

DOI: 10.12101/j.issn.1004-390X(n).201804016

生物炭、木醋液对磷尾矿堆肥进程及磷活化的影响*

周芸¹, 李永梅¹, 张仁礼¹, 曾婕², 达布希拉图^{1**}

(1. 云南农业大学 资源与环境学院, 云南 昆明 650201;

2. 云南磷化集团 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 云南 昆明 650607)

摘要:【目的】探讨生物炭、木醋液对擦洗磷尾矿堆肥进程及磷活化的影响。【方法】采用外源添加将生物炭、木醋液与堆肥原料(锯末+麦麸)进行不同比例的替代后制备生物磷肥。【结果】生物炭木醋液混合添加,能够使堆体快速升温降温,有效缩短堆肥发酵时间,推进堆肥进程。生物炭+木醋液处理(TC)磷尾矿磷的活化率达20.89%,与生物炭处理(T)、木醋液处理(C)和空白对照(CK)相比极显著提高了3.16%、4.62%和9.99%($P<0.01$)。除C处理外,TC处理后有机酸总量显著增加($P<0.05$)。由有机酸种类及含量检测结果可知:高温阶段TC处理酒石酸、苹果酸、柠檬酸含量与其他处理相比成倍增长。高温阶段随乙酸含量的增加磷的活化率有增加趋势。对堆肥的各因素进行相关分析可知:堆肥高温阶段产物速效磷含量与总有机酸极显著正相关($P<0.01$)。【结论】生物炭、木醋液混合添加优于单用,促进堆肥过程中有机酸的产生,进而提高了磷尾矿堆肥中磷的活化。

关键词:磷尾矿; 生物炭; 木醋液; 堆肥化; 活化率; 有机酸

中图分类号: S 143.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-390X(2019)03-0509-07

The Effect of Biochar and Pyroligneous on the Composting Process of Phosphorus Tailings and Activating Phosphorus

ZHOU Yun¹, LI Yongmei¹, ZHANG Renli¹, ZENG Jie², DABUXILATU¹

(1. College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. National Phosphorus Resource Development and Utilization Engineering Technology Research Center,
Yunnan Phosphate Chemical Group, Kunming 650607, China)

Abstract: [Purpose] To explore the effects of biochar and pyroligneous on the process of composting and phosphorus activation of scrub tailings. [Methods] Bio-phosphorus fertilizer was prepared by exogenous addition of biochar, pyroligneous and compost material (sawdust+wheat bran) in different proportions. [Results] The addition of biochar and pyroligneous mixed that could increase the temperature of the heap quickly, effectively shorten the compost fermentation time, and promote the composting process. The activation rate of phosphorous tailings treated with biochar+pyroligneous (TC) increased by 3.16%, 4.62%, and 9.99% compared with biochar treatment (T), pyroligneous treatment (C) and blank control (CK), respectively. Except for pyroligneous treatment (C), the total amount

收稿日期: 2018-04-09 修回日期: 2018-08-16 网络出版时间: 2019-03-14

*基金项目: 云南省重点新产品开发计划项目(2014BA013); 云南省省院省校科技计划项目(2016IB004)。

作者简介: 周芸(1993—), 女, 云南昆明人, 在读硕士研究生, 主要从事土壤培肥研究。

E-mail: 2295276695@qq.com

**通信作者 Corresponding author: 达布希拉图(1974—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 博士, 副教授, 主要从事植物逆境营养生理研究。E-mail: 49024470@qq.com

网络出版地址: [http://dx.doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X\(n\).201804016](http://dx.doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X(n).201804016)



of organic acids in biochar+pyroligneous treatment (TC) increased significantly ($P<0.05$). The contents of tartaric acid, malic acid and citric acid of TC treatment in the high temperature stage increased exponentially compared with other treatments; and the activation rate of phosphorus increased with the increase of acetic acid content in the high temperature stage. Correlation analysis of various factors of composting showed that there was a significant positive correlation between the available phosphorus content and the total organic acid in the high temperature stage of compost ($P<0.01$). [Conclusion] The mixed addition of biochar and pyroligneous is better than single use, which promotes the production of organic acids and improves the activation of phosphorus in phosphorus tailings compost.

Keywords: phosphate tailings; biochar; pyroligneous; composting; activating rate; organic acid

随着农业生产的发展，磷肥需求日益增加，磷肥产量迅猛增长。据报道，消耗 8 t 的磷矿才能生产 1 t 磷肥 (P_2O_5)，以此估计高品位磷矿资源最多能维持 10 年^[1]。另一方面，磷尾矿在中国堆积的量远远超过 146 亿 t^[2]，往往以固体废弃物方式堆积在尾矿库中。目前，仅云天化云南磷化集团有限公司堆存的擦洗尾矿就有 759 万 t，平均品位 P_2O_5 仅为 14.5%，并且以目前的生产规模计算，每年还将产生 80 万 t 擦洗尾矿(内部资料)。因此，开发利用磷肥生产过程中产生的磷尾矿，不仅可以有效缓解磷肥供不应求的问题，还可以使固体废弃物资源化。

然而，磷尾矿中磷的品位较低，用化学方法提取磷成本很高，并且提磷后的矿渣处理也是问题^[3-4]。大量试验证明：利用堆肥分解尾矿中的磷来生产生物磷肥，不仅能有效解决尾矿堆放对环境造成的污染问题，还可以实现废弃资源的再利用^[5-7]。植物残体、动物粪便等与磷矿粉混合堆肥过程中，微生物发酵会产生低分子有机酸等物质，分解出来的低分子有机酸种类主要有草酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸和乙酸，是磷矿粉活化的主要动力^[8]。有研究表明：有机酸的释磷效果较好，强于盐酸、硫酸等强酸，且不同种类低分子有机酸的释磷效果因酸浓度高低存在较大差异^[9]。如范志平等^[10]将磷尾矿与水稻秸秆、酱油渣废弃资源进行堆肥发酵解磷，磷转化率高达 78.7%；程仁举等^[11]将菜籽油脂肪酸作为中低品位胶磷矿的浮选剂，磷的回收率达 88.1%。

木醋液是一种良好的有机肥发酵剂，有除臭和抑菌的作用，还具有安全、无污染和无残留的特点^[12-14]。寇成等^[14]研究表明：山杏壳木醋液本

身携带一定含量的有机酸，主要成分为乙酸，能调节环境 pH 的变化，是一种新型植物源抗菌剂；邹璇等^[15]利用木薯渣堆肥与磷矿粉进行堆肥试验，研究表明木薯渣能够提高有机质含量，增加微生物数量，对难溶性磷有一定的活化作用。此外，据报道带有木醋液的有机物料(麦麸+磷尾矿)，在磷尾矿堆肥中能够促进解磷微生物的大量繁殖，促进磷的释放。

但木醋液的生理酸性较强，单独添加到堆肥中会使堆肥体系 pH 偏低^[16]。相关研究表明：生物炭作用于堆肥能使体系 pH 升高，改善堆肥微生物环境，间接影响磷素的有效性^[17]。董娟^[18]利用玉米秸秆生物炭—木醋液(1:1)制备复合种衣剂显著促进了种子的萌发。胡春花等^[19]研究表明生物炭—木醋液制备炭醋肥提高了设施土壤微生物的群落结构。因此，推断在磷尾矿堆肥时添加生物炭可在一定程度上协调木醋液的生理酸性。同时，生物炭具有较大的比表面积和复杂的孔洞结构，可为微生物提供较大的生存空间和良好的碳源^[20]，致使堆肥中微生物的数量和活性显著提高，养分含量显著增加。此外，生物炭的芳香结构具有很强的稳定性，能够阻止堆肥过程中化学氧化和生物降解功能，减少有机质损失量^[21]。生物炭、木醋液混合作用在其他方面的运用已有少量研究，但在磷尾矿堆肥化中的研究基本没有，其解磷机理尚不清楚，是否可以刺激堆肥中不同种类的有机酸的产生、提高磷的活化，目前未有报道。为此，本研究选择麦麸、锯末为堆肥过程中的基本原料，添加木醋液、生物炭，探究生物炭、木醋液对磷尾矿堆肥进程及磷释放的影响，以期为磷尾矿的资源化利用提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 堆肥物料

本研究于云南磷化集团国家磷资源开发利用工程技术研究中心科工贸堆肥场地进行堆肥试验。磷尾矿选自云南省昆明市晋宁尾矿库的擦洗尾矿(含水率约75%),破碎至0.5~1.0 cm,速效磷用质量分数为30%的工业级盐酸酸解提取, P_2O_5 浸出率在96%以上;锯末、麦麸由云南磷

化集团有限公司提供,含水率在8%~9%之间;生物炭购自南京勤丰秸秆科技有限公司,为玉米秸秆炭(含水率约10.32%的玉米秸秆在500℃高温厌氧条件下热解4 h, C/N为46.74),主要组成元素采用元素分析仪测定,有机质含量测定参照国家农业标准《有机肥料》(NY 525—2012), pH值参照木质活性炭pH的测定方法(GB/T 12496.7—1999);木醋液购自云南威鑫农业科技股份有限公司。各物料基本性质见表1。

表1 供试原料基本性质

Tab. 1 Basic properties of the tested materials

原料 materials	pH	w(全碳)/% total carbon	w(全氮)/% total nitrogen	w(全磷)/% total phosphorus	w(有机质)/(g·kg ⁻¹) organic matter	w(速效磷)/(mg·kg ⁻¹) available P
磷尾矿 phosphate tailings	7.76	—	—	3.87	0.17	77.89
生物炭 biochar	8.46	35.85	0.67	1.23	40.18	125.21
木醋液 pyroligneous	2.80	—	—	—	—	—
麦麸 sawdust	6.59	45.09	0.23	0.74	73.93	—
锯末 wheat bran	5.25	39.65	2.65	0.11	68.56	—

1.2 试验方法

1.2.1 磷尾矿外源添加堆肥方案

试验选用 $m_{\text{麦麸}} : m_{\text{锯末}} = 3 : 2$ 混合作为堆肥原料。根据 $m_{\text{堆肥原料}} : m_{\text{磷尾矿}} = 2 : 1$ 的原则进行堆肥设计,将生物炭、木醋液同堆肥原料进行等量替代,分别替代堆肥原料(麦麸、锯末)的50%;生物炭和木醋液同时添加时,分别替代堆肥原料的25%。共设置4个处理,物料组成及质量比分别为:(1)处理CK(空白对照), $m_{\text{堆肥原料}} : m_{\text{磷尾矿}} = 2 : 1$,堆肥产物标记为F₀;(2)处理T, $m_{\text{堆肥原料}} : m_{\text{磷尾矿}} : m_{\text{生物炭}} = 1 : 1 : 1$,堆肥产物标记为F₁;(3)处理C, $m_{\text{堆肥原料}} : m_{\text{磷尾矿}} : m_{\text{木醋液}} = 1 : 1 : 1$,堆肥产物标记为F₂;(4)处理TC, $m_{\text{堆肥原料}} : m_{\text{磷尾矿}} : m_{\text{生物炭}} : m_{\text{木醋液}} = 2 : 2 : 1 : 1$,堆肥产物标记为F₃。每个处理3次重复,共12个堆体,每个堆体总质量为500 kg。所有物料同时与磷尾矿混合,利用搅拌机混合直至生物炭均匀包裹磷尾矿并呈现黑灰色,将拌好的物料堆成山丘状,调节水分含量至约65%,高度约1 m,宽约2.5 m,长约5 m,截面为梯形。利用人工翻堆,每5 d翻堆1次,总时长20 d。其中,木醋液添加时稀释至500倍喷湿堆体,对照喷施同等水量。混合后物料主要性状分析见表2。

1.2.2 磷尾矿堆肥过程中样品采集

在堆置初期、堆温升至40、45和50℃后连

表2 混合物料的主要性状指标

Tab. 2 The main properties of mixed materials

处理 treatments	w(全磷)/% total phosphorus	w(速效磷)/(mg·kg ⁻¹) available phosphorus	含水量/% moisture	C/N
F ₀ (CK)	1.57	262.15	58.80	28.7
F ₁ (T)	2.29	321.72	57.78	31.6
F ₂ (C)	1.42	577.15	58.72	25.1
F ₃ (TC)	1.87	457.25	59.26	29.5

续3 d、堆温降至40℃以下、堆温降至环境温度相同时分别采样,分堆体内外均匀5点采样混合,取1 kg用于测定理化生物指标。每次每个堆体采3个重复样品。

1.3 分析方法

1.3.1 样品提取及指标测定方法标准

堆肥产品有机酸测定时样品的提取:将不同堆肥时期不同温度条件下采集的堆肥产品捣碎,均质后,加入一定量的0.01 mol/L NaOH溶液提取。经离心分离收集提取液,用Sep-PAKC₁₈净化处理,收集流出液,经0.45 μm微孔滤膜过滤后,-20℃冷冻保存、备用。

有机酸用高效液相色谱仪测定(HPLC法),色谱条件:250×4.6 mm Altima C18反相色谱柱;流动相为25 mmol/L KH₂PO₄(pH=2.25);流速为1 mL/min;柱温为31℃;紫外检测器(SPD-10A)检测波长为214 nm,进样体积为20 μL,分析时

间为10 min。根据已知标准样品的保留时间和标准曲线来定性和定量检测样品的成分。

速效磷含量用0.5 mol/L NaHCO₃浸提—钼锑抗比色法测定；pH值用电位法测定(液土比为2.5:1)；堆温用土壤温度计测定；含水率的测定方法为：将堆肥产物放置铝盒称重(m_1)后放入105℃烘箱烘6~8 h，再进行称重(m_2)，通过公式 $(m_1-m_2)/m_1 \times 100\%$ 计算得出。

1.3.2 有效积温及磷活化率的分析计算

堆肥反应的有效积温 T ^[21]：

$$T = \sum (T_i - T_0) \cdot \Delta t \quad (1)$$

式中， T_i 表示*i*时刻的堆温； T_0 表示堆肥中微生物大量繁殖的起始温度，嗜温菌最适宜温度是30~40℃，嗜热菌发酵最适温度为50~60℃，一般设定为平均值45℃，上限为60℃； Δt 为 T_i 持续的时间。

磷的活化率(P)^[6]为堆肥结束时有效磷占全磷比例与初始比例之差，其计算公式为：

$$P = P_e/P_t - P_0/P_t \quad (2)$$

式中， P_0 表示初始时有效磷含量； P_e 表示堆肥结束时的有效磷含量； P_t 表示全磷含量。

1.3.3 数据分析方法

本试验中数据处理均用Microsoft Excel 2007版软件进行，用SAS 8.1软件进行LSD多重比较($P<0.05$)， $n=3$ ，作单因素方差分析，并用SPSS 23.0软件进行Pearson相关分析。

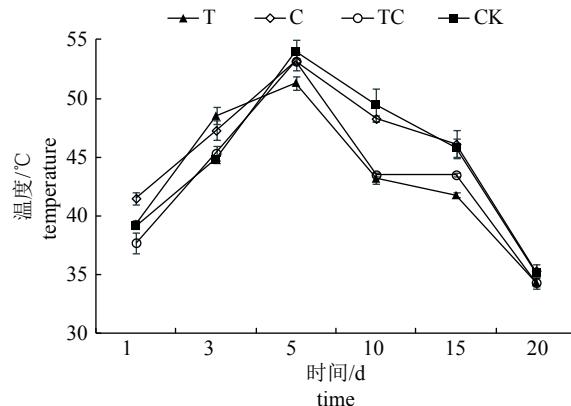
2 结果与分析

2.1 磷尾矿堆肥过程中温度的变化

由图1可知：生物炭、木醋液同堆肥原料(麦麸、锯末)以不同比例进行替代添加时，磷尾矿堆肥化处理温度变化影响效果显著。初始温度生物炭+木醋液处理(TC)最低，其次是生物炭处理(T)<空白对照(CK)<木醋液处理(C)；第3天时各处理堆温快速上升，T处理、TC处理堆温上升速率最快，分别是CK的1.64倍、1.34倍，差异达显著($P<0.05$)；各处理最高堆温均在第5天，TC处理高温维持一段时间后开始快速下降，CK及C处理堆温下降较其他处理相对缓慢。堆肥结束时，TC处理堆温仍为所有处理中最低，其他依次为T处理>C处理>CK。

2.2 磷尾矿堆肥过程中含水率的变化

由图2可知：整个堆肥过程中各处理含水率



注：CK、T、C和TC分别表示空白对照、生物炭处理、木醋液处理和生物炭+木醋液处理；下同。

Note: CK, T, C and TC stand for the compost products of blank control, biochar treatment, pyrolygneous treatment, biochar and pyrolygneous together treatment; the same as below.

图1 堆肥过程中温度随时间的变化

Fig. 1 Changes of temperature over time during composting

变化趋势基本一致，由初始含水率的60%左右缓慢下降，至堆肥结束时的45%~50%。外源添加后对堆肥含水率变化影响不大，堆肥结束时TC处理含水率的降幅最大，下降了初始含水率的22.74%；T处理、C处理含水率分别下降了初始含水率的21.11%、18.60%，且与CK相比差异均达显著($P<0.05$)。整个堆肥过程产物含水率的下降比例与产物含水率值变化不一致，堆肥结束时含水率值为：T处理<CK<TC处理<C处理。

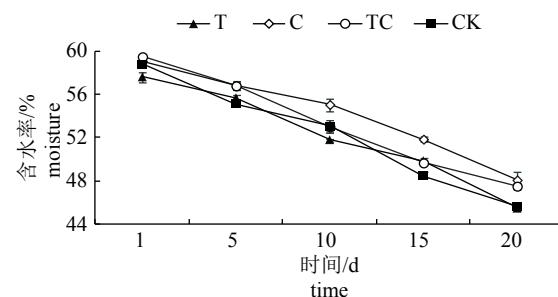


图2 堆肥过程中含水率随时间的变化

Fig. 2 Changes of moisture content over time during composting

2.3 磷尾矿堆肥过程中pH的变化

由图3可知：堆肥中各处理pH先上升后下降，均在6.5~8.5之间。初始时，T处理pH上升速率较快，第5天时达最高值8.43，上升速率分别是TC处理、C处理和CK的2.28倍、2.21倍和1.55倍；第5天后T处理、C处理pH开始下降，且T处理的下降幅度最大；第10天后TC处理和CK的pH才开始下降。整个堆肥过程，C

处理 pH一直处于相对偏低水平, T 处理和 CK 的 pH 变异性较大, TC 处理 pH 变化较平稳。

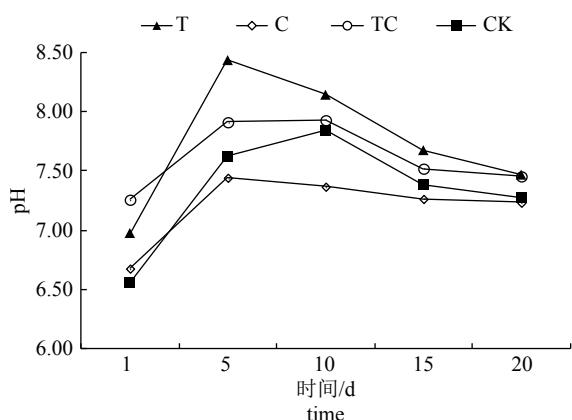
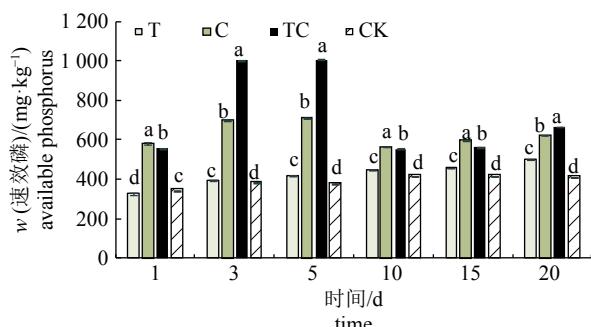


图 3 堆肥过程中 pH 值随时间的变化

Fig. 3 Changes of pH over time during composting

2.4 堆肥过程中速效磷的含量变化及其活化率

由图 4 可知: 生物炭、木醋液外源添加作用于磷尾矿堆肥, 速效磷含量变化影响差异较大。整个堆肥过程 TC 处理的速效磷含量变化与各处理相比差异均达极显著 ($P<0.01$)。第 3~5 天(升温阶段)时, TC 处理的速效磷含量增幅较大, 到



注: 不同小写字母表示不同处理间差异极显著 ($P<0.01$); 下同。

Note: Different letters mean highly significant difference ($P<0.01$) between different treatments; the same as below.

图 4 磷尾矿堆肥不同处理速效磷随时间的变化

Fig. 4 The change of available phosphorus with time in different treatments of phosphate tailing compost

表 3 堆肥高温阶段有机酸的种类及其含量 (mean±SD)

Tab. 3 The type and content of organic acids in the high temperature stage of composting

mg/g

处理 treatments	酒石酸 tartaric acid	苹果酸 malic acid	乳酸 lactic acid	乙酸 acetic acid	柠檬酸 citric acid	总量 total amounts
CK	—	15.19±0.41 c	1.14±0.21 b	37.31±1.68 d	1.09±0.05 b	54.74±0.53 d
T	0.29±0.03 b	25.64±0.69 c	2.09±0.19 a	70.34±2.45 c	1.44±0.47 b	99.79±0.47 c
C	0.25±0.01 b	15.31±0.31 c	0.19±0.04 d	191.93±8.48 a	1.86±0.23 ab	209.54±0.88 a
TC	1.22±0.20 a	63.14±2.16 a	0.39±0.19 d	125.31±3.45 b	2.68±0.38 a	192.74±0.74 ab

注: —表示未检出。不同小写字母表示对同一种类有机酸含量在不同处理间的差异显著 ($P<0.05$)。

Note: — for not detected. Different letters in the same column mean significant difference ($P<0.05$) between different treatments.

第 5 天时(温度达最高点)增至最大值, 保持一段时间后开始下降, 但堆肥结束时再次增加, 可见生物炭、木醋液的混合添加较好的促进了磷尾矿堆肥磷的释放。T 处理、C 处理堆肥整个时期速效磷含量均高于 CK, 且两两差异达极显著 ($P<0.01$), 说明生物炭、木醋液单独作用于磷尾矿堆肥与空白对照相比具有一定的解磷效果。

由图 5 可知: TC 处理堆肥后, 磷尾矿中磷的活化率达 20.89%, 极显著高于其他处理 ($P<0.01$)。同样, T 处理、C 处理磷尾矿的活化率均高于 CK, 且两两差异达极显著 ($P<0.01$), 磷尾矿磷的活化率与整个堆肥过程中速效磷的含量变化呈正比。

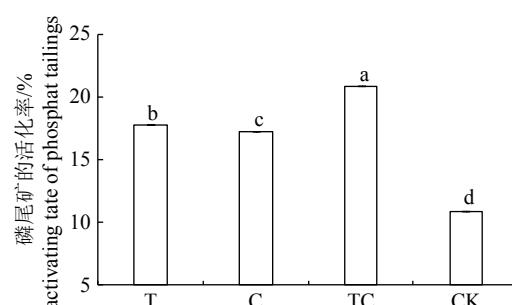


图 5 磷尾矿堆肥不同处理磷的活化率

Fig. 5 The activating rate of phosphorus in different treatments of phosphate tailing compost

2.5 磷尾矿堆肥高温阶段有机酸总量的比较

堆肥第 5 天时所有处理的堆温达最高(图 1), 此时产物的速效磷含量较高(图 4), 且对应磷尾矿磷的活化率较大(图 5), 故对此时产物中有机酸种类及数量进行分析。由表 3 可知: C 处理的有机酸总量最高, 且显著高于 T 处理和 CK ($P<0.05$)。对有机酸的种类及数量进一步分析可知: TC 处理的苹果酸、酒石酸和柠檬酸(除 C 处理外)含量显著高于其他处理 ($P<0.05$)。各处理的乙酸含量占比均较高, 其中除 C 处理外, TC 处

理的乙酸含量显著高于其他处理 ($P<0.05$)。

2.6 磷尾矿堆肥堆体理化性质与磷活化的相关性分析

由表4可知：堆肥温度达最高(第5天)时，堆肥产物速效磷含量与有机酸总量、堆温、有效积温呈正相关关系，且与有效积温相关性达显著性水平($P<0.05$)，与有机酸总量相关性达极显著

水平($P<0.01$)；含水率、pH值与堆肥产物速效磷含量呈负相关关系，但未达显著水平($P>0.05$)。堆肥结束(第20天)时，堆温、有效积温与速效磷含量呈负相关关系，未达显著水平($P>0.05$)；含水率、pH值与速效磷含量之间呈正相关关系，且与含水率的相关性达极显著水平($P<0.01$)。

表4 磷尾矿堆肥过程中磷释放的相关性分析($n=72$)

Tab. 4 Correlation analysis of phosphorus release in phosphate tailing composting

项目 item	pH		堆温 temperature of composting		含水率 moisture		有机酸 organic acids		有效积温 effective accumulated temperature	
	5 d	20 d	5 d	20 d	5 d	20 d	5 d	20 d	5 d	20 d
速效磷 available phosphorus	-0.163	0.180	0.151	-0.176	-0.055	0.852**	0.849**	—	0.514*	-0.202

注：“*”表示0.05水平显著相关；“**”表示0.01水平极显著相关。

Note: “*” meant significant correlated at 0.05 level; “**” meant highly significant correlated at 0.01 level.

3 讨论

3.1 堆肥过程中温度、湿度、酸碱性变化

中国粪便无害化卫生标准(GB 7959—1987)规定，最高堆肥温度达50~55℃并持续5~7 d，可认为堆肥达到无害化标准^[22]。本研究显示：外源添加作用于磷尾矿堆肥时，单加生物炭堆温变化不能达到堆肥腐熟标准，高温持续时间较短。说明生物炭作用于磷尾矿堆肥稳定性较强，活性差。生物炭+木醋液混合添加后，初期堆温上升速率显著较快，且持续时间达到腐熟后迅速下降，可以看出此处理堆肥有提前结束的趋势。其原因可能是木醋液生理酸性降低了生物炭的稳定性，且生物炭比表面积较大、多空隙，有利于微生物的栖息，两者协同作用加速了嗜温菌、嗜热菌的剧烈活动，致使堆温快速上升，满足堆肥过程中产热需求；同时木醋液有一定的散热功能^[23]，一段时间后又快速降温，两者相互作用更好的响应堆肥中的产热积累和散热平衡^[24]。已有研究表明：生物炭木醋液单独用于堆肥，并不能使堆温快速上升且高温持续时间较短^[13, 25-26]，与本研究结果一致。

本研究表明：堆肥结束时，各处理含水率均在45%以上，且均未达堆肥腐熟要求，主要原因可能是磷尾矿来源及添加量的问题，推测当堆肥的磷尾矿为擦洗尾矿时，应适当在本研究的物料配比基础上适当减小磷尾矿的添加比例。此外，本研究还显示：生物炭、木醋液单独作用于磷尾矿堆肥均会导致pH偏高或偏低，不利于微生物的生存，这与前人研究^[27]结果一致。生物炭+木

醋液处理(TC)的pH一直保持在微碱性(7.2~7.8)，说明生物炭和木醋液混合添加作用于磷尾矿堆肥存在协同效应。

3.2 外源添加对磷尾矿堆肥磷释放的影响

DOYDORA等^[28]研究发现：酸化的松木屑和花生壳生物炭单用对磷矿粉的解磷效果并不显著，甚至降低了磷的活化；HALE等^[29]研究也表明：椰壳与玉米秸秆生物炭对磷素的活化能力较低，与本研究结果一致。本研究表明：生物炭+木醋液处理(TC)后磷的活化率较高，与生物炭处理(T)、木醋液处理(C)和空白对照(CK)相比差异较显著。同时，堆肥产物速效磷含量与有机酸总量正相关且达极显著水平，表明生物炭、木醋液混合添加显著提高了堆肥磷尾矿磷的活化，其主要原因是增加了堆肥过程中的有机酸。有机酸中对磷活化起作用的主要成分是草酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸和草酸等^[30]。本研究中，生物炭+木醋液处理(TC)下的苹果酸、柠檬酸和酒石酸含量与其他处理相比成倍增长，说明增加有机酸总量从而提高磷的活化这一解磷机制，在磷尾矿堆肥化应用中同样适用。本研究表明随着乙酸含量的增多磷的活化率有增加的趋势，而已有研究却表明乙酸直接作用于磷矿粉，并没有明显的解磷效果^[9, 31]。说明乙酸以不同的方式作用于磷尾矿解磷时，解磷效果差异较大，且可能得到与之相反的结论。

4 结论

(1) 生物炭、木醋液混合添加作用于磷尾矿

堆肥优于其两者单用,能够使磷尾矿堆肥过程中快速升温和降温,调节稳定体系pH,有效缩短堆肥发酵时间,推进堆肥进程。

(2)生物炭、木醋液混合添加显著提高了磷尾矿堆肥中磷的活化率及速效磷的含量,其主要原因是增加了堆肥过程中的有机酸总量以及对磷起活化作用的各个组分。

(3)有机酸的解磷机制在生物炭、木醋液外源添加作用于磷尾矿堆肥化时同样适用,其作用的主要组分除柠檬酸、苹果酸、酒石酸外,可能还包括乙酸,但因其存在的方式而异。

[参考文献]

- [1] 吴汉军.磷尾矿综合利用研究[D].武汉:武汉工程大学,2015.
- [2] 黎继永,童雄,韩彬,等.磷尾矿综合利用研究进展[J].矿产保护与利用,2015(5): 57. DOI: [10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2015.05.012](https://doi.org/10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2015.05.012).
- [3] JIANG G J, LIU Y H, HUANG L, et al. Mechanism of lead immobilization by oxalic acid-activated phosphate rocks[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24 (5): 919. DOI: [10.1016/S1001-0742\(11\)60836-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60836-X).
- [4] NISHANTH D, BISWAS D R. Kinetics of phosphorus and potassium release from rock phosphate and waste mica enriched compost and their effect on yield and nutrient uptake by wheat (*Triticum aestivum*)[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(9): 3342. DOI: [10.1016/j.biortech.2007.08.025](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.025).
- [5] 李玉,方文,祁光霞,等.污泥富磷堆肥前后重金属赋存形态及释放能力变化[J].环境科学,2018,39(6): 2786. DOI: [10.13227/j.hjkx.201711069](https://doi.org/10.13227/j.hjkx.201711069).
- [6] 孔政.农业废弃物发酵对温室环境影响的研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2016.
- [7] 马锋峰,赵保卫,钟金魁,等.牛粪生物炭对磷的吸附特性及其影响因素研究[J].中国环境科学,2015,35(4): 1156.
- [8] 刘永红.有机酸对磷矿粉的活化及其对溶液中铜的去除[D].武汉:华中农业大学,2012.
- [9] 段然,胡红青,付庆灵,等.生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果[J].环境科学,2017,38(11): 4836. DOI: [10.13227/j.hjkx.201704028](https://doi.org/10.13227/j.hjkx.201704028).
- [10] 范志平,王修俊,程艳波,等.高效分解磷尾矿粉复合微生物菌剂的制备[J].河南农业科学,2013(11): 72. DOI: [10.15933/j.cnki.1004-3268.2013.11.005](https://doi.org/10.15933/j.cnki.1004-3268.2013.11.005).
- [11] 程仁举,李成秀,刘星,等.一种新型胶磷矿脂肪酸类捕收剂的改性与浮选性能研究[J].矿业研究与开发,2016,36(12): 24. DOI: [10.13827/j.cnki.kyyk.2016.12.006](https://doi.org/10.13827/j.cnki.kyyk.2016.12.006).
- [12] 毛巧芝,赵忠,马希汉,等.苦杏壳木醋液抑菌活性和化学成分分析[J].农业机械学报,2010,41(2): 164. DOI: [10.3969/j.issn.1000-1298.2010.02.033](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-1298.2010.02.033).
- [13] 尉芹,马希汉,郑滔.核桃壳木醋液的制取、成分分析及抑菌试验[J].农业工程学报,2008(7): 276. DOI: [10.3321/j.issn:1002-6819.2008.07.058](https://doi.org/10.3321/j.issn:1002-6819.2008.07.058).
- [14] 寇成,徐岩岩,等.山杏壳木醋液的精制及抑菌活性研究[J].林业工程学报,2016,1(6): 64. DOI: [10.13360/j.is](https://doi.org/10.13360/j.is)
- [15] 邹璇,王德汉,李淑仪,等.木薯渣堆肥及其对难溶性磷的活化试验研究[J].生态环境学报,2010,19(1): 81. DOI: [10.16258/j.cnki.1674-5906.2010.01.017](https://doi.org/10.16258/j.cnki.1674-5906.2010.01.017).
- [16] XU Y Y, ZHENG L, LI Z. Application of pyroligneous acid in the prevention and control of brown blotch disease in *Pleurotus ostreatus*[J]. Agricultural Science & Technology, 2016, 17(9): 2103. DOI: [10.16175/j.cnki.1009-4229.2016.09.029](https://doi.org/10.16175/j.cnki.1009-4229.2016.09.029).
- [17] 刘玉学,唐旭,杨生茂,等.生物炭对土壤磷素转化的影响及其机理研究进展[J].植物营养与肥料学报,2016, 22(6): 1690. DOI: [10.11674/zwyf.14585](https://doi.org/10.11674/zwyf.14585).
- [18] 董娟.生物质炭—木醋液复合型种衣剂的制备及其对玉米幼苗生长发育的影响[D].南京:南京农业大学,2014.
- [19] 胡春花,达布希拉图,武闻权,等.木醋液及炭肥对设施土壤微生物数量及相关性的影响[J].土壤通报,2012, 43(4): 815. DOI: [10.19336/j.cnki.trtb.2012.04.009](https://doi.org/10.19336/j.cnki.trtb.2012.04.009).
- [20] 陈温福,张伟明,孟军.生物炭与农业环境研究回顾与展望[J].农业环境科学学报,2014, 33(5): 821. DOI: [10.11654/jaes.2014.05.001](https://doi.org/10.11654/jaes.2014.05.001).
- [21] SMEBYE A, ALLING V, VOGT R D, et al. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition[J]. Chemosphere, 2016, 142(4): 100. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2015.04.087](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.087).
- [22] 国家环境保护总局污染控制司.城市固体废物管理与处理处置技术[M].北京:中国石化出版社,2000.
- [23] SINDHU M, ZAINUL A Z. Pyroligneous acid—the smoky acidic liquid from plant biomass[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, 99(2): 611. DOI: [10.1007/s00253-014-6242-1](https://doi.org/10.1007/s00253-014-6242-1).
- [24] 罗一鸣,张丽丽,吴迪梅,等.VT菌剂对规模养猪场粪便高温堆肥腐熟进程的影响[J].环境工程,2015, 33 (S1): 610.
- [25] 李荣华,张广杰,张增强,等.添加木炭改善猪粪稻壳好氧堆肥工艺及质量[J].农业工程学报,2014, 30(16): 230. DOI: [10.3969/j.issn.1002-6819.2014.16.030](https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-6819.2014.16.030).
- [26] 张翔,张耿峻,孙倩因,等.蘑菇培养土生物炭堆肥化利用及其对水稻生长的影响[J].农业环境科学学报,2014, 33(10): 2036. DOI: [10.11654/jaes.2014.10.022](https://doi.org/10.11654/jaes.2014.10.022).
- [27] 闫钰,陆鑫达,李恋卿,等.秸秆热裂解木醋液成分及其对辣椒生长及品质的影响[J].南京农业大学学报,2011, 34(5): 58. DOI: [10.7685/j.issn.1000-2030.2011.05.011](https://doi.org/10.7685/j.issn.1000-2030.2011.05.011).
- [28] DOYDORA S A, CABRERA M L, DAS K C, et al. Release of nitrogen and phosphorus from poultry litter amended with acidified biochar[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2011, 8(5): 1491. DOI: [10.3390/ijerph8051491](https://doi.org/10.3390/ijerph8051491).
- [29] HALE S E, ALLING V, MARTINSEN V, et al. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corncob biochars[J]. Chemosphere, 2013, 91(11): 1612. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2012.12.057](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.057).
- [30] 左继超,朱俊,胡红青,等.磷-铅-柠檬酸在红壤胶体上相互作用机理初探[J].土壤学报,2014, 51(1): 126. DOI: [10.11766/trxb201301210043](https://doi.org/10.11766/trxb201301210043).
- [31] 苏小娟.有机酸和含磷物质对土壤铅的固定效果及其机理[D].武汉:华中农业大学,2015.

责任编辑:何馨成