

# 钢铁渣制备硅肥过程中硅的活化技术评述\*

刘洋, 张春霞

(钢铁研究总院 先进钢铁流程与材料国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 硅是水稻生长的必需元素。钢铁渣是生产硅肥的良好原料, 利用钢铁渣生产硅肥是一种有前途的、可供选择的钢铁行业固体副产物处理途径。为提高硅肥使用效率, 在钢铁渣生产硅肥过程中需要对其中的硅进行活化提高有效硅含量。钢铁渣制备硅肥过程中有效硅的活化技术可分为三类: 机械活化、热化学活化和化学活化, 对这三类活化技术的优缺点进行了讨论。未来钢铁渣中有效硅的活化技术需要满足大批量、高效、多样化的生产需求。

**关键词:** 钢铁渣; 硅肥; 有效硅; 机械活化; 化学活化; 热化学活化

**中图分类号:** X757 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2019)01-0144-06

**DOI:** 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.01.026

## The Review of Activation Techniques of Silicon in Iron and Steel Slag Silicon Fertilizer Preparation Process

LIU Yang, ZHANG Chunxia

(State Key Laboratory of Advanced Steel Processing and Products, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Silicon is a necessary element for the growth of rice. Iron and steel slag is a good raw material for silicon fertilizer. It is a promising and alternative way of treating solid byproduct that producing silicon fertilizer from iron and steel slag. It still needs to increase its available silicon content to improve its efficiency in the activation process. The activation methods can be divided into three categories: mechanical activation, thermal chemical activation and chemical activation. The advantages and disadvantages of the three activation techniques were discussed. In the future, the activation technology of available silicon in iron and steel slag will need to meet the production needs of large capacity, high efficiency and diversification.

**Key words:** iron and steel slag; silicon fertilizer; available silicon; mechanical activation; chemical activation; thermal activation

水稻是我国重要的粮食作物<sup>[1]</sup>。硅是水稻生长的必需元素, 它有增强作物抗虫害、抗倒伏能力, 促进作物生长达到增产效果<sup>[2]</sup>。每公顷稻田每生产 5 000 kg 水稻, 将从土壤中带走 230 ~ 470 kg 有效硅, 土壤难以提供充足的有效硅<sup>[3,4]</sup>, 缺失部分的有效硅须由外界补给。目前我国农业中硅肥的使用严重不足, 如果缺硅稻田按 2 亿亩计算, 我国仅水稻每年所需的硅肥就存在 3 000 万 t 的缺口, 若加上其

他蔬菜、果树和草坪等园艺作物的硅肥需要量 2 000 万 t 左右, 我国每年硅肥缺口在 5 000 万 t 以上<sup>[5]</sup>。硅肥生产主要有两个发展方向: 一个是生产高纯度硅肥(硅酸钠和偏硅酸钠), 单位面积施用量小, 运输方便, 但缺点较多: 成本高、粮食综合增产效果差。另一种是利用工业渣作为原料生产硅肥料。这样可以综合利用炉渣, 降低生产成本, 保护环境, 改善土壤<sup>[6]</sup>。

\* 收稿日期: 2018-07-17

基金项目: 国家科技支撑计划课题《冶金废弃物综合利用技术及装备研究与示范》(2013BAB03B03)

作者简介: 刘洋(1985-), 女, 博士研究生, 主要从事冶金生产过程中固体废弃物回收利用研究。

## 1 有效硅的定义

土壤中的有效硅是指能被作物当季吸收利用的硅,它包括土壤溶液中单硅酸以及各种易于转化为单硅酸的成分,如多硅酸、交换态硅和胶体态硅的一部分等。能被作物直接吸收利用的这种单硅酸态硅在土壤中并不多<sup>[2]</sup>,因为单硅酸态硅是水溶性硅溶解于土壤溶液中的主要存在形式,但土壤中的非晶态硅比晶态硅少得多,水溶性硅则更少,再加上近年来农业的快速发展,更加快了作物对土壤中有效硅的吸收,所以仅靠土壤中现存的有效硅来提供作物所需的硅元素营养,已严重不能满足现代农业生产了。

## 2 钢铁渣制备硅肥的研究进展

钢铁渣用于农作物生产有很长的历史。1928年,美国宾夕法尼亚州的农业研究人员 J. W. White 指出钢铁渣具有农业应用价值<sup>[7]</sup>,此后,很多国家都将钢铁渣应用于农业生产过程中<sup>[8-13]</sup>。1955年,日本硅肥立法<sup>[14]</sup>,随后开始商品化硅肥生产。中国科学院林业土壤研究所的朱淇教授,从1958年开始了对炉渣农用的研究<sup>[15]</sup>。日本石灰调理剂<sup>[14]</sup>于1981年立法。20世纪八九十年代,随着缓释性肥料的兴起,日本利用高炉渣的枸溶特性,开始了大量应用高炉渣熔成缓释性硅钾肥的研究<sup>[16-18]</sup>,并对该种肥料进行立法,形成和完善了熔成钾肥和熔成磷肥等法规。2004年我国形成了《硅肥》标准<sup>[19]</sup>,见表1。

表1 钢铁渣制备硅肥研究进程

Table 1 Research process of silicon fertilizer prepared from iron and steel slag

年份	国家	用途	活化方法	文献
1928	美国	酸碱度土壤调理剂	机械活化	[7]
1930	德国	酸碱度土壤调理剂	机械活化	[8-13]
1955	日本	硅肥	机械活化	[14]
1958	中国	硅肥	机械活化	[15]
1980	日本	缓释性硅钾肥	热化学活化	[16-18]
2004	中国	硅肥	机械活化	[19]

虽然,我国在钢铁渣的农业应用方面起步较晚,但在研究钢铁渣的增产、抗病效果应用方面成果颇丰<sup>[20-22]</sup>,从中可见:钢铁渣作为肥料/土壤调理剂应用后,增产效果明显;土壤酸碱度调节作用显著;多种作物的抗病能力增强;植物对土壤中的一些有害

元素的吸收得到抑制。

## 3 钢铁渣中硅活化技术

钢铁渣是生产硅肥的理想原料,总硅含量较高,高炉渣中总硅含量31%~37%,炼钢渣(转炉渣)中总硅含量10%~15%,适合活化后生产硅肥。硅肥中有效硅含量提高,可以降低调理剂施用量及农民施用时的劳作强度。因此,钢铁渣制备硅肥时需要对硅元素进行活化。综合国内外钢铁渣生产硅肥的文献,总结出钢铁渣生产硅肥的过程中硅活化技术大致可以分为机械活化、热化学活化、化学活化三类。

### 3.1 机械活化

钢铁渣制备硅肥的最基本处理方式是机械活化,主要方式包括球磨、振动磨和研磨等。对钢铁渣进行研磨提高钢铁渣的细度,使矿物晶体的键能产生变化,晶格产生错位、缺陷和重结晶,表面形成易溶于水的非晶态结构;通过增大钢铁渣中矿物与水的接触面积,提高矿物与水的作用力,从而使水分子容易进入矿物内部加速水化反应,提高钢铁渣的活性<sup>[23,24]</sup>。通过机械活化提高钢铁渣的比表面积来促进有效元素的释放,活化成本一般较低,虽然能取得一定的效果,但本质上并没有达到对炉渣化学性质改变的效果。日本<sup>[25,26]</sup>、朝鲜<sup>[27]</sup>已经应用该活化方法生产硅肥,并大规模应用,我国宝钢<sup>[28]</sup>也进行了中试试验,但并未推广应用;广州钢铁企业集团有限公司<sup>[29]</sup>及YAMADA<sup>[30]</sup>在机械活化的过程中加入活化剂,将机械活化及化学活化结合在一起。

太田道雄于1953—1970年间对不同粒度、不同种类的炉渣做了大田试验,认为炉渣粒度细利于作物吸收<sup>[25]</sup>;Takahashi<sup>[26]</sup>研究结果表明,随着钢渣粒径的减小,钢渣中硅的植物有效性呈增加的趋势,钢铁渣的粒径减小有利于植物有效元素的释放。

朝鲜生产硅肥工艺为:将水淬渣加入10%的粉煤灰,用球磨机湿磨,粒度小于0.5 mm,经干燥后即得到硅肥<sup>[27]</sup>。国内利用钢铁渣为原料生产硅肥,其工艺基本都是采用自然风干炉渣—球磨—过筛—干燥工艺流程。鞍钢矿渣开发公司将水淬高炉渣沥水,自然风干,然后进入破碎机进行破碎和筛选除杂,再进入球磨机磨细,过筛,最后包装即得到商品

硅肥。宝钢把水淬高炉渣磨细,细度为 0.15 ~ 0.18 mm 后添入适量硅元素活化剂,搅拌混合后(或造粒)装袋即为硅肥<sup>[28]</sup>。

广州钢铁企业集团有限公司<sup>[29]</sup>公开了一种以炼铁水淬高炉渣为原料生产硅钙镁肥料的方法,具体步骤包括:(1)将水淬高炉渣干燥;(2)添加5% ~ 10%的生石灰,球磨;(3)粉末中添加5% ~ 10%的粘结剂及10% ~ 15%的水,在造粒机上造粒;(4)造粒后干燥。据称该方法能将有效硅含量从5%提高到30%。

Omae and Kawanishi<sup>[30]</sup>将90% ~ 50%的转炉渣与10% ~ 50%的钢铁渣混合研磨成粉,然后加入少量水溶木质素磺酸类物质作为粘结剂,造球即得渣肥,施用后最高使稻米增产18%。

### 3.2 热化学活化

热化学活化是在高温过程中加入其它物质使钢铁渣在高温下发生固相转变,伴有结构膨胀和成分挥发,使其结构转化为多微孔、多断键、多可溶物和内能更高的无定形态结构。使其结构中的硅活化成为可溶的无定形  $\text{SiO}_2$ <sup>[31]</sup>。此类方法目前研究的学者较多,但该方法随着选用的参数不同得到的有效硅的含量不稳定,在15% ~ 35%之间浮动,缓释肥的肥效起伏也较大。

武汉钢铁学院<sup>[32]</sup>将高炉液渣吹入空气、碳、萤石和Ca、Mg、P、K元素合剂,生成复合元素化肥。陈广言等<sup>[33]</sup>提到在生产的过程中将渣罐中的液态钢铁渣以0.1 ~ 0.5 t/min的流速倒入中间包,同时将碳酸盐通过管道连续输入中间包中,反应好的熔融硅肥在重力作用下,从中间包侧面的出口流出,在中间包的下部设有压缩空气及工业蒸汽将熔融硅肥吹往冷却室形成湿态颗粒硅肥,其通过自身的热量干燥成干态颗粒硅肥。日本专利<sup>[34]</sup>在高炉水渣中加入钾盐后,与家禽粪便的焚烧灰一同在高温下反应,通过家禽粪便中的磷酸成分中和或消弱钾盐或钢铁渣的碱性,进而获得中性或弱酸性的钾磷复合肥,通过该方法能获得pH稳定在5.9 ~ 6.8之间富钾硅肥。

新日铁<sup>[35,36]</sup>发明了一种利用在预处理熔融生铁过程中生产并且具有较高可溶性氧化硅含量的炉渣硅肥。将氧化钙加入并且将氧吹入熔融生铁中,同时调整碱度至3或更低,将熔融生铁脱硅和脱磷,

将所形成的炉渣收集起来,用于制造硅肥。这种硅肥具有不超过3的碱度,并且含有15% ~ 35%可溶性氧化硅。类似的方法,日本将风淬和水淬急冷处理后的高炉炉渣或铁水配加氧化钙,并吹氧搅拌后获得的渣进行细磨,达到一定粒度后,直接以商品硅肥的形式进入市场,制得的钢铁渣硅肥有效硅含量可达到20%<sup>[37-39]</sup>。日本NKK公司申请了一系列关于钢铁渣生产缓释性肥料的专利<sup>[40-42]</sup>。2005年宝钢将缓释性硅钾肥的生产技术进行了试验性研究<sup>[43]</sup>。

### 3.3 化学活化

钢铁渣中的化学键一般有两种:硅氧键和铝氧键,它们一般都以配位多面体的形式存在,如硅铝氧四面体  $\text{SiO}_4$  和  $\text{AlO}_4$ <sup>[44]</sup>。 $\text{SiO}_4$  中的Si-O在受到一些外界作用时会发生断键,生成正负两种离子,使渣中硅氧四面体  $\text{SiO}_4$  活化,加大硅的溶出量。主要外界作用为:采用酸、碱、盐溶液处理钢铁渣,即主要通过改变促进矿物风化的因素,如温度、压力、环境(酸碱度)、时间来加速炉渣的有效元素浸出,如表2中所述案例<sup>[45-53]</sup>。

邵建华<sup>[54]</sup>采用超细氧化铁生产中的副产稀硫酸作为原料,水解废弃蛋白生成氨基酸螯合液,再将其活化处理水淬渣(将酸性螯合液喷入水淬渣混合均匀后放置陈化),并与造纸废液中的木质素反应生成复盐。

此外,Higgins<sup>[55]</sup>用CaO,Tasong等<sup>[56]</sup>用石灰处理,Richard等和Sebastian等<sup>[57,58]</sup>用 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ 复合提取钢铁渣中的硅,Richard等<sup>[57]</sup>比较了醋酸铵、盐酸和水/阳离子交换树脂等对含硅的原料及土壤中硅提取的效果。该类方法能获得较好的活化效果,但工艺十分繁琐。

### 3.4 活化方法的优缺点

上述有效硅活化方法的分类及特点如表3所示。通过表3可知钢铁渣制备土壤调理剂过程中硅活化存在以下问题:

(1)在机械活化过程中,直接将水淬渣经研磨后作为硅肥,或与其他物质混合后研磨,都对冶金渣进行化学处理,大部分属于硅酸盐分子结构,渣中的主要成分未发生化学变化,虽提高了比表面积和加速其溶解,但仍是不易被植物吸收的状态。

(2)热化学活化虽加入的熔合剂对钢铁渣制备

的硅肥中的硅有活化作用,但活化后的效果因控制 参数范围浮动,肥效变化范围大。

表2 钢铁渣化学活化效果对比

Table 2 Comparison of chemical activation effects of iron and steel slag

活化介质	活化剂	初始粒度/mm	活化剂量(相对原料密度)	处理温度	处理时间	最终粒径/mm	辅助处理条件	效果	文献
酸	浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HCl	≤2	6% ~ 10%	-	≥12 h	-	酸处理后加碱中和	有效硅 14% ~ 21%	[45]
	浓度为 25% ~ 32% 的 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	≤0.2	60% ~ 80%	30 ~ 40 °C	1 ~ 2 d	-	40 ~ 80 °C 下干燥	提高产量、改善植株生长、改良果实外观、口味	[46]
	浓度为 85% 的 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	≤0.075	5% ~ 20%	-	30 min	≤0.5	活化剂用量 1.25 倍的水稀释, 100 °C 下干燥	有效硅含量最高由 2 mg/g 提高 23 mg/g	[47]
碱	有机碱(黑液、木质素磺酸钠等)	-	3% ~ 15% 及 9% ~ 15% 的水	微波: 600 ~ 900 W	研磨: 5 ~ 30 min 微波: 1 ~ 30 min	-	60 ~ 90 °C 下干燥 30 ~ 60 min	水溶性硅含量增幅显著	[48]
盐	硫酸铵盐类	0.060 ~ 0.160	3 倍 ~ 20 倍	200 ~ 500 °C	10 ~ 60 min	-	保温后,水中溶解,过滤;滤液调和成叶面肥	得到固体肥及叶面肥,肥效稳定、易于储存	[49 - 51]
		≤40	100%	100 ~ 300 °C	蒸气中: 1 ~ 4 d 大气中; 30 d	≤0.3		有效元素含量高,易于土中崩解,利于长期储存	[52]
水	水蒸气	-	1 倍 ~ 10 倍	-	4 ~ 10 h	≤2	蒸气压 6 ~ 15 kg/cm <sup>2</sup>	可溶性硅含量大于 30%	[53]

注: - 表示未提及。

表3 钢铁渣有效硅活化技术分类及特点对比

Table 3 Classification and comparison of available silicon activation techniques for iron and steel slag

技术	活化方法	活化介质	目的	优点	缺点
机械活化	研磨	—	增大钢铁渣的比表面积	工艺简单	活化效果不明显,有效成分随初始炉渣成分波动
	研磨 + 活化剂	碱性物质,石灰、生石灰、转炉渣等	增大钢铁渣的比表面积	工艺简单,pH 值提高,适合酸性土壤应用。	活化效果不明显,有效成分随初始炉渣成分波动
热化学活化	熔态调质	1. 含植物有益元素的物质; 2. 石灰、生石灰	1. 使植物有益元素枸溶,减少流失; 2. 调整炉渣矿物结构,调整有效硅含量	可以利用熔融炉渣的热量	有效成分因参数选择差异波动
化学活化	酸、碱、盐溶液或水蒸气处理	酸、碱、盐溶液或水蒸气	促进矿物风化,加速炉渣的有效元素浸出	整体活化效果较好	时间长、能耗高,大多数在烘干后,需要二次研磨

(3) 化学活化虽然效果显著,但是现有方法无论是浸提后分离使用,还是前处理后热闷陈化大多数经过多次研磨、长时间的放置或高温蒸养,消耗大量时间,且能耗高。

## 4 结论

利用钢铁渣生产硅肥,不仅可以改善土壤硅元

素肥力状况,提高水稻产量,还能解决钢铁渣堆放占地及对周围环境的污染问题,同时获得良好的经济效益和环境效益。因此,可以说利用钢铁渣生产硅肥是一种有前途的、可供选择的固体副产物处理途径;此外,还可以在工农业生产间形成资源利用链接。现大多数钢铁渣制备硅肥采用简单低成本的机械活化,但是仅仅应用机械活化不能满足未来大量、

高效、多样化的生产。因此钢铁渣中硅活化的技术发展方向如下:

(1)在机械活化过程中,加入活化剂对冶金渣进行机械活化与化学活化共同处理,提高活化效果。

(2)热化学活化寻求更精确的控制参数缩小活化后的效果浮动范围,避免肥效变化范围大。

(3)化学活化要避免多次研磨、长时间的放置或高温蒸养,缩短处理时间及能量消耗。

## 参考文献:

[1] 虞国平. 水稻在我国粮食安全中的战略地位分析[J]. 新西部(下半月), 2009(11), 22:31-33.

[2] 宁东峰. 钢渣硅钙肥高效利用与重金属风险性评估研究[D]. 北京:中国农业科学院, 2014.

[3] Fabrício A Rodrigues, Lawrence E Datnoff. Silicon and rice disease management[J]. Fitopatol bras, 2005, 30(5):457-469.

[4] Fabrício á. Rodrigues, Wayne M. Jurick, Lawrence E, et al. Silicon influences cytological and molecular events incompatible rice - magnaporthe grisea interactions [J]. Physiological and molecular plant pathology, 2005, 66(4):144-159.

[5] 马同生. 我国水稻土中硅素丰缺原因[J]. 土壤通报, 1997(4):169-171.

[6] Cai Delong. Boundless prospect of silicon fertilizers[J]. China chemical reporter, 2008, 15.

[7] J. S. H. Blast furnace slag as a fertilizer[J]. Journal of the franklin institute, 1928, 206(1):16-16.

[8] 高橋達人, 藪田和哉. 鉄鋼スラグ利材化技術[J]. NKK 技報, 2002, 178:43-48.

[9] 君和田健二, 平田照. アカクローバおよびイタライグラスの生長とリン含有率に及ぼす高炉滓中の硫化物の影響[J]. 日本土壤肥料学雑誌, 1991, 62:614-620.

[10] Abdelhak M. Ramadan N., Abdelkarim H. Uses of blast furnace slag as complex fertilizer[J]. J. chem. chem. eng, 2012, 6(9):853-859.

[11] Gary J Gascho. Silicon sources for agriculture[J]. Studies in plant science, 2001, 8(1):197-207.

[12] Crane F H. A comparison of some effects of blast furnace slag and of limestone on an acid soil[J]. Journal of the American society of agronomy, 1930(11):968-973.

[13] Geiseler J., Kuehn M. 钢铁渣肥料[C]//冶金渣处理与利用国际研讨会文集. 北京:中国金属学会, 1999.

[14] 農林水産省. 肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件[S]. 埼玉県さいたま市:独立行政法人農林水産消費安全技術センター, 平成, 2014-09-07.

[15] 朱淇, 陈恩鳳. 钢铁炉渣的性质及施用于不同土类中对农作物的作用[J]. 土壤学报, 1963, 11(1):70-83.

[16] Andou H., Honda A., Satou K. I. Apparatus for producing glassy blast furnace slag: JP55054026[P]. 1980-04-21.

[17] Y Tokunaga. Potassium silicate: A slow-release potassium

fertilizer[J]. Fertilizer research, 1991, 30(1):55-59.

[18] 八尾泰子, 松原健次, 高橋達人. 鉄鋼スラグから製造した緩効性カリ肥料の特性[J]. 日本土壤肥料学雑誌, 2001, 72(1):25-32.

[19] 农业部. 硅肥标准 NY/T 797—2004[S]. 北京:中国标准出版社, 2004-04-16.

[20] 何电源, 臧惠林, 张效朴. 炉渣作为硅肥在红壤性水稻土上的效应[J]. 土壤学报, 1980, 17(4):355-364.

[21] 臧惠林. 硅肥对水稻的增产效应和硅肥资源的研究[J]. 化肥工业, 1989, (4):12-14.

[22] 杨丹, 刘鸣达, 姜峰, 等. 酸性和中性水田土壤施用硅肥的效应研究 I. 对土壤 pH、Eh 及硅动态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(4):757-763.

[23] 王强. 钢渣活性激发的研究进展[J]. 商品混凝土, 2010(5):26-28.

[24] 许远辉, 陆文雄, 王秀娟, 等. 钢渣活性激发的研究现状与发展[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2004, 10(1):91-95.

[25] 太田道雄, 長沼孝文. 珪酸塩類の肥料学的価値(第40報): 鉍滓の粒度が水稻の収量に及ぼす影響について(其の2)[R]. 日本土壤肥料学会関東支部会講演要旨, 1955.

[26] Takahashi K. Effects of slags on the growth and the silicon uptake by rice plants and the available silicates in paddy soils [J]. Bulletin of the shikoku agricultural experiment station, 1981, 38: 75.

[27] Segawa Hiroshi, Akizuki Katsufumi. Process for producing potassium silicate fertilizer and apparatus for practicing said process: US4313753A[P]. 1982-02-02.

[28] 汤章其. 利用高炉渣开发硅肥[J]. 中国资源综合利用, 2001, 13(2):17-18.

[29] 李绍康, 郑煜基, 乐国彪, 等. 一种以炼铁高炉水淬渣为原料生产硅钙镁肥料的方法: CN102391021A[P]. 2012-03-28.

[30] Yamada Koji, Nishimura Kenichi. Production of slag fertilizer: JP07277868[P]. 1995-10-24.

[31] 李光辉, 姜涛, 范晓慧, 等. 伊利石中硅的热化学活化与脱除[J]金属矿山, 2004(7), 18-21, 24.

[32] 彭期华. 用喷粉方法处理熔渣生产高价值炉渣制品: CN85101592[P]. 1987-01-10.

[33] 陈广言, 丁陈来, 邱艳生, 等. 一种复合型颗粒缓释硅肥的生产方法: CN101260012[P]. 2008-09-10.

[34] Urano Teruo, Sato Yuya. New potassium phosphate compound fertilizer and its production method: JP2008105898[P]. 2008-05-08.

[35] 岩崎正树, 吹上和德, 松本周. 硅肥及其制造方法: CN1364749A[P]. 2002-8-21.

[36] Iwasaki Masaki, Fukiage kazunori, Matsumoto Shu. Siliceous fertilizer and method for manufacturing silicic acid fertilizer: JP2001261471[P]. 2001-09-26.

[37] Iwasaki Masaki, Fukiage kazunori, Matsumoto Hiroshi. Silicic fertilizer and production method thereof: US2002007656[P]. 2002-01-24.

- [38] Anon. Raw material for silicate phosphate fertilizer and method for production thereof; WO03037824[P]. 2003-05-08.
- [39] Anon. Raw material for silicate fertilizer and method for production thereof; WO03037825[P]. 2003-05-08.
- [40] Takahashi Tstuto, Kato makoto, Matsubara Kenji, et al. Slow-release potassium fertilizer; JP11060359[P]. 1999-03-02.
- [41] Kawashima takeshi, Watanabe Keiji. Production of slowly available potash fertilizer; JP2000226283[P]. 2000-08-15.
- [42] Kawashima takeshi, Watanabe Keiji, Isoo Norio, et al. Production of citric soluble potash fertilizer; JP2000226284[P]. 2000-08-15.
- [43] 任玉森,张宏伟,顾德仁,等. 钢渣在农业领域的应用研究(一)[J]. 宝钢技术,2005(3):61-63.
- [44] 范立瑛,王志. 高岭土对脱硫石膏-钢渣复合材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报,2010,29(4):784-788.
- [45] 邵建华. 综合利用废弃资源联产超细氧化铁和中微量元素复合肥;CN1386709[P]. 2002-12-25.
- [46] 王岐山,马同生,黄胜海,等. 多效硅肥及生产工艺;CN1112536[P]. 1995-11-29.
- [47] 李荣田. 一种复混肥及其制备方法;CN1229070A[P]. 1999-09-22.
- [48] Taniguchi hidemi, Maekawa Takaharu, Inazu asamu. High silica fertilizer; JP2000264768[P]. 2000-09-26.
- [49] 薛向欣,张悦,杨合,等. 用含钛高炉渣制备固态钛钙硫镁铁氮硅复合肥料的方法;CN101125772[P]. 2008-02-20.
- [50] 东北大学. 用水淬含钛高炉渣制备固态钙镁铁钛硫氮硅复
- 合肥的方法;CN200810011305.7[P]. 2008-05-08.
- [51] 廖宗文,刘辉,毛小云,等. 一种富硅矿物硅肥的理化综合促释制备方法;CN102757274A[P]. 2012-10-31.
- [52] 薛向欣,张悦,杨合,等. 用含钛高炉渣制钾氮硫镁铁硅钛面肥和钙硫硅肥的方法;CN101429068A[P]. 2009-05-13.
- [53] Hirano takahiro, Yaegashi Kiso, Sawada Tsutomu, et al. Method of producing iron-and-steel slag fertilizer; JP2008247665[P]. 2008-10-16.
- [54] Tano Shigeo, Fukudo hajime. Calcium silicate fertilizer composition; JP01226785[P]. 1989-09-11.
- [55] Higgins D. Soil stabilisation with ground granulated blastfurnace slag[J]. UK cementitious slag makers association, 2005, 27(5):801-809.
- [56] Tasong WA, Wild S, Tilley RJD. Mechanisms by which ground granulated blastfurnace slag prevents sulphate attack of lime-stabilised kaolinite[J]. Cement and concrete research, 1999, 29(7):975-982.
- [57] Haynes J R, Belyaeva ON, Kingston G. Evaluation of industrial wastes as sources of fertilizer silicon using chemical extractions and plant uptake[J]. J. plant nutr. soil sci. 2013, 176(2):238-248.
- [58] Sebastian Dennis, Rodrigues Hugh, Kinsey Charles, et al. A 5-day method for determination of soluble silicon concentrations in nonliquid fertilizer materials using a sodium carbonate-ammonium nitrate extractant followed by visible spectroscopy with heteropoly blue analysis: single-laboratory validation[J]. Journal of aoac international, 2013, 96(2):251-259.

引用格式:刘洋,张春霞. 钢铁渣制备硅肥过程中硅的活化技术评述[J]. 矿产保护与利用,2019,39(1):144-149.

LIU Yang, ZHANG Chunxia. The review of activation techniques of silicon in iron and steel slag silicon fertilizer preparation process [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):144-149.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)

(上接第143页)

- [33] JIANG Kaiqi, GUO Zhaohui, XIAO Xiyuan, et al. Effect of moderately thermophilic bacteria on metal extraction and electrochemical characteristics for zinc smelting slag in bioleaching system[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2012, 22(12):3120-3125.
- [34] 蒋凯琦. 锌冶炼渣的生物浸出特性及残渣无害化研究[D]. 长沙:中南大学,2012.
- [35] 陈龙,高利坤,董方,等. 高含碳锌窑渣中Cu和Ag的综合回收[J]. 武汉工程大学学报,2016,38(4):329-332,342.
- [36] 陈国兰. 锌窑渣磁选铁精矿脱砷硫与提银新工艺[D]. 昆明:昆明理工大学,2014.
- [37] 王立丽,李正要,林蜀勇,等. 某锌挥发窑渣银回收试验[J]. 现代矿业,2015,31(2):54-57.
- [38] 牛皓,彭金辉,魏昶,等. 微波场中不同配碳量锌窑渣吸波特性的研究[J]. 四川大学学报(工程科学版),2007,39(6):96-101.
- [39] 李永祥,牛皓,黄孟阳,等. 基于BP网络锌窑渣、水解渣共同熔炼预测系统的研究[J]. 四川冶金,2010,32(6):28-34,42.
- [40] 杨建军,李永祥,任锐,等. 锌窑渣受热行为特性研究[J]. 有色金属工程,2011,1(5):45-47.

引用格式:李硕,邵延海,何浩,等. 锌窑渣中有价金属综合回收研究现状及展望[J]. 矿产保护与利用,2019,39(1):138-143,149.

LI Shuo, SHAO Yanhai, HE Hao, et al. Current status and prospects of comprehensive recovery of valuable metals in zinc kiln slag [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):138-143, 149.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)