

文章编号 :1003-8701(2014)01-0047-04

# 磷矿粉机械活化有效性研究

孙 逊<sup>1,2</sup>, 孟 磊<sup>1\*</sup>, 石元亮<sup>2\*</sup>

(1. 海南大学,海口 570228; 2. 中国科学院沈阳应用生态研究所,沈阳 110016)

**摘要:**本文采用机械化学法与添加活化剂法(生理酸性肥料 - 硫酸铵、氯化铵)对磷矿粉进行复合活化,研究了设备及活化剂对磷矿粉的活化效果,以期充分利用我国的中低品位磷矿提供科学依据。结果表明:采用机械化学法活化磷矿粉,有效磷随着加工次数和活化时间的增加显著提高。采用振动活化器机械活化时,添加活化剂复合活化可以减少机械活化次数,以机械活化 3 次添加 5%硫酸铵与添加 10%氯化铵活化效果最佳。冲击式活化器机械活化时间 $\leq 12$  min 时,以复合活化添加 10%硫酸铵、10%氯化铵活化效果较好,机械活化 $> 12$  min 时,添加活化剂对磷矿粉枸溶率的提高反而起副作用,应单独采用机械活化为宜。

**关键词:**机械化学;磷矿粉;活化剂;生理酸性肥料

中图分类号:S143.2

文献标识码:A

## Studies on Effectiveness of Mechanical Activated Phosphate Rock Powder

SUN Xun<sup>1,2</sup>, MENG Lei<sup>1\*</sup>, SHI Yuang-liang<sup>2\*</sup>

(1. Hainan University, Haikou 570228; 2. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The mechanochemical method and activator (physiological acidic fertilizer - ammonium sulfate, ammonium chloride) were used to activate rock phosphate in the thesis. Besides, effect of activation equipment and used the activator on rock phosphate was investigated. This was for provide scientific basis to take full advantage of the low-grade phosphate rock in China. The results showed that the effectiveness of rock phosphate increased significantly with increasing processing times. Used activator in vibration activation equipment reduced the number of times of mechanical activation. The activation effect of using mechanically activation three times and adding 5%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was the best. The activation effect applied impingement activation equipment with activation time less than 12 min and added 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was better. The time of mechanical activation was more than 12 min and added activator played a negative role to the increase in the rate of rock phosphate citrate acid dissolved. So the mechanical activation method should be used only.

**Keywords:** Mechanochemistry; Phosphate powder; Activator; Physiological acidic fertilizer

我国磷矿资源丰富,位居世界第二,但资源以中低品位磷矿为主,占到总资源量的 80%以上<sup>[1-2]</sup>,随

着我国的高品位磷矿资源日渐枯竭,提高中低品位磷矿的利用率则是实现磷肥工业可持续发展的必由之路。传统磷肥(酸法)生产存在着原料品位要求高且资源量小,加工过程繁琐,耗能耗酸量大,污染环境等问题<sup>[3]</sup>。所以,全世界都在探索对现有的、较便宜的中低品位磷矿的无酸制取方法和高效磷肥的新的生产体系。而以往对磷矿采用活化技术开发利用多是通过各种活化剂的作用促进磷的释放<sup>[4-6]</sup>,制备的改性磷矿粉施入土壤,在酸性及石灰性土壤上初步证实了其对多种作物有一定

收稿日期:2013-06-28

基金项目:国家科技支撑计划项目(2011BAD11B04)

作者简介:孙 逊(1987-),女,在读硕士,研究方向为原生磷肥有效性。

通讯作者:孟 磊,男,博士,副教授,E-mail: menglei94@sohu.com

石元亮,男,博士,研究员,博士生导师,E-mail:

shiy@iae.ac.cn

肥效<sup>[7-9]</sup>。同时,近年来,机械化学作为可以直接利用中低品位磷矿的加工手段受到学者们的关注。通过机械化学加工,可以减小磷矿粉的粒径,增加磷矿粉的比表面积,改变其晶格结构,利于磷矿粉的同晶置换作用<sup>[10]</sup>。国外的研究表明,氟磷灰石经机械活化后枸溶率达到85%,可用作优质的化学肥料<sup>[11-13]</sup>。经机械化学作用加工过的磷矿粉肥效时间长,能达到5~7年,而过磷酸钙只有1~2年,作物产量与过磷酸钙差别不大,能达到过磷酸钙的95%<sup>[14]</sup>。然而,前人对于采用机械化学和磷素活化剂复合活化磷矿粉的研究较少。本试验采用机械化学法与添加活化剂(生理酸性肥料-硫酸铵、氯化铵)对磷矿粉进行复合活化,考察了两种活化设备及复合活化对磷矿粉的活化效果,以期充分利用我国的中低品位磷矿提供科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试磷矿粉

采自湖北宜昌(沉积型),浅灰色,全磷( $P_2O_5$ )含量为26.09%,有效磷( $P_2O_5$ )含量为3.81%。

### 1.2 活化剂及比例

a. 硫酸铵( $(NH_4)_2SO_4$ ):5%、10% b. 氯化铵( $NH_4Cl$ ):5%、10%。

### 1.3 活化磷矿粉的制备

将原生的大块磷矿石用破碎机进行初碎,再将小块磷矿石用雷蒙球磨机进行细磨形成20~60目的矿粉。

(1)振动式活化器:将上述矿粉与活化剂混匀,设置转速500 r/min,放入振动活化器中加工3次,得到活化的原生磷肥。

(2)冲击式活化器:将上述矿粉和活化剂混匀,加入冲击式活化器,设置处理参数:球料比10:1,转数1500 r/min,处理时间6 min、12 min、18 min、24 min、30 min 5个水平。

### 1.4 测定与统计分析方法

磷矿粉全磷:硝酸消煮,钒钼黄比色<sup>[15]</sup>;

磷矿粉有效磷:2%柠檬酸浸提,钒钼黄比色<sup>[15]</sup>;

磷矿粉枸溶率:磷矿粉枸溶率=(磷矿粉有效磷含量/磷矿粉全磷含量)×100%。

数据分析:采用Microsoft Excel 2003软件对数据进行处理和绘图,采用SPSS 19统计分析软件对数据进行差异显著性检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 活化设备对磷矿粉活化效果的影响

由于不同的机械活化设备在加工原理、操控方法等方面都存在着差异,使其对于磷矿粉的机械活化效果也不尽相同。如图1所示:随着震动活化器处理次数的增加磷矿粉有效磷含量显著提高,反复加工3次磷矿粉有效磷含量达到6.3%,为原矿的1.7倍。冲击式活化器对磷矿粉的活化效果也随着加工时间的延长而提高。处理30min时有效磷含量由3.8%提高到11.8%,为原矿的3.1倍。在磷矿石结晶性质的各参数中,对磷矿粉肥效起主导作用的是磷灰石晶粒的比表面积的大小。晶粒大,比表面积小,磷矿中可释放的有效磷低,直接施用的肥效差。由于磷矿粉受机械力的研磨作用后,颗粒粒径随粉磨时间的增加而不断地减小,比表面积增大,晶体结构发生改变,从而提高了磷矿粉的有效性。而活化设备的作用原理及作用时间决定了机械活化强度及效果,在图1中也可得出冲击式活化器活化效果显著高于震动活化器。震动活化器的工作过程就是利用研磨介质在高频率振动时产生的冲击、摩擦、剪切等作用将能量传输给物料并将物料细化,同时将物料均匀混合和分散。而冲击式活化器利用离心力场作功,摆脱了重力场的限制,是公认的高效活化设备。

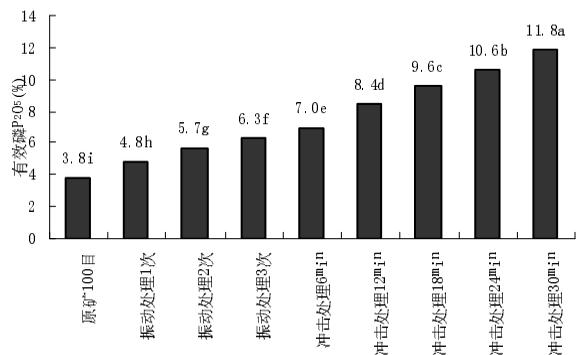


图1 不同设备及处理时间磷矿粉有效磷含量

注:图中的不同字母表示差异达到5%显著水平,下同。

### 2.2 震动活化与活化剂对磷矿粉有效性的影响

由表1可知,添加活化剂复合活化的各处理较无活化剂的对照处理有效磷含量均有显著提高。机械活化一次时,添加生理酸性肥料各处理间无显著差异,均显著高于对照处理。机械活化2次,添加5% $NH_4Cl$ 处理有效磷含量高于其它各处理。机械活化3次,有效磷含量平均值大小顺序为5% $NH_4Cl$ =5% $(NH_4)_2SO_4$ >10% $NH_4Cl$ =10% $(NH_4)_2SO_4$ 。

枸溶率的高低是衡量磷矿加工后肥效的重要指标,在全磷含量一定条件下,枸溶率越高越好。

由于活化剂的添加使合剂的全磷量较对照有相应比例的降低,因此,枸溶率的比较有效磷更能体现磷的利用率,表现复合活化磷矿粉的活化效果。机械活化 1 次时,枸溶率均值大小顺序为 10% NH<sub>4</sub>Cl > 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > 5% NH<sub>4</sub>Cl > 5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > CK,活化剂各处理均显著高于无活化剂处理,10%

NH<sub>4</sub>Cl 处理较无活化剂处理枸溶率提高 4.7 个百分点。机械活化 2 次时,10%NH<sub>4</sub>Cl 与 5%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理无显著差异且显著高于其他 3 个处理。机械活化 3 次时,10%NH<sub>4</sub>Cl 与 5%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理无显著差异,枸溶率均值大小顺序为 5%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > 10%NH<sub>4</sub>Cl > 5%NH<sub>4</sub>Cl > 10%((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > CK。

表 1 振动复合活化磷矿粉有效磷含量及枸溶率

%

活化剂及比例	振动活化 1 次		振动活化 2 次		振动活化 3 次	
	有效磷	枸溶率	有效磷	枸溶率	有效磷	枸溶率
CK 无活化剂	4.8b	17.8d	5.7c	20.6c	6.3b	22.8c
NH <sub>4</sub> Cl 5%	5.4a	20.5c	6.2a	23.0b	6.6a	24.9b
NH <sub>4</sub> Cl 10%	5.5a	22.5a	6.0ab	24.2a	6.4ab	26.4a
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5%	5.4a	20.2c	6.0ab	24.2a	6.6a	26.6a
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%	5.5a	21.4b	6.0b	23.3b	6.4ab	24.7b

如图 2 所示,添加 5%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的复合活化磷矿粉较不经活化的原矿枸溶率最高可提高 81.85%。机械活化 1 次的 10%NH<sub>4</sub>Cl 处理枸溶率提高百分率高于机械活化 2 次的无活化剂处理,而机械活化 2 次的复合活化各处理均高于机械活化 3 次的无活化剂处理。可见活化剂可以促进磷的释放减少机械活化次数,其中机械活化 3 次添加 5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与添加 10%NH<sub>4</sub>Cl 活化效果最佳。

5%NH<sub>4</sub>Cl 有效磷高于仅机械活化处理的,且差异不显著,其它各处理均低于仅机械活化处理的,机械活化时间 > 12 min,复合活化各处理均显著低于仅机械活化处理的。

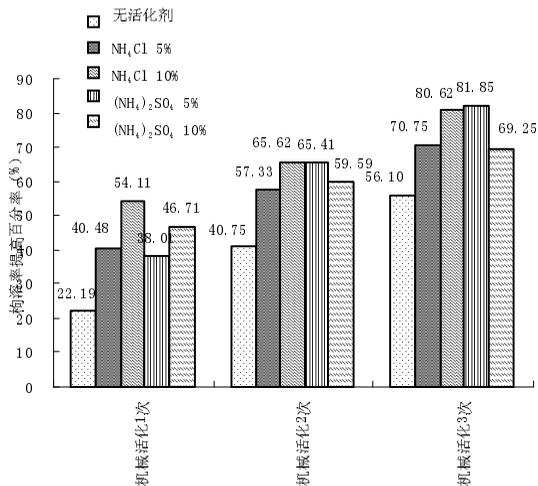


图 2 振动活化器不同处理枸溶率提高百分率

注:枸溶率提高百分率=(各处理枸溶率-原矿枸溶率)/原矿枸溶率×100%

### 2.3 冲击活化与活化剂对磷矿粉有效性的影响

由图 3 可知,复合活化与仅机械活化相比,可以看出,随着机械活化时间的延长各处理有效磷含量均显著增加,机械活化 6 min 复合活化各处理的有效磷含量均显著高于仅机械活化处理的,有效磷均值顺序为 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > 5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > 10% NH<sub>4</sub>Cl > 5% NH<sub>4</sub>Cl > CK。机械活化 12 min,只有

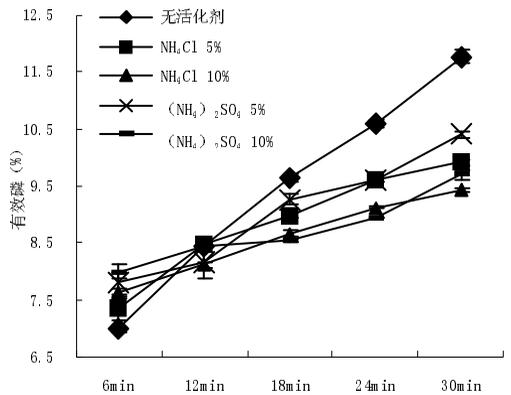


图 3 冲击活化器复合活化磷矿粉有效磷含量

由表 2 可知,机械活化 6 min 时复合活化各处理枸溶率显著高于无活化剂处理,其中 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 活化效果最佳枸溶率为 32.0%,较无活化剂处理提高 5.2 个百分点,相对于不经活化的原矿枸溶率提高百分率为 119.18%。机械活化 12 min 时 10%NH<sub>4</sub>Cl 与 10%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理无显著差异且均显著高于其他各处理,各处理枸溶率为 10%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=10%NH<sub>4</sub>Cl > 5%NH<sub>4</sub>Cl > CK > 5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。机械活化时间 > 12 min 时,复合活化各处理均显著低于无活化剂处理。

综上,机械活化 ≤ 12 min 时,采用复合活化添加 10%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、10%NH<sub>4</sub>Cl 活化效果较好。机械活化 > 12 min 时,添加活化剂对磷矿粉枸溶率的提高起副作用,应只采用机械活化。

表 2 冲击活化器复合活化磷矿粉构溶率

%

处理	构溶率				
	6min	12min	18min	24min	30min
CK 无活化剂	26.8d	32.4b	37.0a	40.6a	45.1a
NH <sub>4</sub> Cl 5%	28.6c	32.8b	35.6bc	37.1c	39.5c
NH <sub>4</sub> Cl 10%	30.6b	34.2a	35.9b	37.2bc	38.1e
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5%	30.4b	31.8b	36.6a	37.6b	40.8b
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%	32.0a	34.2a	35.4c	36.0d	38.8d

### 3 讨 论

磷矿晶体在机械力的作用下破碎、细化,使晶体产生错位和缺陷,进而产生晶格畸变,促进了磷矿的同晶置换,而硫酸铵、氯化铵的添加提供了分别可替换  $\text{PO}_4^{3-}$  和通道离子的  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$ 。机械活化促使磷矿粉与活化剂合剂固相成分晶体晶格紊乱,产生矿物质结构之间的化学反应,提高  $\text{P}_2\text{O}_5$  由无效形式向有效形式的转化。振动式活化器处理及活化时间  $\leq 12$  min 的冲击式活化的结果均显示了添加活化剂对磷的释放具有促进作用,但冲击式活化器活化时间  $> 12$  min 的复合活化结果对磷的释放起负作用,可能是由于振动活化器活化时间较短,冲击式活化器随着机械加工时间的延长,能量的积累,在机械力及高温作用下,复合磷矿粉产生了阻碍磷释放的化学反应或促进了晶粒颗粒的再团聚,使得活化效果呈现负增长,其作用机理需要进一步分析化学及晶体化学的研究。同时,硫酸铵、氯化铵作为生理酸性肥料属强酸弱碱盐,施入土壤中后解离成阳离子和阴离子,由于作物吸收其中的阳离子多于阴离子,使残留在土壤中的酸根离子较多,从而使土壤的酸度提高,有明显酸溶作用,促进了土壤中难溶磷的释放。因此,添加生理酸性肥料的复合活化磷矿粉方法在土壤中还具有进一步的活化效果,需要进一步做培养实验予以深入研究。

### 4 结 论

本文采用两种机械活化设备活化磷矿粉,有效磷含量随着加工次数和活化时间的增加显著提高,冲击式活化效果优于震动式。震动式添加活化剂复合活化可以促进磷的释放减少机械活化次数,机械活化 3 次添加 5%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  与添加 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  活化效果最佳。冲击式复合活化时间  $\leq 12$

min 时,采用复合活化添加 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  活化效果较好。复合活化时间  $> 12$  min 时,活化剂对磷矿粉构溶率的提高起副作用,应单独采用机械活化为宜。

参考文献:

- [1] 张卫峰,马文奇,张福锁,等. 中国、美国、摩洛哥磷矿资源优势及开发战略比较分析 [J]. 自然资源学报, 2005, 20(3): 378-386.
- [2] 陶俊法. 应正确定位我国磷矿资源的现状与前景—我国磷矿资源服务年限分析[J]. 磷肥与复肥, 2009(3): 6-8, 16.
- [3] 杨华明,邱冠周,王淀佐. 超细粉碎机械化学的发展[J]. 金属矿山, 2000(9): 21-24, 31.
- [4] 吴云霄,廖宗文. 高表面活性矿物—一类新型的控释材料[J]. 磷肥与复肥, 2000, 15(4): 62-63.
- [5] 孙克君,赵冰,卢其明,等. 活化磷肥的磷素释放特性、肥效及活化机理研究 [J]. 中国农业科学, 2007, 40(8): 1722-1729.
- [6] Pickering H W, Menzies N W, Hunter M N. Zeolite/rock phosphate—a novel slow release phosphorus fertilizer for potted plant production [J]. Scientia Horticulturae, 2002, 94(3/4): 333-343.
- [7] 郭荣发,廖宗文,陈爱珠. 活化磷矿粉在砖红壤上的效果[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2004, 30(3): 33-35.
- [8] 李亚娟,邱慧珍. 高表面活性矿物对磷矿粉的活化及其对玉米苗期生长的影响 [J]. 甘肃农业大学学报, 2005, 40(3): 324-329.
- [9] 冯兆滨,张夫道,刘秀梅,等. 活化磷矿粉的生物学效果研究初报[J]. 土壤肥料, 2006(2): 38-41.
- [10] 赵夫涛,盖国胜,杨玉芬,等. 超微细磷矿粉的制备研究[J]. 中国粉体技术, 2008(14): 198-200.
- [11] Arai Y. Chemistry of powder production[M]. London, Chapman and Hall, 1996: 51-63.
- [12] Balá P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering[M]. Berlin, Springer, 2008: 297-405.
- [13] Fernandez-Bertran J F. Mechanochemistry; an overview [J]. Pure Appl. Chem., 1999, 71(4): 581-586.
- [14] Boldyrev V V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids[J]. Solid State Ionics, 1993, 63(5): 537-543.
- [15] 鲍士旦. 土壤农化分析 (第三版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 83-86, 268-270.