

文章编号:1003-8701(2014)05-0058-04

普通磷矿粉与超细磷矿粉在不同有机酸中的溶解特性

李雪梅^{1,2}, 石元亮^{1,2*}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文采用分别代表沉积、内生、变质 3 种类型的 6 个中低品位磷矿, 制成普通磷矿粉 (PR) 和超细磷矿粉 (MPR)。使用连续浸提法研究了 PR 和 MPR 在柠檬酸、甲酸、草酸、酒石酸的溶解特性。结果表明: 无论是 PR 还是 MPR, 释放磷最高峰基本都在第一次, 只有 4 种普通磷矿粉在 2% 柠檬酸连续浸提时最高峰出现在二次或第三次; PR 在柠檬酸、甲酸、酒石酸的溶解沉积型磷矿粉释放最快, MPR 在 4 种酸中变质型磷矿粉释放较快; MPR 不论在何种酸中都比 PR 释放总量大且快, 表明磷矿粉磷释放量与粒径关系密切, 粒径减小显著增加了磷释放量, MPR 比 PR 提高倍数柠檬酸、甲酸、酒石酸的规律相近, 都是沉积型 < 内生型 < 变质型。

关键词: 普通磷矿粉 (PR); 超细磷矿粉 (MPR); 连续浸提; 磷释放动态

中图分类号: S143.2²

文献标识码: A

Dissolution Characteristic of Ordinary and Ultra-Fine Ground Phosphate Rock in Different Organic Acids

LI Xue-mei^{1,2}, SHI Yuan-liang^{1,2*}(1. *Shenyang Applied Ecological Institute, CAS, Shenyang 110016;**2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)*

Abstract: In this investigation of the nutrient release characteristics of treated phosphate rock, six low grade phosphate rock representing three types of sedimentary, endogenous, metamorphic were used in the laboratory to make into ordinary ground phosphate rock (PR) and ultra-fine phosphate rock (MPR) to study the dissolution characteristics of PR and MPR in citric acid, formic acid, oxalic acid and tartaric acid using continuous extraction method. The results showed that the highest peak of release phosphorus for both PR and MPR appeared at the first time, and four ordinary rock phosphate in 2% citric acid successive extraction phosphorus peak occurred at the secondary or third time. For PR, sedimentary PR had the fastest solution in citric acid, formic acid, tartaric acid, while for MPR was metamorphic rock phosphate. In all types of acid, MPR released more and faster phosphorus than PR, which indicated that the release of phosphate was closely related to phosphate particle size. Smaller particle size can increase the rate of phosphate released. The increased rates for MPR to PR were similar in citric acid, formic acid and tartaric acid, and the order were as follows: sedimentary type < endogenous type < metamorphic type.

Key words: Ordinary phosphate rock; Ultra-fine ground phosphate rock; Continuous extraction experiment; Dynamic phosphorus releasing rate

磷是植物生长必需的矿质营养之一, 全世界耕地中约 43% 缺磷, 施用磷肥增产效应明显^[1], 但

是受到生产成本的限制, 开发和使用价格低廉、节省能源而肥效相对持久的磷肥资源, 就显得非常重要。应用磷矿粉作为磷肥直接施用的研究已经很多, 普通磷矿粉 (PR) 粒径一般在 100 目左右, 由于粒径过大会阻碍磷的释放, 制约了磷矿粉的应用效果^[2]。而超细磷矿粉 (MPR) 通过机械粉碎使磷矿粉的晶格结构破坏, 比表面积增大, 紧密结合的磷得以释放, 进而使磷矿粉中的磷得

收稿日期: 2014-04-08

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2011BAD11B04)

作者简介: 李雪梅 (1987-), 女, 在读硕士, 主要从事原生磷肥有效磷检测方法研究。

通讯作者: 石元亮, 男, 研究员, 博士生导师, 博士, E-mail: shiyl@iae.ac.cn

到充分利用^[3-5]。作为新型磷肥,评价它在土壤中的溶解特性具有十分重要的理论价值。磷矿粉在土壤中的溶解依靠土壤中的低分子有机酸,土壤中检测到的主要低分子有机酸(LMWOAs)有柠檬酸、草酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、乙酸、水杨酸、乳酸等。有机酸的释磷效应是因为它们含有大量活性较高的游离羧基、羟基,水溶性好,具有螯合和配位功能。不同有机酸释磷效应不同,这主要和有机酸化学结构和磷矿粉的空间构型有关^[6-10]。磷矿分为3种类型:沉积型、变质型、内生型,不同类型磷矿粉在晶体结构、伴生矿物上存在很多差异^[11],所以不同类型、不同粒径磷矿粉在有机酸的溶解规律研究有助于了解在土壤中不同磷矿粉的有效性。本研究从涵盖3种磷矿类型的我国6个磷矿区采样,对磷矿粉的溶解特性进行探讨。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试磷矿粉

沉积型磷矿粉:湖北宜昌磷矿粉(简称YC)、贵州开阳磷矿粉(简称KY)、四川金河磷矿粉(简称JH)。

内生型磷矿粉:河北矾山磁铁矿磷灰石(简称

FS)。

变质型磷矿粉:辽宁建平乌兰乌苏磷矿粉(简称WL)、湖北大悟县黄麦岭磷矿粉(简称HML)。

宜昌、开阳、金河、矾山、乌兰乌苏、黄麦岭磷矿粉的全磷含量分别为19.7%、31.1%、21.1%、22.1%、33.5%、31.8%。

以上磷矿粉分成PR与MPR,PR是原矿粉碎过100目筛,MPR使用冲击磨粉碎15min,粉碎介质为铁球。

1.1.2 有机酸

2%柠檬酸、2%甲酸、1%草酸、1%酒石酸。

1.2 试验方法

分别称取磷矿粉样品0.5 g装入250 mL的三角瓶中,加入50 mL试验有机酸,室温振荡15 min,然后全部转入50 mL离心管中,离心10 min(3000 r/min),取上清液过滤,得到澄清滤液。用钒钼黄比色法测定滤液的磷浓度。用50 mL同种溶液将残渣全部转入三角瓶中,共重复振荡、离心、比色操作过程6次。

数据分析:Excel2003与Origin7.5分析作图。

2 试验结果

2.1 不同有机酸对磷矿粉磷释放的影响

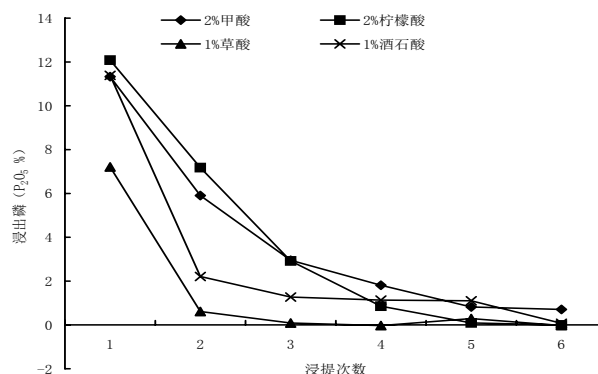
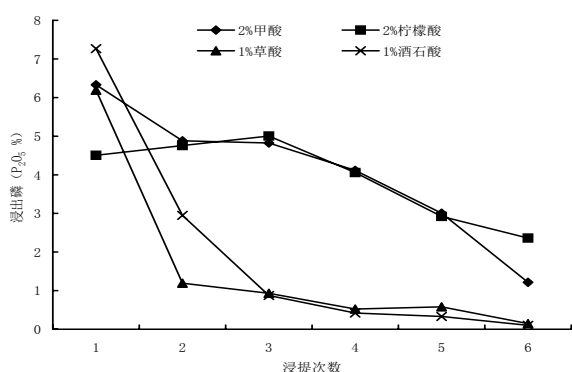


图1 宜昌磷矿粉在不同有机酸中的磷释放动态
(左:普通磷矿粉 右:超细磷矿粉)

以宜昌磷矿粉在不同有机酸中的释放为例,比较磷矿粉在4种有机酸中的释放动态,首先普通宜昌磷矿粉在2%柠檬酸中虽然第一次释放量最小,但前三次是不断提高的,在第二次之后磷释放量大于草酸和酒石酸,与甲酸释放量接近。在其他3种酸中第一次释放量都高于接下来的几次,其中在1%草酸和1%酒石酸中更为显著,在第三次之后释放量接近零,1%草酸中第二次释放量只有第一次的19.2%。

超细宜昌磷矿粉在不同有机酸中的释放特点都是第一次释放大量的磷,之后迅速下降。但是在4种酸中依然是柠檬酸中释放相对较慢,第二次释放量是第一次的59%,接下来依次是甲酸(52%)、草酸(39%)、酒石酸(19%),在酒石酸和草酸中,第三次开始释放磷量不足1%,甚至接近零。

总之,按照宜昌磷矿粉表现规律,无论是普通磷矿粉还是超细磷矿粉,释放速度下降由慢到快

依次都是柠檬酸<甲酸<草酸<酒石酸。在有机酸浸提磷矿粉的过程中,主要发生酸解、沉淀、络合、竞争吸附等反应。造成这种现象的原因主要是这几种酸的性质不同,柠檬酸和甲酸属于弱酸,而草酸和酒石酸属于强酸,它们与磷矿粉的反应机理是不同的。在柠檬酸和浸提过程中主要发生酸解和络合反应,络合产物是不稳定的,并且这两种酸的酸解作用远小于草酸和酒石酸,在

一次浸提后,表面吸附层被破坏,磷进一步释放,因此连续释放性能显著。草酸和酒石酸浸提中主要发生酸解和沉淀反应,沉淀反应迅速使大量的磷溶解,所以多表现为一次释放后,迅速下降,后续释放磷量很小。

2.2 机械加工对磷矿粉磷释放的影响

2.2.1 机械加工对磷矿粉磷释放速度的影响

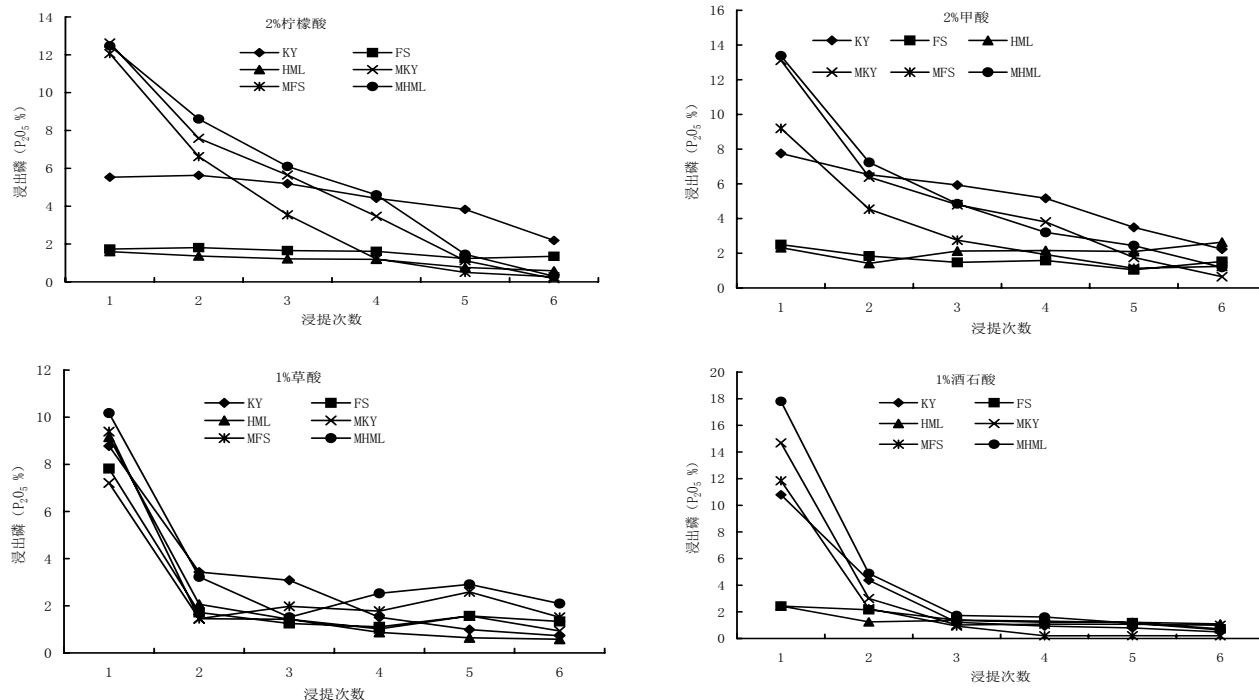


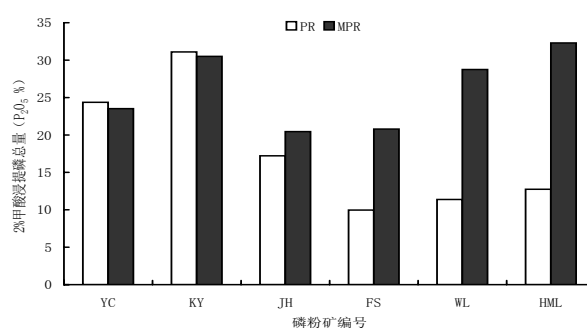
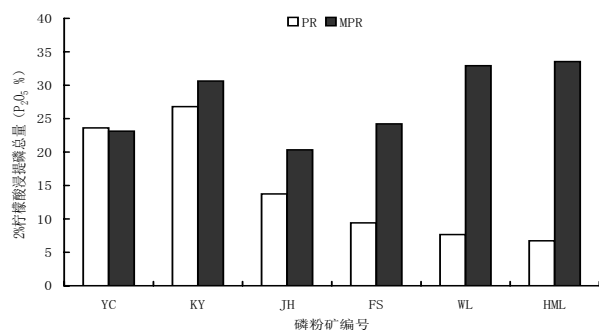
图2 机械加工对磷矿粉磷释放动态的影响

选用开阳、矾山、黄麦岭3个不同类型的磷矿粉,分别代表沉积型、内生型、变质型磷矿,各自分成普通磷矿粉和超细磷矿粉,比较它们在4种酸中的释放动态,发现机械粉碎后的磷矿粉比表面积增大,粒径减小,磷矿粉磷释放速度明显加快,并且机械加工后第一次释放量比较发现,超细磷矿粉第一次释放磷与普通磷矿粉的倍数沉积型<内生型<变质型,因此机械加工对变质型磷矿粉晶体结构影响最大,改变了其原本良好的晶格组成,而普通沉积型磷矿粉结晶性差,硬度较低^[12],所以机械加工后

变化相对较小。

在4种酸中,机械加工对磷释放量影响也不相同,在柠檬酸、甲酸、酒石酸中,机械加工后的磷矿粉磷连续释放能力下降,但是释放量增大。在1%草酸中,机械加工后的磷矿粉不仅释放量增大,而且连续释放能力增强,普通磷矿粉第二次以后释放量几乎都低于1%接近零,超细磷矿粉第二次释放量为1.45%~3.43%,并在以后的几次浸提中都高于普通磷矿粉。

2.2.2 机械加工对磷释放总量的影响



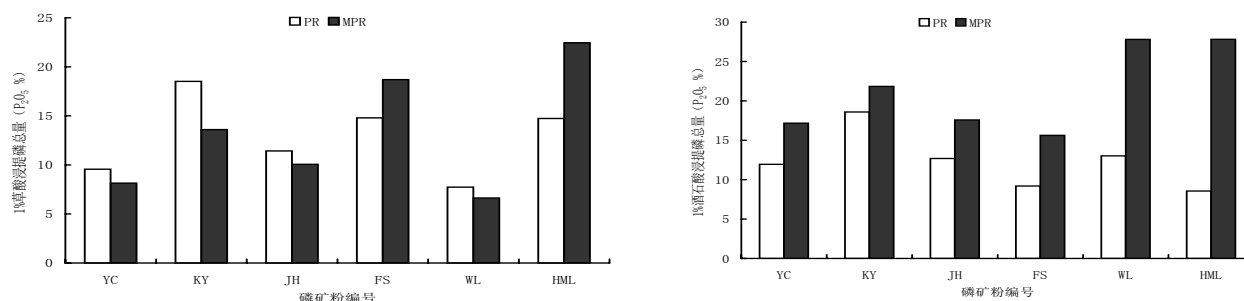


图3 机械加工对磷矿粉磷释放总量的影响

表1 超细磷矿粉与普通磷矿粉磷释放总量的倍数关系

总 量 MPR/PR	2% 柠檬酸	2% 甲酸	1% 草酸	1% 酒石酸	总 量 MPR/PR	2% 柠檬酸	2% 甲酸	1% 草酸	1% 酒石酸
YC	97%	96%	1.94	1.43	FS	2.57	2.08	1.67	1.69
KY	1.14	98%	1.29	1.17	WL	4.29	2.52	1.85	2.13
JH	1.48	1.18	1.90	1.38	HML	4.99	2.53	3.38	3.25

从释放总量分析,机械作用整体效应使磷释放量增大,只有在2%柠檬酸和甲酸中,宜昌超细磷矿粉释放总量略小于普通磷矿粉。MPR和PR的差距大小依次是沉积型<内生型<变质型,与机械加工对磷释放速度的影响规律一致。

2.3 不同成矿类型对磷释放速率的影响

以2%柠檬酸和1%酒石酸连续浸提结果为例,沉积型、内生型、变质型磷矿粉代表分别选用

金河、矾山、黄麦岭磷矿粉。

在2%柠檬酸连续浸提中,沉积型磷矿粉磷释放量最大,在前四次浸提中都保持了较高的磷释放量,内生型磷矿粉总体释放量较小,但是前三次浸提释放量呈现出明显的上升趋势。变质型磷矿粉磷释放量较小,并且释放速度下降较快。3种类型之间比较,释放量沉积型>内生型>变质型。

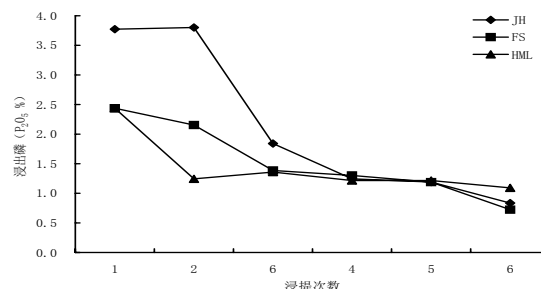
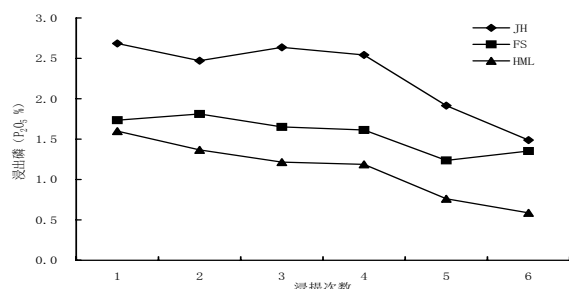


图4 不同类型磷矿粉在2%柠檬酸和1%酒石酸中的释放动态

(左:2%柠檬酸 右:1%酒石酸)

在酒石酸中的释放,也表现为沉积型>内生型>变质型,内生型与变质型的共同特点是保持1%的释放量缓慢释放,而沉积型前两次释放量较高,第六次浸提时释放量接近零。沉积型释放速率明显高于变质型和内生型磷矿粉,主要受到结晶结构,包括二氧化碳参数、比表面积、晶胞参数、晶粒尺寸等的影响^[13]。如金河磷矿大量的CO₃²⁻对PO₄³⁻的替换,这样就导致了晶胞参数的下降,结晶度减小,而矾山磷矿在郭庆丰的研究中就指出,它样品物相单一,纯度高,衍射峰明锐,结晶度好,晶胞参数与氟磷灰石的理论晶胞参数

非常接近^[14]。

3 小 结

3.1 磷矿粉中磷在柠檬酸、甲酸中的释放相对缓慢,而在草酸和酒石酸中释放速度很快。

3.2 不论用何种酸浸提,虽然释放快慢不同,但是PR释放的磷总量始终小于MPR,机械超细粉碎明显使磷矿粉中磷的释放速度和总量增大,所以在有机酸中磷的释放与粒径关系密切,粒径减小,释放量增大。同时机械超细粉碎使磷释放加快还与磷矿粉类型相关,MPR比PR(下转第89页)

参考文献:

- [1] 罗英姿,邢 鹏,王 凯.中国棉花比较优势及国际竞争力的实证分析[J].中国农村经济,2002(11):18-24.
- [2] 李崇光,于爱芝.以比较优势为基础培植农产品竞争优势[J].国际经贸探索,2004(6):54-58.
- [3] 王 冰.广东省农产品比较优势及国际化对策研究[J].南方经济,2005(5):28-32.
- [4] 陈卫平.农业国际竞争力影响因素分析[J].江西社会科学,2006(7):213-214.
- [5] 乔 娟,李秉龙.中国农产品国际竞争力研究[M].北京:中国人民大学出版社,2006:11-12.
- [6] 马 明.关于进一步推动吉林省农产品出口的研究[J].经济纵横,2007(9):51-54.
- [7] 张根能,徐雨秋,吴 鸥.陕西农产品国际竞争力的实证研究[J].农业现代化研究,2008,29(4):449-452.
- [8] 熊玉娟,曾煜洲.加入世贸后中国农产品出口竞争力分析[J].特区经济,2008(8):274-275.
- [9] 李 冬.吉林省农产品出口贸易竞争力的测算与分析[J].经济纵横,2009(7):39-41.
- [10] 张岩岩.吉林省农产品外贸竞争力研究[D].吉林大学,2009.
- [11] 张宏建.我国出口农产品国际竞争力分析[J].企业经济,2010(7):13-15.
- [12] 邓 雪,张家成.吉林省农产品国际竞争力研究[J].产业与科技论坛,2012(13):61-62.
- [13] 韩成伟,李时群,赵 娜.制约吉林省农业经济发展的因素和对策[J].农业与技术,2012(6):9-11.
- [14] 张 充,韩星焕.打造吉林省农产品绿色品牌的对策研究[J].吉林农业大学学报,2013(2):38-40.
- [15] 卢向虎.论提高我国农产品竞争力途径[J].商业研究,2013(5):42-45.

(上接第61页)提高倍数都是沉积型<内生型<变质型,因为机械超细粉碎对内生型和变质型磷矿粉晶体结构影响大,改变了其原本良好的晶格组成,而普通沉积型磷矿粉结晶性差,硬度较低,所以机械加工后变化相对较小。

参考文献:

- [1] 王 晨,高 宏,刘淑红,等.中低品位磷矿粉的机械力化学活化与活性表征[J].化工矿物与加工,2012(1):4-8.
- [2] 赵夫涛,盖国胜,井大伟,等.磷矿粉的超微细活化及磷释放动态研究[J].植物营养与肥料学报,2009(2):474-477.
- [3] 王婷婷,孙 逊,李雪梅,等.复合活化磷矿粉的有效性研究[J].中国农学通报,2012,28(24):57-62.
- [4] Rajan S, Brown M, Boyes M, et al. Extractable phosphorus to predict agronomic effectiveness of ground and unground phosphate rocks[J]. Fertilizer research, 1992(32): 291-302.
- [5] 王光华,周德瑞,杨 谦,等.低分子量有机酸对磷矿粉的释磷效应[J].农业环境科学学报,2004,23(1):80-84.
- [6] 胡华锋,刘世亮,介晓磊,等.低分子量有机酸对矿物的溶解作用[J].中国农学通报,2005,21(4):105-110.
- [7] 雷涵韬,王光火.三种不同组成磷矿石的溶解特性比较[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2005,31(1):17-21.
- [8] 陈传平,固 旭,周苏闽,等.不同有机酸对矿物溶解的动力学实验研究[J].地质学报,2008(7):1007-1012.
- [9] 庞荣丽,介晓磊,谭金芳,等.低分子量有机酸对不同合成磷源的释磷效应[J].土壤通报,2006(5):941-944.
- [10] 刘永红.有机酸对磷矿粉的活化及其对溶液中铜的去除[D].华中农业大学,2012.
- [11] Braithwaite A, Eaton A, Groom P. Some factors associated with the use of the extractants 2% citric acid and 2% formic acid as estimators of available phosphorus in fertiliser products[J]. Fertilizer research, 1989(19): 175-181.
- [12] 郭海超,吴小平,王文斌,等.磷矿粉在农业中直接施用标准初探[J].热带农业科学,2011(5):45-49.
- [13] 刘代俊,钟本和,张允湘.磷矿的晶体结构和酸解动力学特性[J].磷肥与复肥,1999(14):7-9.
- [14] 郭庆丰,夏志国,廖立兵,等.矾山磷矿中磷灰石矿物学特征与热释光行为探讨[J].矿物学报,2012(增刊):91-92.

《保险与加工》杂志2015年征订启事

中国科技核心期刊、中国北方优秀期刊、中国学术期刊光盘版收录期刊、美国《化学文摘》(CA)收录期刊、英国《国际农业与生物科学研究中心》(CABI)收录期刊。主管:天津市农业科学院。主办:国家农产品保鲜工程技术研究中心(天津)。

《保鲜与加工》杂志是我国农产品采后技术研究领域的科技核心期刊,复合影响因子为0.983。本刊主要设置专家论坛、保鲜研究、加工研究、检测分析、专题论述、技术指南、行业资讯、科普沙龙、科技前沿、政策法规等栏目。

国际标准连续出版物号:ISSN1009-6221。国内统一连续出版物号:CN12-1330/S。

邮发代号:6-146 双月刊,逢单月10日出版,单价10元,全年60元。

地址:天津市西青区津静公路17公里处 国家农产品保鲜工程技术研究中心(天津)

《保鲜与加工》编辑部 邮编:300384

电话:022-27948711 E-mail:bxjyg@163.com 投稿平台:www.bxyhg.com