

文章编号: 1001-411X(2002)02-0008-03

除镍化学镀镍废液制成复合肥对玉米肥效的研究

王卫红¹, 刘可星², 王权永¹, 陈志传¹

(1 深圳市工业废物处理站, 广东 深圳 518049; 2 华南农业大学资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要: 盆栽试验施用2种由磷、氮含量较高的化学镀镍废液沉淀除镍之浓缩液制成的复合肥。结果表明: 施用浓缩液复合肥后, 玉米幼苗生长正常, 肥效与对照的“过磷酸钙”复合肥无显著差异; 与不施肥相比, 可显著提高玉米幼苗地上部干质量和土壤的N、P、K含量。表明浓缩液复合肥对玉米生长有明显的效果。

关键词: 化学镀镍废液; 肥效; 玉米

中图分类号: S143.6; X703

文献标识码: A

以次磷酸盐为还原剂的化学镀镍液是最常用的化学镀镍体系。深圳市每年废弃这类废液达数千吨之多。采用“氨水-Na₂S法”沉淀Ni²⁺后的废水中, 含大量的NH₄⁺、H₂PO₂⁻、HPO₃²⁻、小分子有机酸, COD(化学吸氧量) > 2 × 10⁴ mg/L。高浓度NH₃-N > 500 mg/L)的处理方法有蒸汽吹脱法^[1]、生物硝化法^[2]、次氯酸钙氧化法^[3]等, 但费用较高。对于H₂PO₂⁻、HPO₃²⁻, 多采用氧化剂氧化后加石灰处理^[4,5], 但成本高昂且很难实现磷的达标排放。有机酸较有效的处理方法是生化法, 但目前尚未见到对含盐量如此高的废液采用生化处理的报道。而且三类污染物的处理方法互不关联, 各种工艺串联流程长, 操作繁琐, 费用高, 还浪费了宝贵的氮、磷、有机物资源。寻找一种克服以上弊端的处理方法很有必要。

在农业领域, 废液中的N、P、SO₄²⁻等组分正好可以满足农作物生长的需要; 况且, 废液中的有害组分Ni已降至极低水平(3.0 mg/L); Na⁺施用量控制得当, 也不会对作物产生不利影响。文献表明, 作物可以吸收而不易同化H₂PO₂⁻、HPO₃²⁻^[6]。可以针对二者的还原性, 将制成的肥料作为基肥施用, 在旱地中, 利用土壤的氧化环境乃至土壤微生物的作用, 转化为磷酸盐后被作物利用。废液中的NH₄⁺-N, 作物可直接吸收。至于有机酸, 作物虽不能直接利用, 但对提高土壤有机质含量、培肥地力是有益的。

本研究将去除Ni²⁺后的废液蒸发浓缩至饱和, 并补充一定量的N、P、K制成复合肥, 通过玉米盆栽试验, 探讨制备肥料的可行性, 尝试开辟一条化学镀镍废液综合利用的新路子。

1 材料与方法

1.1 饱和浓缩液的来源与组分

将来自深圳某公司的化学镀镍废液, 分别添加

25%(φ)氨水和20%(φ)Na₂S溶液, 沉淀并过滤去除NiS污泥, 将滤液加入98%(φ)H₂SO₄调节pH至5, 再加入27.5%(φ)H₂O₂, 最后将溶液蒸发浓缩至饱和(ρ=1.325 mg/L), 其组分如下: Na⁺ 134 g/L, NH₄⁺ 70.6 g/L, HPO₃²⁻ 136.0 g/L, H₂PO₂⁻ 59.2 g/L, Ni²⁺ 3.0 mg/L。

1.2 供试土壤和作物

供试土壤为过3 mm筛旱地赤红壤, pH5.74(水土质量比1:5), 有机质10.77 g/kg, 全氮0.68 g/kg, 全磷0.47 g/kg, 全钾3.80 g/kg, 碱解氮82.0 mg/kg, 速效磷83.8 mg/kg, 速效钾131.5 mg/kg。供试作物玉米(*Zea mays* L.)品种为“超甜13号”。

1.3 试验方法

试验于2000年7~8月在华南农业大学资源环境学院进行。试验方案如下: 处理1为空白对照(CK1), 不施肥; 处理2为肥料对照(过磷酸钙复合肥, CK2), N、P、K分别由硫酸铵、过磷酸钙和氯化钾提供; 处理3为浓缩液复合肥A, P由浓缩液提供, N、K分别由硫酸铵和氯化钾提供; 处理4为浓缩液复合肥B, 其中50%的P由浓缩液提供, 50%的P由过磷酸钙提供, N、K则分别由硫酸铵和氯化钾提供。除空白对照外, 其他处理的N、P₂O₅、K₂O施用量均相等, 为0.30、0.15、0.15 g/kg。随机区组排列, 重复3次。按设计将土壤(4.0 kg)与肥料或浓缩液等拌匀, 移入陶瓷盆内。加水到土壤相对含水量w为60%, 密闭1周。于2000年7月22日播种, 出苗后间苗, 每盆留玉米4株。期间定期浇水保持土壤湿润, 观察记录生长状况。生长1个月后收获, 称地上部鲜质量、干质量。样品用H₂SO₄-H₂O₂消化, 蒸馏法测定全氮、钼钒黄比色法测全磷。同时各处理取土样, 风干, 测定pH、碱解氮、速效磷、速效钾、有机质含量。

2 结果与分析

2.1 浓缩液复合肥对玉米幼苗地上部生物量的影响

施用不同比例浓缩液复合肥, 与“不施肥”对照(CK1)和“过磷酸钙复合肥”对照(CK2)相比, 对玉米幼苗地上部生物量的影响结果表明: 施以 100% 或 50% 浓缩液之磷取代过磷酸钙、辅以硫酸铵和氯化钾制成的浓缩液复合肥 A 和 B, 玉米幼苗地上部的干质量分别为 22.39 和 20.38 g/盆, 与 CK1 (8.46 g/盆) 相比, 差异显著, 分别增加 65% 和 41%; 与 CK2 (22.66 g/盆) 相比, 则差异均不显著. 表明浓缩液复合肥对玉米生长有促进作用, 其磷成分的肥效与等量磷的过磷酸钙相当, 可完全或部分替代过磷酸钙, 作为生产氮磷钾无机复合肥的原料.

表 1 不同处理对玉米幼苗地上部吸收氮、磷、钾的影响(以干物质计)¹⁾

Tab. 1 Effects of different treatments on the uptake of nitrogen, phosphorus potassium by corn

处理 treatment	w(N) /(g·kg ⁻¹)	氮吸收总量 total N uptake /(g·盆 ⁻¹)	w(P) /(g·kg ⁻¹)	磷吸收总量 total P uptake /(g·盆 ⁻¹)	w(K) /(g·kg ⁻¹)	钾吸收总量 total K uptake /(g·盆 ⁻¹)
1(CK1)	7.10 ^b	0.060	5.64 ^a	0.048	41.52 ^a	0.351
2(CK2)	26.57 ^a	0.602	3.90 ^b	0.088	43.62 ^a	0.988
3	25.14 ^a	0.563	3.77 ^b	0.084	36.24 ^a	0.811
4	25.99 ^a	0.530	3.77 ^b	0.077	41.95 ^a	0.855

1) 表中数据为 3 次重复平均值, 表中同列数据后具有相同字母者表示在 0.05 水平差异不显著(DMRT 法)

与过磷酸钙复合肥(CK2)相比, 浓缩液复合肥处理的植株氮、磷、钾含量差异均不显著($P < 0.05$), 这与生物量的结果是一致的, 说明浓缩液不会显著影响玉米对氮、磷、钾的正常吸收. 同时也证明了, 浓缩液中的 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 在提前施入土壤的情况下, 经过土壤中空气的氧化以及土壤微生物的作用, 是可以转化为磷酸盐而被作物有效利用的.

2.2 浓缩液复合肥对土壤养分及 pH 值的影响

由表 2 可知, 种植玉米后, 施用浓缩液复合肥 A、B 的处理, 与不施肥相比, 大幅度提高土壤中速效氮、磷的含量, 差异达显著水平. 但速效钾含量差异不显著, 主要是肥料中的钾基本被玉米吸收完全后, 土壤提供了大量的速效钾, 造成土壤速效钾含量大幅度降低; 30~40 mg/kg 的速效钾含量可能是土壤胶体对 K^+ 吸附—解吸达到平衡时的浓度. 有机质含量同样差异不显著, 表明短期施用浓缩液, 其中有限的有机酸(施入量不超过 0.025 g/kg)不能显著提高土壤有机质含量; 而三者较原土有机质含量大幅度提高的原因, 估计是与玉米大量的根系残留在土壤中难以清除, 影响有机质的测定有关. 此外, 施用浓缩液复合肥, 还会导致土壤 pH 下降, 酸度提高, 说

2.2 浓缩液复合肥对玉米幼苗地上部氮、磷、钾吸收的影响

由表 1 可知, 施用浓缩液复合肥 A、B, 与不施肥(CK1)相比, 显著影响玉米对氮、磷养分的吸收, 植株中氮、磷含量差异显著; 而钾含量差异不显著. 氮含量显著偏低, 与盆栽过程中, 观察到的 CK1 玉米叶片明显发黄的缺氮现象是一致的. 而磷含量不降反升, 原因有待查明, 且与盆栽过程未发现缺磷现象也是一致的; 但植株的磷吸收总量, 不施肥处理还是远远低于浓缩液复合肥处理. 至于 3 个处理钾含量差异不显著, 可能与土壤中的钾和速效钾含量较高, 以及玉米对钾的强大吸收能力有关; 实际上, 施入土壤中的钾肥(0.36 g/盆)远不能满足玉米生长的需要, 55% 以上的钾尚需土壤提供.

明该肥料是生理酸性肥料. 至于不施肥处理土壤的 pH 较原土 pH 有小幅提高, 可能是玉米吸收的生理碱性物质(主要是磷酸盐)较生理酸性物质(主要是 NH_4^+ 、 K^+)为多.

表 2 不同处理对盆栽后土壤养分及 pH 值的影响¹⁾

Tab. 2 Effects of different treatments on the contents of soil nutrients and pH in the soil after the pot experiment

处理 treatment	w(土壤养分 soil nutrients)/(mg·kg ⁻¹)			w(有机质 organic matter) /(g·kg ⁻¹)	pH
	碱解氮 alkaline N	有效磷 avail. P	有效钾 avail. K		
原土 soil	82.0	83.8	131.5	10.8	5.74
1	61.3 ^c	71.3 ^c	49.0 ^a	23.2 ^a	6.09 ^a
2	104.9 ^a	116.7 ^a	47.5 ^a	21.9 ^a	4.59 ^b
3	89.4 ^b	90.3 ^b	37.1 ^a	22.8 ^a	4.79 ^b
4	91.3 ^{ab}	107.1 ^a	42.1 ^a	23.8 ^a	4.76 ^b

1) 表中有有机质和 pH 的数据为 3 次重复土样之混合样的分析结果, 其余数据为 3 次重复平均值; 表中同列数据后具有相同字母者表示在 0.05 水平差异不显著(DMRT 法)

与过磷酸钙复合肥相比, 三者的土壤速效钾、有机质含量和 pH 值差异均不显著. 但速效氮、磷含量则随着浓缩液施用量的不同, 有微妙的差异; 浓缩液

施用量越多,土壤的速效氮、磷含量越低.这表明土壤中还有部分 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 未转化为正磷酸盐;此外,浓缩液中部分速效氮已转化为缓效,这对延长浓缩液复合肥的肥效更有利.

3 结论与讨论

(1)供试土壤施用2种浓缩液复合肥后,与不施肥相比,均可大幅度提高玉米幼苗地上部干质量和氮含量,以及土壤速效氮、磷、钾含量,但不显著影响植株钾含量,磷含量则保持正常的较低水平.

(2)施用浓缩液复合肥或“过磷酸钙”复合肥,对玉米幼苗地上部的干质量和氮、磷、钾含量,以及土壤的速效钾和有机质含量均无显著影响.此外,浓缩液复合肥和“过磷酸钙”复合肥还有一个共同特点,都是生理酸性肥料.

(3)浓缩液复合肥可以替代由硫酸铵、过磷酸钙、氯化钾配制的无机复合肥用于玉米的前期生长.但对玉米果实产量的最终影响,以及对其他作物生长的影响,还有待进一步研究.此外, Ni 作为重金属,除镍浓缩液的 Ni 含量仅为 3.0 mg/L,虽然目前尚未制定相关的 Ni 农用控制标准,但远低于农用污泥中污染物控制标准(GB4284—84)中 Ni 在酸性土

壤上的最高允许含量(100 mg/kg)以及农用粉煤灰中污染物控制标准(GB8173—87)中 Ni 在酸性土壤上的最高允许含量(200 mg/kg)^[7].由于浓缩液制成的复合肥属于生理酸性肥料,将使 Ni 的生物有效性提高,易被作物吸收.由此可见,除镍的化学镀镍废液作为肥料施用,其对环境及人类的可能危害也有待进一步研究.

参考文献:

- [1] 蔡秀珍,李吉生,温 俨.吹脱法处理高浓度氨氮废水试验[J].环境科学动态,1998(4):21—23.
- [2] 汪大翠,徐新华,宋 爽.工业废水中专项污染物处理手册[M].北京:化学工业出版社,2000.217.
- [3] 张昌鸣,窦秀云.焦化废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 脱除研究[J].工业水处理,1999,19(1):20—21.
- [4] 郭志军,麦 青,苏 敏.化学镀镍—磷合金的废液处理[J].材料保护,1995,28(1):25—26.
- [5] YING W C, BONK R R. Removal of nickel and phosphorus from electroless nickel baths[J]. Metal Finishing, 1987, 85(12): 23—31.
- [6] 彭克明,裴保义.农业化学总论[M].北京:农业出版社,1980.108.
- [7] 林成谷.土壤污染与防治[M].北京:中国农业出版社,1996.146—147.

Study on Fertilizer Effects of Compound Fertilizers Made of Ni—Removal Concentrated Liquor from Spent Electroless Nickel Solution on the Potted Corn

WANG Wei-hong¹, LIU Ke-xing², WANG Quan-yong¹, CHEN Zhi-chuan¹

(1 Shenzhen Industrial Waste Treatment Station, Shenzhen 518049, China; 2 College of Resources and Environment, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The pot experiment was carried out to study fertilizer effects of two kinds of compound fertilizers that were made of Ni—removal concentrated liquor from spent electroless nickel, which the concentrations of phosphorus and nitrogen were high, on the corn and changes of the nutrients in the soil. The results showed that two concentrated liquor compound fertilizers could make the growth of corn shoots normal, and fertilizer effects were not significantly different with that of superphosphate compound fertilizer. Compared with the no fertilizer treatment, concentrated liquor compound fertilizers could remarkably increase dry mass of corn biomass and contents of N, P, K in the soil. It revealed that the concentrated—liquor compound fertilizer had obvious fertilizer effect on the corn.

Key words: spent electroless nickel solution; fertilizer effect; corn

【责任编辑 周志红】