不致造成环境污染,它可作为一种硫肥直接在缺硫地区的农田中施用。另外由于磷石膏在水中的 SO_3 溶解度仅为0.175%(26 $^{\circ}\text{C}$, pH=7.0)左右,所以它还是一种长效性硫肥能缓慢地放出 SO_4^{2-} 供植物生长发育需要。在云南的部分缺硫地区的水稻、玉米和甘蔗上施用后均有明显的增产作用,(下转第7页)



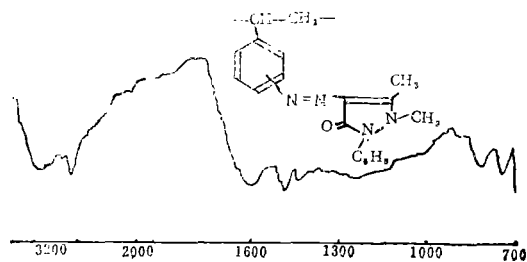
硝基树脂红外光谱图



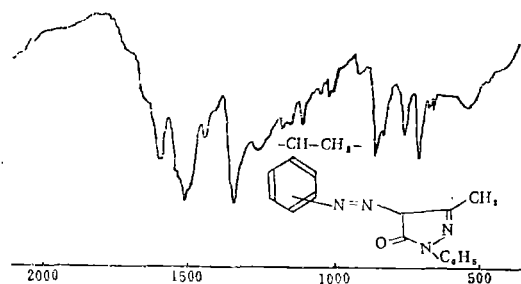
螯4树脂红外光谱图



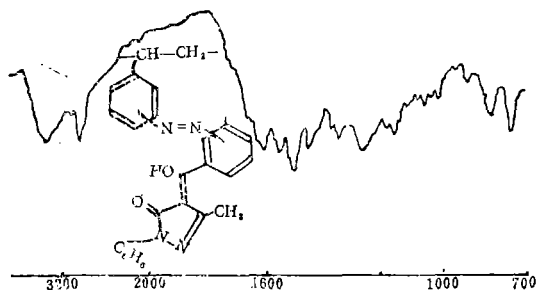
氨基树脂红外光谱图



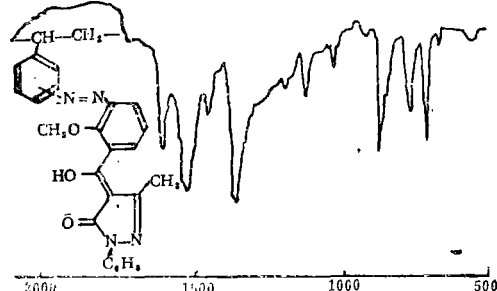
螯5树脂红外光谱图



螯1树脂红外光谱图



螯2树脂红外光谱图



螯3树脂红外光谱图

参考文献

- [1] 董学畅、刘复初,《庆祝中国化学会五十周年学术报告会论文集》中国化学会编,(1982)
- [2] 董学畅等,云南大学学报,2,221(1985);云南化工技术,2,5(1985)
- [3] F.Vernon, Chemistry & Industry, 634(1977)
- [4] 汤福隆等,化学试剂,3,32(1980)
- [5] B.S.Jensen, Acta.Chem.Scand., 13, 1668(1959)
- [6] 董学畅等,云南化工,2,20(1987)

(上接第14页)得到当地群众的好评。此外,磷石膏目前是一种工业废弃物,若作为硫肥在农业上大量推广使用,几乎可以不考虑肥料的成本。一方面可变为宝减轻工厂的负担和由于局部堆放造成的环境污染,另一方面可增加农作物的产量,提高作物中蛋白质含量,做到一举两得。目前对磷石膏作为硫肥的应用研究还远远不够,有待于进一步加强它对土壤结构、作物生长的作用以及长期施用后可能造成的影响等方面的研究工作,为在农业上合理利用磷石膏提供更多的理论依据。