

# 生物质灰渣中的磷、钾释放动力学特征研究<sup>①</sup>

张雅蓉, 高明, 王侃,  
廖艳妮, 韩晓飞, 张桂渝

西南大学 资源环境学院, 重庆 400716

**摘要:** 采用连续液流法研究了 4 种生物质灰渣(水稻秸秆灰渣、玉米秸秆灰渣、谷壳灰渣、锯木灰渣)中磷、钾的释放动力学特征。结果表明:(1) 4 种生物质灰渣磷的释放均在 40 min 左右达到平衡, 而水稻秸秆灰渣中钾的释放在 100 min 左右达到释放平衡, 其他 3 种秸秆灰渣在 10 min 左右达到释放平衡, 释放平衡与灰渣种类及其磷、钾含量有关。(2) 平衡前不同时间段 4 种灰渣磷的释放反应速度与反应时间的自然对数( $\ln t$ )间存在良好的线性关系, 其相关系数在 0.966~0.997 之间, 达到极显著水平; 4 种灰渣钾的释放反应速度与反应时间的自然对数( $\ln t$ )间也存在良好的线性关系, 其相关系数在 0.749~0.980 之间, 达到显著水平, 其反应速度直线的斜率、截距及初始反应速度与不同种类的灰渣磷、钾含量有关。(3) 水稻秸秆灰渣及锯木灰渣磷的总释放量达到 3.5 cmol/kg 及 5.1 cmol/kg, 钾的总释放量达到 41.93 cmol/kg 及 6.92 cmol/kg, 是较优的生物质肥料。(4) 4 种不同生物质灰渣钾的释放量及释放速率均大于磷。生物质灰渣有利于土壤中速效磷、钾含量的提高, 按实际需要选择并合理配比, 能达到较好的土壤改良效果。

**关键词:** 生物质灰渣; 动力学特征; 磷; 钾

**中图分类号:** X7

**文献标志码:** A

生物质灰渣是生物质燃烧后产生的固体废弃物, 农业生产产生的秸秆、谷壳等燃烧后的秸秆灰渣也是其中一种, 主要含有氮、磷、钾、钙、镁、硅等矿质元素, 是一种较丰富的有机肥料。我国是农业大国, 据统计, 每年有 8 亿多吨的秸秆资源产生, 然而其利用率仅为 33%, 而经过技术处理的仅约占 2.6%<sup>[1]</sup>。随着我国电力工业的迅猛发展, 生物发电厂的灰渣排放量逐年增加, 有资料显示, 秸秆发电会产生约占秸秆量 15%左右的灰渣<sup>[2]</sup>, 按照 8 亿吨计算即能产生 1.2 亿吨的灰渣, 因此, 提高其利用率显得尤为迫切, 提取生物质灰渣中丰富的磷、钾资源, 对节约资源, 减少环境污染, 促进农业可持续发展具有重要的现实意义<sup>[3-4]</sup>。

磷是植物生长所必须的且无法替代的营养元素, 然而大多数土壤没有充足的磷素供给作物, 常通过外援施入磷肥来改良土壤。朱红等研究发现, 虽然高温焚烧使秸秆灰渣中的总养分损失增加, 但磷的有效性提高了<sup>[2]</sup>。

钾是植物生长需要的大量元素之一, 是影响作物产量的重要元素。钾肥生产主要从可溶性钾矿石中提取或直接用钾盐矿物为原料来制造<sup>[5]</sup>。研究表明, 灰渣中有效钾含量可提高约 20%<sup>[2, 6-7]</sup>, 将其合理利用

① 收稿日期: 2013-04-22

基金项目: 科技部“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD141318)基金资助。

作者简介: 张雅蓉(1988-), 女, 甘肃兰州人, 硕士研究生, 主要从事土壤质量方面的研究。

通信作者: 高明, 研究员, 博士生导师。

可缓解我国进口压力.

综合国内外的研究现状,关于生物质灰渣中磷、钾释放特征的研究较少,本试验以 4 种不同种类作物秸秆经高温焚烧产生的灰渣为研究对象,通过对不同种类灰渣中磷、钾的释放及其动力学过程研究,旨在为生物质灰渣在农业中的利用提供科学依据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

试验选用的灰渣为重庆生息节能技术有限公司提供的水稻秸秆、玉米秸秆、谷壳和锯木灰渣,这 4 种灰渣均经 800~900 °C 高温焚烧而成,4 种灰渣经研磨过 1 mm 筛备用.其基本理化性状如表 1 所示,采用杨剑虹等人研究方法测定<sup>[8]</sup>.

表 1 供试灰渣理化性状

灰渣	全钾/%	全磷/%	pH
水稻秆	7.10	0.80	11.1
玉米秆	10.53	0.89	10.7
谷壳	8.83	1.05	10.3
锯木	9.97	2.33	12.5

### 1.2 试验方 法

磷、钾的释放过程采用连续液流法测定<sup>[9]</sup>,其装置如图 1 所示.

#### 1.2.1 磷的释放试验

分别称取不同种类灰渣 0.200 0 g,平铺在直径约 5 cm 的渗滤装置中,以 0.5 mol/L 的碳酸氢钠为解吸交换液,在蠕动泵推动下以恒定流速自上而下通过交换柱模拟田间状态下灰渣的淋溶,采用部分自动收集器收集滤出液,NaHCO<sub>3</sub> 浸提液每次收集 10 mL,每个样收集时间为 3 min,共收集 30 个.将每个收集的 10 mL 滤液通过加入系列显色溶剂,在 660 nm 波长分光光度计上比色测定.

#### 1.2.2 钾的释放试验

分别称取不同种类的灰渣 0.200 0 g,平铺在直径约 5 cm 的渗滤装置中,以 0.5 mol/L 的氯化钙为解吸交换液,在蠕动泵推动下以恒定流速自上而下通过交换柱模拟田间状态下灰渣的淋溶,采用部分自动收集器收集滤出液,CaCl<sub>2</sub> 浸提液每次收集 5 mL,每个样收集时间为 3 min,共收集 40 个.将每个收集的 5 mL 滤液在火焰光度计上测定读数.

#### 1.2.3 计算方法

各时间段的释放量  $\Delta q$  用下式表示:

$$\Delta q = (C/M) \times 0.1$$

式中:  $C$  为滤出液中钾、磷的含量(mg/kg);  $M$  为磷、钾的相对原子质量(g/mol); 0.1 为单位换算关系.

按时间顺序将各段时间的释放量逐一累加即得到供试灰渣在第 3,6,9,12,15,18,21,24 等每隔 3 min 到 90 min 及 120 min 时间的分段释放量以及总的释放量<sup>[9]</sup>.

### 1.3 测定方 法

pH 采用酸度计测定(灰渣:蒸馏水比为 1:10);全磷、全钾测定:灰渣样品用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消煮,

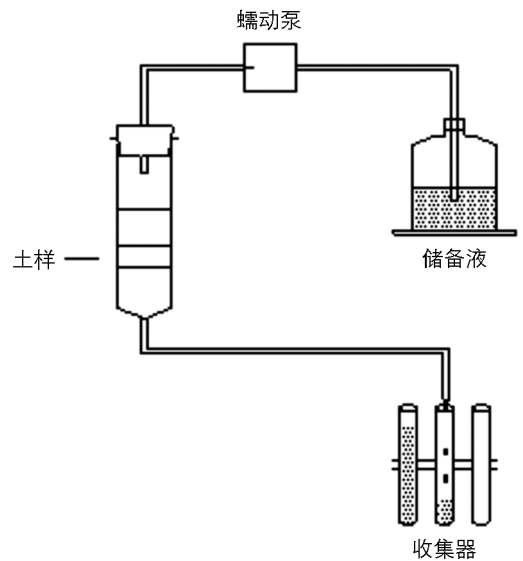


图 1 离子释放动力学流程图

全磷用钒钼酸铵比色法,全钾用火焰光度法;速效磷采用  $\text{NaHCO}_3$  浸提—钼蓝比色法测定;速效钾采用  $\text{CaCl}_2$  浸提—火焰光度法测定<sup>[8]</sup>.

## 1.4 数据统计

试验数据采用 Excel, Spss19.0, Origin8.0 软件进行处理统计并作图.

## 2 结果与分析

### 2.1 生物质灰渣磷、钾释放特征

#### 2.1.1 磷的释放特征

从图2可以看出,刚开始3 min,水稻秸秆灰渣磷释放量最大,达到1.18 cmol/kg,锯木灰渣为1.046 cmol/kg,而玉米灰渣和谷壳灰渣释放量较少;在6 min左右时,水稻秸秆灰渣和锯木灰渣释放量相当,此后,水稻秸秆灰渣释放量急速下降,而锯木灰渣释放量变化较为缓和;4种灰渣在40 min左右都基本达到释放平衡,平衡后,释放量均较小,锯木灰渣释放量较大,释放速率快,前30 min释放量达到4.12 cmol/kg,平均释放速率为0.137 cmol/kg·min,高于水稻灰渣接近2倍,谷壳灰渣在开始30 min释放量大于玉米灰渣,速率也较大,后60 min两者释放量相当,但释放量远小于锯木灰渣和水稻灰渣;锯木灰渣在前30 min,中间30 min以及后30 min的总释放量均大于水稻灰渣,谷壳灰渣和玉米灰渣在各段时间的释放量均较小,而且速率缓慢,4种灰渣磷的释放量差异较大,从大到小依次为锯木灰渣,水稻灰渣,谷壳灰渣,玉米灰渣.

结合图3可得出4种灰渣磷的释放总量为锯木灰渣最大为5.10 cmol/kg,水稻灰渣为3.5 cmol/kg 仅次于锯木,谷壳灰渣为1.17 cmol/kg,玉米灰渣最少仅为0.81 cmol/kg,释放量差异很大,图中还表明,同种灰渣在不同时间段的释放差异也很大.

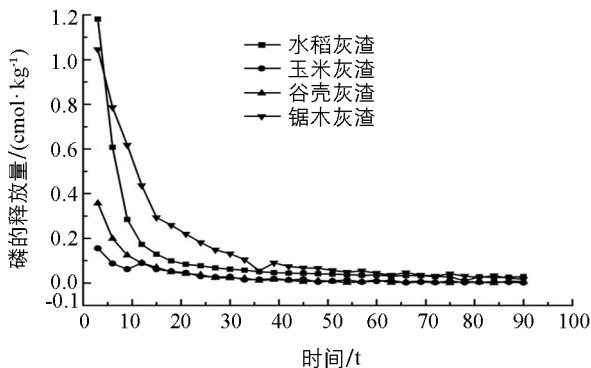


图2 磷的释放动力学曲线

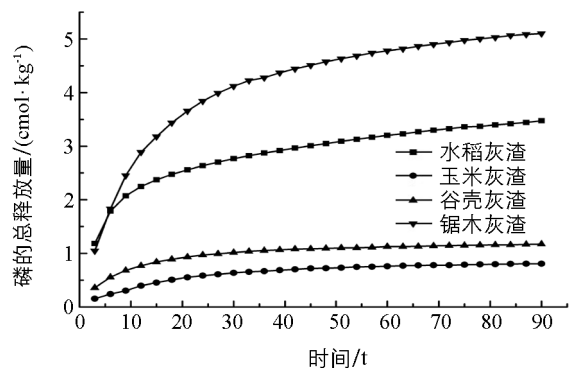


图3 磷的总释放量与时间关系曲线

#### 2.1.2 钾的释放特征

由图4可以看出,水稻灰渣与其他3种灰渣材料相比,钾的释放量差异较显著,在开始3 min释放量最大,达到5.677 cmol/kg,而锯木灰渣、谷壳灰渣和玉米灰渣释放量较小;在开始30 min左右,水稻灰渣释放量大而且释放较快,随后的时间段内,释放较为平缓,相比之下,其他3种灰渣材料仅在开始的10 min之内有明显的释放,之后趋于稳定;水稻灰渣钾的释放在100 min左右才基本达到平衡,平衡前总释放量达到了39.87 cmol/kg,释放速率为0.403 cmol/kg·min,平衡后总释放量仅为1.79 cmol/kg,释放速率为0.099 cmol/kg·min,其他3种供试灰渣在10 min左右基本都达到释放平衡,锯木灰渣、谷壳灰渣及玉米灰渣在前12 min释放量分别为2.58 cmol/kg,2.43 cmol/kg,1.31 cmol/kg,释放速率分别为0.215 cmol/kg·min,0.203 cmol/kg·min,0.110 cmol/kg·min,锯木灰渣和谷壳灰渣释放量大于玉米灰渣,但3种材料差异不显著.而平衡后锯木灰渣、谷壳灰渣及玉米灰渣的释放量分别为4.13 cmol/kg,

1.95 cmol/kg, 1.61 cmol/kg, 谷壳灰渣和玉米灰渣差异较小, 锯木灰渣释放量稍大, 但与水稻灰渣相比差异仍较显著。

结合图 5 可得, 4 种材料钾的释放量差异显著, 水稻灰渣钾释放总量高达 41.93 cmol/kg, 大于锯木灰渣钾释放总量近 7 倍, 大于谷壳灰渣及玉米灰渣 13 倍左右; 且同种灰渣在不同时间段的释放量差异也很大, 水稻灰渣、锯木灰渣、谷壳灰渣及玉米灰渣在前 30 min 释放量分别占到总释放量的 59%, 53%, 71% 及 62%, 随后释放基本达到平衡。

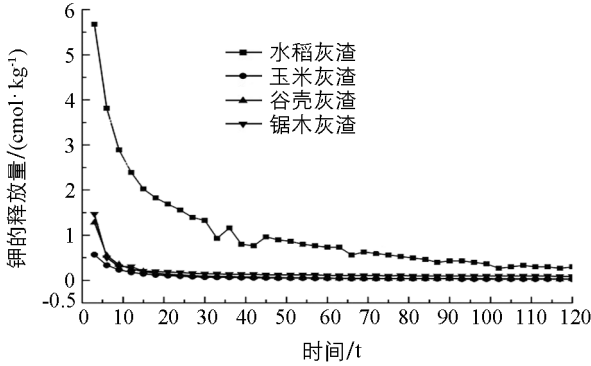


图 4 钾的释放动力学曲线

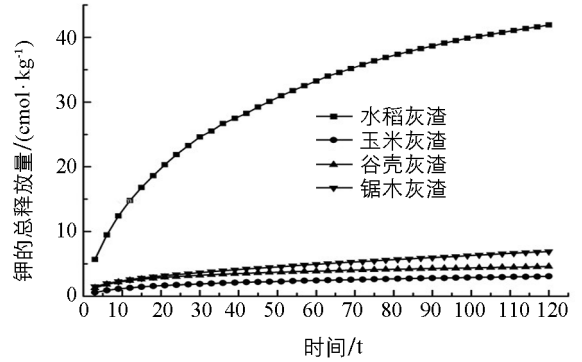


图 5 钾的总释放量与时间关系曲线

## 2.2 磷、钾释放反应速度与时间的关系

反应速度指单位时间内单位质量灰渣释放的磷、钾量,

$$\bar{V} = \Delta q_i / \Delta t$$

式中  $\Delta q_i$  为某段时间内磷、钾的释放量 (cmol/kg),  $\bar{V}$  为相应时段的平均释放速度 (cmol/kg·min),  $\Delta t$  为反应时间 (min)。

由以上试验已经表明, 不同反应时段磷、钾的平均释放速度不同, 随着释放平衡状态的趋近, 反应速度不断降低. 反应速度与反应时间的关系符合方程

$$\bar{V} = A + B \ln t$$

式中  $t$  为时间,  $A$ 、 $B$  为常数, 其中  $B$  反映了反应速度随时间降低的快慢趋势,  $\ln$  为自然对数。

表 2 磷的反应速度 ( $\bar{V}$ ) 与反应时间 ( $\ln t$ ) 的回归方程

灰渣类型	A	B	r	St
水稻	0.435	-0.094	0.966**	0.022
玉米	0.063	-0.012	0.997***	0.0008
谷壳	0.139	-0.03	0.985**	0.0045
锯木	0.456	-0.091	0.995***	0.008

注: (1) St 为标准误差; (2) \*, \*\*, \*\*\* 分别指  $p < 0.01, 0.05, 0.01$  及  $0.001$ , 下表相同。

由表 2 可知, 4 种灰渣中磷的释放反应速度与反应时间的自然对数 ( $\ln t$ ) 间存在良好的线性关系, 其相关系数在 0.966~0.997 之间, 达到极显著水平. 常数 A (截距) 表明反应磷释放量关系, 4 种灰渣的释放量从大到小依次为锯木, 水稻, 谷壳, 玉米. 表明锯木灰渣及水稻灰渣具有较好的应用价值, 可作为磷肥配合施用. 由上可知  $B < 0$ , 说明随着时间的延长反应的速度不断减小。

表 3 钾的反应速度 ( $\bar{V}$ ) 与反应时间 ( $\ln t$ ) 的回归方程

灰渣类型	A	B	r	St
水稻	1.627	-0.258	0.749*	0.202
玉米	0.211	-0.041	0.980***	0.007
谷壳	0.432	-0.088	0.959**	0.023
锯木	0.460	-0.090	0.936**	0.030

由表3可知,4种灰渣中钾的释放反应速度与反应时间的自然对数( $\ln t$ )间存在良好的线性关系,其相关系数在0.749~0.980之间,达到显著、极显著水平.常数A(截距)表明反应钾释放量关系,4种灰渣的释放量从大到小依次为水稻,锯木,谷壳,玉米.表明水稻灰渣及锯木灰渣具有较好的应用价值,可作为钾肥合理施用.由上可知 $B < 0$ ,说明随着时间的延长反应的速度不断减小.

### 3 讨论与小结

#### 3.1 不同秸秆灰渣不同养分元素释放差异

灰渣中钾是主要成分,含量较高,且多以能被植物直接吸收利用的水溶性碳酸钾形式存在<sup>[9]</sup>,因此可以用来替代部分化肥,增加产量.本试验结果分析得出,4种不同秸秆灰渣钾的释放量和释放速率差异较大,虽然水稻灰渣全钾含量仅为7.1%,但其120 min总释放量为41.93 cmol/kg,明显高于锯木灰渣、谷壳灰渣和玉米灰渣,一方面是由于不同种类秸秆灰渣含钾量存在差异<sup>[11]</sup>;另一方面是因为其存在形态的差异,其形态决定释放速度<sup>[12]</sup>.相比之下,磷的释放速率较慢于钾,这与前人研究结果一致<sup>[2,12-13]</sup>,也是由于其存在形态的差异所决定,磷也有大部分以离子形态存在,但其含量较低,释放量较少,本试验结果分析得出,锯木灰渣全磷含量2.33%,90 min总释放量为5.10 mol/kg,高于水稻灰渣、谷壳灰渣以及玉米灰渣.全国林木总量约190亿吨,可作为能源利用的约3亿吨.本试验结论显示,可选用释放量较高的锯木灰渣和作为三大农作物秸秆之一<sup>[14]</sup>的水稻秸秆灰渣来替代部分化肥,实现元素循环,以此来改良土壤特性.

#### 3.2 秸秆灰渣磷、钾养分释放与应用

玉米灰渣、水稻灰渣、锯木灰渣及谷壳灰渣含钾量分别为10.53%,7.10%,9.97%,8.83%,而含磷量分别为0.89%,0.80%,2.33%,1.05%,由磷、钾释放曲线可以看出,在前30 min水稻、玉米、谷壳和锯木灰渣的释放速率及释放量明显大于中间和末尾30 min,磷的释放平衡大概在40 min左右,而钾在前30 min变化明显大于后90 min,水稻灰渣平衡时间到100 min左右.在田间实际应用过程中,要调节磷、钾肥的施用时期和施用量,水稻灰渣的应用,可以减少苗期钾肥的施用量<sup>[12]</sup>,后期增加追肥;而相比钾素而言,灰渣中的磷素由于含量较少,可以在实际施用锯木灰渣时配施一定比例的其他磷肥.由于灰渣呈碱性,可以改良酸性土壤,因此控制合理的田间水分和施肥比例即可达到良好的效果.

#### 参考文献:

- [1] 任仲杰,顾孟迪.我国农作物秸秆综合利用与循环经济[J].安徽农业科学,2005,33(11):2105-2106.
- [2] 朱红,常志州,黄红英,等.高温焚烧对秸秆灰渣磷、钾养分变化的影响[J].植物营养与肥料学报,2007,13(6):1197-1201.
- [3] 李晶,杨海征,胡红青,等.生物灰渣对小白菜生长的影响及对酸性土壤的改良[J].湖北农业科技,2010,49(4):822-825.
- [4] 廖艳妮,高明.我国农业废弃物循环模式研究进展[J].西南大学学报:自然科学版,2012,34(Z1):139-145.
- [5] 胡余龙.草木灰浸取提钾研究[D].天津:天津大学,2007.
- [6] 米铁,陈汉平,吴正舜,等.生物质灰化学特性的研究[J].太阳能学报,2004,25(2):236-241.
- [7] 陈龙,王敏,王硕,等.生物质灰渣与化肥配施对土壤性质及油菜生长的影响[J].华中农业大学学报,2011,30(6):727-733.
- [8] 杨剑虹,王成林,代亨林.土壤农化分析与环境监测[M].北京:中国大地出版社,2008.
- [9] 薛泉宏,尉庆丰,李宝安,等.黄土性土壤 $K^+$ 吸附、解吸动力学研究[J].土壤学报,1997,34(2):113-122.
- [10] 刘鸣达,肖质净,王厚鑫,等.高温焚烧对秸秆灰渣养分含量的影响[J].可再生能源,2009,27(3):46-49.

- [11] 孙云娟, 蒋剑春, 赵淑衡, 等. 秸秆灰利用的研究进展 [J]. 生物质化学工程, 2011, 45(6): 35—41.
- [12] 戴志刚, 鲁剑巍, 李小坤, 等. 不同作物还田秸秆的养分释放特征试验 [J]. 农业工程学报, 2010, 26(6): 272—275.
- [13] 李廉明, 余春红, 秦建光, 等. 低钾生物质灰肥用价值综述 [J]. 农业机械学报, 2010, 41(8): 81—87.
- [14] 曹稳根, 高贵珍, 方雪梅, 等. 我国农作物秸秆资源及其利用现状 [J]. 宿州学院学报, 2007, 22(6): 110—112.

## A Study on the Dynamic Characteristics of Phosphorus and Potassium Release in Bio-Ashes

ZHANG Ya-rong, GAO Ming, WANG Kan,  
LIAO Yan-ni, HAN Xiao-fei, ZHANG Gui-yu

*School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China*

**Abstract:** The continuous flow method was used to study the dynamics of phosphorus and potassium release from four different kinds of bio-ash, i. e. rice bio-ash, corn bio-ash, chaff bio-ash and sawmilling bio-ash. Phosphorus release from the 4 different experimental bio-ashes all reached balance in about 40 minutes, while potassium release reached balance in around 100 minutes from the rice bio-ash and in about 10 minutes from the other three kinds of bio-ash, indicating that the balance is related to the species and content of phosphorus and potassium. The liberation velocity of different periods before the equilibrium was in a highly significant linear relationship with the natural logarithm of time ( $\ln t$ ), the correlation coefficient of phosphorus being between 0.966<sup>\*\*</sup> and 0.997<sup>\*\*</sup>, and the correlation coefficient of potassium being between 0.749<sup>\*</sup> and 0.980<sup>\*</sup>. The speed linear slope, intercept and the initial reaction rate were related to the phosphorus and potassium contents in different kinds of ash. The total release quantity of phosphorus and potassium in the rice bio-ash and the sawmilling bio-ash were 3.5 cmol/kg and 41.93 cmol/kg, and 5.1 cmol/kg and 6.92 cmol/kg, respectively, indicating that they were fairly good biological fertilizers. The release quantity and release rate of potassium in different bio-ashes were greater than those of phosphorus. In conclusion, bio-ash application is beneficial to the improvement of available phosphorus and potassium content in soil, and rational proportion of application based on practical needs can achieve the effect of soil improvement.

**Key words:** bio-ash; kinetic characteristic; phosphorus; potassium

责任编辑 欧 宾

