

# 磷矿粉的超微细活化及磷释放动态研究

赵夫涛<sup>1</sup>, 盖国胜<sup>2</sup>, 井大炜<sup>3</sup>, 杨玉芬<sup>2</sup>, 董元杰<sup>1</sup>, 刘春生<sup>1\*</sup>

(1 山东农业大学资源与环境学院, 山东泰安 271018; 2 清华大学材料系教育部先进材料实验室, 北京 100084;  
3 山东省德州学院农学系, 山东德州 253015)

摘要: 以无机、有机材料为活化剂, 用振动磨湿法研磨和连续提取的方法, 研究了不同活化剂对磷矿粉的超微细活化作用及磷素动态释放特性。结果表明, 添加活化剂能够显著提高磷矿粉的粉碎效率, 缩短研磨时间。对磷矿粉进行超微细活化处理能显著提高磷矿粉有效磷的含量, 胶磷矿加入无机、有机活化剂和无机、有机活化剂并用的处理 2h 样品的有效磷含量是粗胶磷矿的 1.82、1.86、1.83 倍。2% 柠檬酸连续浸提试验表明, 各微细处理的胶磷矿 6 次累积磷总量分别是粗胶磷矿粉的 1.90、1.86、1.64、1.69 倍。

关键词: 磷矿粉; 超微细; 活化; 有效磷含量; 磷释放动态

中图分类号: S143.2<sup>+</sup>1 文献标识码: A 文献编号: 1008-505X(2009)02-0474-04

## Ultrafine grinding activations of phosphate rock and their dynamic phosphorus releases

ZHAO Fu-tao<sup>1</sup>, GAI Guo-sheng<sup>2</sup>, JING Da-wei<sup>3</sup>, YANG Yu-fen<sup>2</sup>, DONG Yuan-jie<sup>1</sup>, LIU Chun-sheng<sup>1\*</sup>

(1 Resources and Environment College, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China;

2 Key Laboratory of Advanced Materials Sponsored by the Education Ministry of China, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3 Department of Agronomy, Dezhou College, Dezhou 253015, China)

**Abstract:** Ultrafine grinding activations of phosphate rock and their dynamic phosphorus releasing rates were investigated by using the vibration mill wet grinding processing method in which the inorganic activator and organic activator were added. The results show that the milling efficiencies are significantly improved, and the milling periods are shortened by adding the activators in the processing. The available phosphorus contents of the phosphate rock are increased by using the ultrafine grinding activations. By adding the activators to superfine chollophanite powder and 2h superfine processing, the available phosphorus contents of the powders which are mixed with the inorganic activator, the organic activator, and the inorganic-organic activator combination are 1.82, 1.86 and 1.83 times higher than that of the chollophanite without any additions, respectively. The results of the continuous 2% citric acid extraction experiment indicate that the cumulative release amounts from chollophanite by the check (only milling) the three additions are 1.90, 1.86, 1.64 and 1.69 times higher than that from the raw chollophanite.

**Key words:** phosphate rock; superfine; activation; available phosphorus content; dynamic phosphorus releasing rate

磷矿是对农业生产影响很大的矿产资源, 磷矿石中 80% 以上用以生产磷肥。据报道, 世界上绝大部分农业土壤严重缺磷, 全世界 1319 亿  $\text{hm}^2$  的耕地中约有 43% 缺磷, 我国 107 亿  $\text{hm}^2$  农田中大约有 2/3 严重缺磷<sup>[1]</sup>。作为中国磷肥的主要品种过磷酸钙、磷铵等, 无论是在北方石灰性土壤还是在南方酸性

土壤, 因土壤强烈的固磷作用, 当季利用率不足 20%, 造成资源的巨大浪费<sup>[2-3]</sup>。国土资源部已把磷矿列为 2010 年不能满足国民经济需要的矿种之一<sup>[4]</sup>。我国虽然是一个磷矿资源相对丰富的国家, 但中、低品位磷矿占总资源量的 80% 以上。磷矿资源是不能再生的, 因此, 促进磷矿资源的合理利用具

收稿日期: 2008-02-25 接受日期: 2008-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(50474003); 国家“十一·五”科技支撑计划(2006BAK02A00)资助。

作者简介: 赵夫涛(1984—), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境和植物营养机理与调控方面的研究。

\* 通讯作者 E-mail: csliu@sdau.edu.cn

有重要的经济和社会意义。

利用磷高效基因型植物、有机酸、生物法、高表面活性矿物、微生物菌种、有机肥及堆肥等活化磷矿粉,提高磷的释放量和生物学效果的研究已有报道<sup>[5-8]</sup>,但是关于添加活化剂后对磷矿粉超微细研磨活化磷肥,及其磷释放动态特性的研究鲜见报道。本试验用未选矿的中低品位的磷矿制备超细磷矿粉,研究了无机有机活化剂对磷矿粉的超细活化作用,这种超细磷矿粉经过改性和活化,通过提高比表面积,可以直接作为磷矿粉肥料使用。其采用的工艺方法可以充分利用有限的磷矿资源,同时又可以降低农业施用磷肥的成本和化学磷肥生产过程中

造成的环境压力。

1 材料与方法

1.1 超微细活化磷矿粉的制备工艺比较

供试磷矿粉为胶磷矿(云南磷矿),全磷( $P_2O_5$ ) 20%、CaO 45.55%、 $Al_2O_3$  1.68%、 $Fe_2O_3$  1.11%、无碳酸盐。活化材料:活化剂 1(无机材料)、活化剂 2(有机材料)。将磷矿粉、水、铁球按一定比例混合放入钢桶进行振动磨湿法研磨。振动磨为卧式双筒振动磨,研磨介质为铁球。设 4 种工艺处理(表 1),每个处理设 3 次重复,分别在 2、4、6 h 取样,105℃烘干,然后用粉碎机粉碎备用。

表 1 超微细活化磷矿粉的试验方案

Table 1 Experiment plan of ultrafine grinding activation phosphate rock

处理 Treatment	处理工艺 Processing
T1	粗胶磷矿(过 0.2 mm)Thick collophanit( passing through 0.2 mm )
T2	98%粗胶磷矿(过 0.2 mm)+2%活化剂 1 98% Thick collophanit( passing through 0.2 mm )+2% activator 1
T3	98%粗胶磷矿(过 0.2 mm)+2%活化剂 2 98% Thick collophanit( passing through 0.2 mm )+2% activator 2
T4	96%粗胶磷矿(过 0.2 mm)+2%活化剂 1+2%活化剂 2 96% Thick collophanit( passing through 0.2 mm )+2% activator 1+2% activator 2

粒度测量用 BT-9300H 型激光粒度分布仪测定。不同处理磷矿粉的有效磷含量采用 2% 的柠檬酸浸提,钒钼黄比色法测定<sup>[9]</sup>。

1.2 超微细磷矿粉的磷释放动态测定

称取供试磷肥样品 1.0000 g 放入塑料瓶中,准确加入 100 mL 2% 的柠檬酸,拧紧瓶塞,在振荡机上振荡 15 min(转速 150~180 r/min)后进行抽滤,滤液承接于 100 mL 三角瓶中,然后把滤渣和滤纸放回三角瓶中加入 100 mL 2% 的柠檬酸振荡 15 min,进行抽滤,连续 6 次。用钒钼黄比色法测定滤液中的磷<sup>[9]</sup>。

试验数据采用 SAS 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 超微细活化对磷矿粉中位径的影响

中位径的含义是粒径大于它的颗粒占 50%,小于它的颗粒也占 50%,也叫中值粒径。在相同的能量加载方式下,4 个处理的磷矿粉颗粒中位径随研磨时间的增加都呈明显下降趋势:2 h>4 h>6 h(图 1)。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

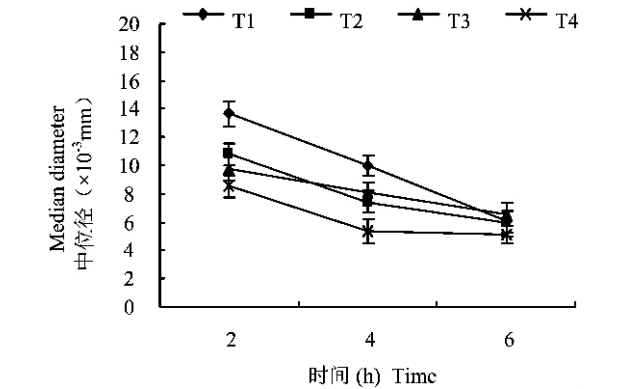


图 1 超微细活化对磷矿粉中位径的影响

Fig.1 Effects of ultrafine grinding activation on median diameter in phosphate rock

粒大,比表面积小,矿石中有效磷低,直接施用的肥效差。从研磨 2 h 的样品可以看出,胶磷矿处理 T2、T3、T4 的中位径比 T1 的中位径分别下降了 21.1%、28.3%、37.5%。说明加入无机活化剂和有机活化剂能显著提高研磨效率,缩短研磨时间,其中无机活化剂和有机活化剂混合加入效果最显著。各胶磷矿处理在达到相同粒径时,添加活化剂的处理显著优于不添加活化剂处理,缩短研磨时间,增加细度及比

表面积。

2.2 超微细活化对磷矿粉有效磷含量的影响

试验首先将胶磷矿与活化剂混合进行超微细活化处理,以期增大等质量条件下磷矿粉的有效磷释放量,通过研磨提高磷矿粉的比表面积增大了磷矿粉与活化剂的接触面积,增强了活化剂对磷矿粉的活化,进而增加磷矿粉的有效性。

表2可知,通过超微细处理,同一种磷矿粉处理时间越长,颗粒越细,有效磷含量呈上升趋势。经LSD多重比较显示,不同处理磷矿粉的有效磷含量,与相同处理条件下过磷酸钙相比差异显著,其中以超微细处理4 h用有机活化剂活化的胶磷矿与肥料过磷酸钙的差异最小,其次是处理2 h用有机活化剂活化的胶磷矿,无机活化剂处理2 h的胶磷矿和无机活化剂与有机活化剂并用处理2、4 h的胶磷矿。各个添加活化剂处理的胶磷矿有效磷含量与粗胶磷矿差异达显著水平,说明对磷矿粉进行超微细

化处理能够增加磷矿粉有效磷的释放量,其中超微细处理过程添加无机活化剂和有机活化剂活化效果更佳。胶磷矿加入有机活化剂,无机活化剂和无机、有机活化剂混合的处理2 h样品的有效磷含量是粗胶磷矿的1.82、1.86、1.83倍。主要是由于在相同处理时间内,添加活化剂的磷矿粉由于比表面积提高了与活化剂的接触面积,从而提高了无机活化剂与磷矿粉中的金属离子的代换吸附,提高磷矿粉的活性;有机活化剂含较多游离酸和有机质,能提高磷矿粉的溶解度,可能络合部分 $\text{Ca}^{2+}$ ,这些都有利于磷矿粉中磷的释放。

2.3 超微细活化磷矿粉的磷释放动态

2%柠檬酸连续浸提既可消除磷矿中伴生碳酸盐对测定的干扰,又可使所得结果与生物试验的相关性提高,每次浸提磷素的溶出量可反映磷肥的释放动态<sup>[9]</sup>。在浸提温度、肥水比、浸提时间等试验条件一致的情况下,对不同处理的磷矿粉的磷素动

表2 超微细活化对磷矿粉的有效磷含量的影响

Table 2 Effects of ultrafine grinding activation on the available phosphorus content in phosphate rock

磷矿粉 Phosphorite powder	处理方案 Treatment scheme	粒度 D 90( mm ) Granularity	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量( % ) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> content
过磷酸钙 SP	过 0.2 mm 筛 Passing through 0.2 mm	0.200	9.12 a
粗胶磷矿 Thick collophanite	过 0.2 mm 筛 Passing through 0.2 mm	0.200	2.75 h
T1-1	胶磷矿处理 2 h Collophanite processing 2 h	0.026	4.88 def
T1-2	胶磷矿处理 4 h Collophanite processing 4 h	0.019	4.83 f
T1-3	胶磷矿处理 6 h Collophanite processing 6 h	0.013	4.65 g
T2-1	98%胶磷矿 + 2%活化剂 1 处理 2 h 98% Collophanite + 2% activator 1 processing 2 h	0.020	5.01 cde
T2-2	98%胶磷矿 + 2%活化剂 1 处理 4 h 98% Collophanite + 2% activator 1 processing 4 h	0.014	4.66 g
T2-3	98%胶磷矿 + 2%活化剂 1 处理 6 h 98% Collophanite + 2% activator 1 processing 6 h	0.014	4.76 fg
T3-1	98%胶磷矿 + 2%活化剂 2 处理 2 h 98% Collophanite + 2% activator 2 processing 2 h	0.019	5.12 c
T3-2	98%胶磷矿 + 2%活化剂 2 处理 4 h 98% Collophanite + 2% activator 2 processing 4 h	0.015	5.38 b
T3-3	98%胶磷矿 + 2%活化剂 2 处理 6 h 98% Collophanite + 2% activator 2 processing 6h	0.014	4.86 ef
T4-1	96%胶磷矿 + 2%活化剂 1 + 2%活化剂 2 处理 2 h 96% Collophanite + 2% activator 1 + 2% activator 2 processing 2 h	0.016	5.04 cd
T4-2	96%胶磷矿 + 2%活化剂 1 + 2%活化剂 2 处理 4 h 96% Collophanite + 2% activator 1 + 2% activator 2 processing 4 h	0.012	5.05 cd
T4-3	96%胶磷矿 + 2%活化剂 1 + 2%活化剂 2 处理 6 h 96% Collophanite + 2% activator 1 + 2% activator 2 processing 6 h	0.011	4.90 def

注( Note ): 同一列数据不同字母表示差异达 5%显著水平,下同 Different letters in the same column mean significant at 5% . The same below.

态释放量与植物对磷素的吸收动态变化有一定的相关性。表3可以看出,各处理的磷矿粉随浸提次数呈先上升后下降的趋势。与粗胶磷矿相比各微细处理胶磷矿在前四次浸提差异达显著水平,这既可以解决普通磷矿粉有效磷含量过低不能满足植物生长需要的缺点,同时又能避免普通磷肥磷释放太快,造成早期磷过剩,而后期磷元素偏低的现象。各个微

细处理的胶磷矿第一次到第二次浸提的磷含量呈上升趋势,第二次到第四次的磷含量都处于较高的水平且变化趋势不明显,随后呈下降趋势。各个微细处理的胶磷矿的累积磷总量显著高于粗胶磷矿的累积磷总量,T1、T2、T3、T4处理的6次累积磷总量分别是粗胶磷矿的1.90、1.86、1.64、1.69倍。

表3 磷矿粉的磷释放量动态变化(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>%)  
Table 3 Changes of releasing rate of the dynamic phosphorus of phosphate rock

磷肥		处理方案		浸提次数 Times of extraction					
Phosphoric fertilizer		Treatment scheme		1st	2nd	3rd	4th	5th	6th
粗胶磷矿 Thick collophanite	过 0.2 mm 筛	Passing through 0.2 mm		3.05 b	2.71 e	2.51 c	2.19 e	1.63 c	1.18 b
	T1	胶磷矿处理 6 h		4.75 a	6.56 b	5.85 a	4.75 a	2.16 b	1.09 b
	T2	98% 胶磷矿 + 2% 活化剂 1 处理 6 h		5.07 a	6.03 c	5.84 a	4.65 a	2.22 b	0.83 c
		98% Collophanite + 2% activator 1 processing 6 h							
	T3	98% 胶磷矿 + 2% 活化剂 2 处理 6 h		4.99 a	6.73 a	5.82 a	3.03 d	0.96 e	0.28 e
		98% Collophanite + 2% activator 2 processing 6 h							
	T4	96% 胶磷矿 + 2% 活化剂 1 + 2% 活化剂 2 处理 6 h		5.27 a	6.14 c	5.87 a	3.38 c	1.27 d	0.44 d
		96% Collophanite + 2% activator 1 + 2% activator 2 processing 6 h							

3 小结

1)在超细磷矿粉的活化过程中,加入无机或有机活化剂能显著提高研磨效率,中位径变化迅速,其中无机、有机活化剂混合加入效果最显著。

2)在制备超微细磷矿粉时,处理时间越长,颗粒越细,有效磷的含量呈增加趋势,胶磷矿加入有机、无机活化剂和无机、有机活化剂并用的处理2h样品的有效磷含量是粗胶磷矿的1.82、1.86、1.83倍。

3)连续浸提试验表明,与粗磷矿粉相比,超微细活化处理磷矿粉可明显提高磷矿粉磷含量,各微细处理的胶磷矿6次累积磷总量分别是粗胶磷矿的1.90、1.86、1.64、1.69倍。说明超微细活化磷矿粉有显著的后效。

参 考 文 献:

[1] 鲁如坤. 我国磷矿资源和磷肥生产消费[J]. 矿产资源和磷肥生产[J]. 土壤, 2004, 36(1):1-4.  
Lu R K. Phosphors resource of China and phosphate production and consumption [J]. P resources and P production of China[J]. Soils, 2004, 36(1):1-4.

[2] Lu Q M, Liao Z W. Comparative study on characteristics of P fixation by Mn, Fe and Al[J]. Pedosphere, 1997, 7:325-330.

[3] 杜建军, 郑超, 廖宗文, 等. 雷州半岛地区磷肥高效利用技术及其应用[J]. 生态环境, 2004, 13:373-375.

Du J J, Zheng C, Liao Z W *et al.* Technique of high efficient utiliza-

tion of phosphoric fertilizer and its application in Leizhou Peninsula [J]. Ecol. Environ., 2004, 13:373-375.

[4] 刘可星, 郑超, 廖宗文. 磷资源危机与磷的高效利用技术[J]. 化肥工业, 2006, 33(3):21-23.  
Liu K X, Zheng C, Liao Z W. Phosphate resource crisis and technology for high-efficiency utilization of phosphate[J]. J. Chem. Fert. Ind., 2006, 33(3):21-23.

[5] 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.  
Li Y J, Qiu H Z. Activation of highly surface-activated minerals to phosphate rock and its effects on the growth of corn seedlings[J]. J. Gansu Agric. Univ., 2005, 40(3):324-329.

[6] 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]. 中国土壤肥料, 2006(2):38-41.  
Feng Z B, Zhang F D, Liu X M *et al.* Effects of activated phosphorite powder on the nutrients utilization of maize[J]. Soil Fert. Sci. China, 2006(2):38-41.

[7] 池汝安, 肖春桥, 高洪, 等. 几种微生物溶解磷矿粉的动态研究[J]. 化工矿物与加工, 2005, 7:4-7.  
Chi R A, Xiao C Q, Gao H *et al.* Study on solubilization of rock phosphate by some microbes[J]. Ind. Miner. Proc., 2005, 7:4-7.

[8] 魏自民, 席北斗, 王世平, 等. 垃圾堆肥对难溶性磷转化及土壤磷素吸附特性影响[J]. 农业工程学报, 2006, 22(2):142-146.  
Wei Z M, Xi B D, Wang S P *et al.* Effects of municipal solid waste composting on solubilization of insoluble phosphate and soil phosphorus sorption characteristics[J]. Trans. CSAE, 2006, 22(2):142-146.

[9] 李庆远, 蒋柏藩, 鲁如坤. 中国磷矿的农业利用[M]. 南京:江苏科学技术出版社, 1992. 100-102.  
Li Q K, Jiang B F, Lu R K. Phosphate Rock for Agriculture Use in China[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1992: 100-102.