

# 几种活化剂对石英砂中硅的促释效果研究

刘辉, 王俊, 李华顺, 廖宗文

(华南农业大学资源环境学院 新肥料资源研究中心, 广东 广州 510642)

**摘要:**研究了不同的活化剂和温度条件对石英砂中硅的促释效果。结果表明,选用的四种活化剂在不同的温度烘干条件下均对石英砂的活化有明显的作用。第一组活化剂中WZ的效果较好,且在35℃时优于60℃时的活化效果,石英砂中水溶性硅提高135.49%;第二组活化剂QN的效果最高,远大于第一组活化剂。促释技术为石英砂等含硅量高的矿渣研制硅肥提供了一条新的途径。

**关键词:**活化剂; 促释; 石英砂; 硅; 水溶性

**中图分类号:**TD985 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)02-0050-04

自然界中,硅的分布极广,仅次于氧,在地壳中含量占第二位,主要以二氧化硅和硅酸盐形式存在。在土壤中硅以非常稳定的状态存在,溶解度很低,植物难以吸收<sup>[1]</sup>。自1926年美国学者Sommer提出硅对水稻生长有益后,逐步引起了各国学者的重视,德国和美国先后利用熔渣研制成硅肥施用,东南亚等产稻国已把硅肥列为继氮磷钾之后的第四大元素肥料<sup>[2]</sup>。日本1955年以“肥料法”的形式正式批准将硅肥作为一种新型肥料使用。目前国内国际上主要有两种方法生产硅肥<sup>[3]</sup>,一种是以高炉渣为原料利用各种技术来生产成品硅肥,其有效硅的含量约在15%~20%左右;另一种方法是将硅肥原料(如石英砂等)、助熔剂、添加剂按一定比例混合,在高温下熔融,破坏晶格,充分反应后,冷却,磨细制成硅肥的有效硅含量最高可达50%<sup>[4]</sup>。近年来,低品位磷矿粉和难溶性钾矿及尾矿的综合利用日益被重视,韩效钊等用研究表面阴离子和阳离子活性剂对钾长石提钾过程的影响,结果表明混合表面活性剂比单一表面活性剂更有利于提高钾溶出率<sup>[5]</sup>,王传虎等利用石英尾泥制备废渣陶粒<sup>[6]</sup>,均取得重要进展。

本研究探索了无需高温煅烧的低碳技术来处理石英砂原料,制成新型促释活化硅肥。促释是基于活化态有效性而提出的新技术,其特点是通过难

溶矿物活化而促进养分释放,使之与作物吸收实现动态供求平衡<sup>[7]</sup>。在利用促释技术处理磷矿和镁矿成功的基础上<sup>[8-9]</sup>,探索不同的理化促释手段对石英砂的促释,为开拓石英砂制作硅肥新技术提供科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

石英砂(100目,辽宁锦州),活化剂:WZ、JMY、YY和QN,均为华南农业大学新肥研究中心研制。

### 1.2 研究方法

石英砂分别加入一定量的上述活化剂,再加水混合均匀研磨,分别于35℃和60℃烘干,对QN活化温度进行优化,分别在100℃、200℃和300℃烘干,待用。处理方式见表1。

### 1.3 活化石英砂水溶性硅的动态测定

称取0.5g样品,放入100ml离心管中,准确加入蒸馏水50mL,拧紧瓶塞,摇匀,在振荡机(速率为150~180r/min)上振荡15min,然后用离心机(转速为5000r/min)离心10min,,小心取出上清液,即得滤液I;剩下样品留在离心管中,再次加入蒸馏水50mL浸提,摇匀,在振荡机上振荡15min,然后用离心机离心10min,转速为5000r/min,小心取出上清液,即得滤液II;用同样的方法处理得第三次滤液

收稿日期:2011-08-17; 改回日期:2011-09-27

基金项目:科技部“十二五”复合(混)肥农艺配方与生态工艺技术研究(2011BAD11B05);科技部农业成果转化资金项目促释型磷肥的产业化与应用研究(2009GB2E000278)

作者简介:刘辉(1985-),女,硕士研究生,主要从事固体废物农用资源化研究。

表1 不同活化剂及不同温度对石英砂的处理  
Table 1 Treatment of different activators and temperature on quartz

处理号	活化剂	活化剂用量/%	烘干温度/℃
CK0	石英砂	—	—
T1	WZ	5	35
T2	MY	6	35
T3	YY	6	35
T4	WZ	5	60
T5	MY	6	60
T6	YY	6	60
T7	QN	5	35
T8	QN	10	35
T9	QN	1.2	60
T10	QN	5	60
T11	QN	5	100
T12	QN	5	200
T13	QN	5	300

Ⅲ。取浸提液 x mL 加入 50mL 比色管中,依次加入 0.6mol/L 的硫酸溶液 5mL,5% 钼酸铵溶液 5mL,摇匀后静置 15min 后,再分别加入 5% 草酸溶液 5mL,5% 硫酸亚铁铵(现用现配)溶液 5mL,加水定容后摇匀,显色 15min 后于分光光度计比色<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与分析

根据活化效果分两组:普通组和高效组。

### 2.1 普通组活化剂对石英砂水溶性硅释放的影响

从图 1 中可以看出,经过活化的石英砂的水溶性硅的含量均有所增加,其三次浸提总量较石英砂分别增加 135.49%、84.16%、101.09%、117.59%、27.84%、33.98%。在 35℃ 条件下,三次浸提量的差别不大;在 60℃ 条件下,三次浸提结果呈现递增的趋势。表明活化处理能促进石英砂中水溶性硅的释放。连续浸提硅素的释放量可反映促释硅肥养分动态释放的特点,更有利于评价其肥效。

### 2.2 高效组活化剂(QN)对石英砂水溶性硅释放的影响

图 2 表明,不同的烘干温度及不同的活化剂用量对石英砂的促释效果均有明显的影响,水溶性硅的含量都有明显提高,其中效果最好的是 5% 200℃ 烘干处理,三次浸提总量达到了 11929.42mg/kg,是石英砂的 376 倍;其次为 5% 300℃ 烘干处理,是石英砂的 292 倍;再次是 5% 100℃ 烘干处理和 5%

60℃ 烘干处理,分别是石英砂的 230 和 51 倍。可见,活化处理可大幅度提高石英砂的水溶性硅的含量。

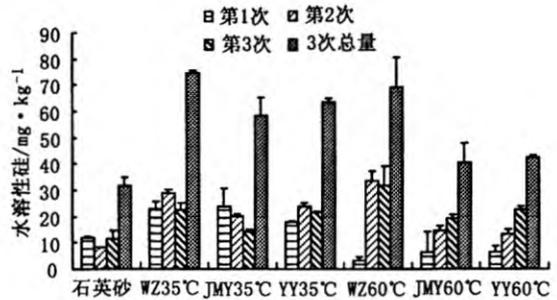


图 1 普通组活化剂对石英砂活化的影响

Fig. 1 Influence of ordinary activators on quartz activation

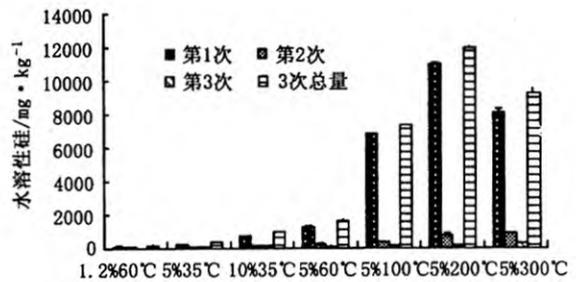


图 2 高效组活化剂及温度对石英砂活化的影响

Fig. 2 Influence of high - efficiency activators on quartz activation

## 3 讨论

### 3.1 不同活化剂对石英砂促释效果影响

试验表明,所选用的四种活化剂对石英砂中水溶性硅的释放均有促进作用,但不同的活化剂的活化效果不同,普通组活化剂中 WZ 的活化效果最好, QN 活化剂的效果远大于其他活化剂,水溶性的增加幅度从几倍到几百倍不等,且 10% QN 的比 5% QN 的活化效果好,加入 5% 的优于加入 1.2% 的,即活化效果随着活化剂的用量的增加而增加,但活化剂与石英砂的配比应该有一个最佳比例,在最优比例下其水溶性硅的含量能达到最大。在今后的研究中经过对活化条件的优化,完全可以使水溶性硅的含量再有所增加。

### 3.2 不同温度对石英砂促释效果影响

从以上试验结果可以看出,温度高低对不同活

活化剂影响的方向和程度不一样。对于普通组的活化剂,温度越高其活化效果越差,这与活化剂的性质相关,这类活化剂在高温条件下不稳定,其活化作用也会相应的减弱;而对于活化剂 QN,  $200^{\circ}\text{C} > 300^{\circ}\text{C} > 100^{\circ}\text{C} > 60^{\circ}\text{C} > 35^{\circ}\text{C}$ , 都在 5% QN 的条件下,  $60^{\circ}\text{C}$  是  $35^{\circ}\text{C}$  的 3.5 倍,  $100^{\circ}\text{C}$  是  $60^{\circ}\text{C}$  的 4.5 倍,  $200^{\circ}\text{C}$  是  $100^{\circ}\text{C}$  的 1.63 倍,  $300^{\circ}\text{C}$  小于  $200^{\circ}\text{C}$ , 说明并不是温度越高越好,温度的作用一定要与活化剂的种类综合考虑。

### 3.3 不同活化剂添加量对石英砂促释效果影响

对于活化剂 QN, 均在  $35^{\circ}\text{C}$  的条件下, 活化剂增加一倍, 水溶性硅的含量增加 1.7 倍; 均在  $60^{\circ}\text{C}$  的条件下, 5% QN 的是 1.2% QN 的 9 倍, 说明在温度高的条件下, 增加活化剂的用量更能增加活化效果。这就进一步说明了活化剂的用量和烘干温度对石英砂的活化是一个综合因素, 只有综合考虑才能找到最优的活化条件, 活化效果才能达到最大。活化剂 QN 在温度  $200^{\circ}\text{C}$  时水溶性硅含量达到最大, 活化剂用量 10% 的效果大于 5% 的, 但从成本和效果上综合考虑 5% 的添加量较好。

### 3.4 活化硅肥的前景

很多尾矿渣都是富含硅的, 主要成分是石英(主要是  $\text{SiO}_2$ ), 只要其重金属含量不超标, 都可考虑作为活化硅肥的原料, 如钼矿渣含硅量高达 90%, 如能开发, 将为尾矿综合利用及矿山环保开辟一条资源化新途径, 这样矿渣就不必筑坝堆放, 从而消除溃坝毁田伤人的风险。现有已满填的尾矿坝也可以重新利用, 逐步降低乃至消除其风险。目前用石英砂制作硅肥仅以水玻璃为原料, 水玻璃制造需把石英岩和纯碱磨细拌匀后在熔炉内于  $1300 \sim 1400^{\circ}\text{C}$  温度下熔化<sup>[4]</sup>, 能耗高, 且施入土壤后易淋失, 肥效短。本研究以石英砂为原料制作硅肥仅在  $200^{\circ}\text{C}$  条件下就可以达到  $11929.42\text{mg}/\text{kg}$ , 效果很明显; 而且今后可通过余热进行加温处理以提高活化效果, 余热一般可达  $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ , 利用余热提高活化效果尚有很大潜力; 如今煤价逐渐飙升, 利用余热就可以大大降低生产成本; 且利用原料广泛的石英砂、富硅尾矿渣等, 既可以降低原料成本也可以降低运输成本。

我国存在大面积的缺硅土壤, 农业生产需要硅肥, 据初步调查表明, 我国缺硅耕地占全国耕地面积

的 50% 左右<sup>[10]</sup>, 若在全国推广, 按每  $667\text{m}^2$  施用硅肥 50kg 计, 年需硅肥 3000 ~ 5000 万 t。据不完全统计, 我国硅肥年生产能力在 100 万 t 以上, 且主要还是集中在个别省份。距离我国每年需求 3000 ~ 5000 万 t 的硅肥市场来说, 硅肥生产还存在巨大的缺口和发展空间。促释磷肥的水溶性磷的增长仅有数倍, 其肥效与过磷酸钙相当或者更优<sup>[7]</sup>, 现促释硅肥可以高达 376 倍, 显示了良好的有效性, 本研究在促释磷矿粉取得成功的基础上<sup>[8,12]</sup>, 基于活化态概念这一新的研发思路, 提出了一条与现有技术不同的新途径, 即在较低温度的条件下对石英砂进行活化, 制作促释型硅肥, 突破了硅肥制作中的高温条件, 为开拓石英砂等制作硅肥新技术提供了重要依据, 有广阔的开发前景。

### 参考文献:

- [1] 蔡德龙. 中国硅营养研究与硅肥应用[M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2000. 4.
- [2] 胡霭堂. 植物营养学(下册)[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2003. 151.
- [3] 刘永涛. 硅肥的应用及开发前景[J]. 河南科技, 1997(11): 6-7.
- [4] 马同生. 硅肥的研制与应用[J]. 化肥工业, 1991(6): 24-26.
- [5] 韩效钊, 胡波, 等. 表面活性剂与钾长石提钾过程的相容性研究[J]. 矿产综合利用, 2005(6): 3-7.
- [6] 王传虎, 葛金龙, 等. 利用石英砂尾泥等工业废渣制备陶粒的研究[J]. 上海环境科学, 2009, 29(5): 200-203.
- [7] 孙克君, 赵冰, 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.
- [8] 熊金涛, 毛小云, 等. 不同温度下促释材料活化磷矿粉效果的研究[J]. 腐植酸, 2009(1): 29-33.
- [9] 张俊涛, 赵冰, 等. 促释型轻烧氧化镁的养分释放特性及其对番茄生长的影响[J]. 中国农业科学, 2008, 41(11): 3905-3912.
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京, 中国农业科技出版社, 2000.
- [11] 冯元琦. 硅肥应成为我国农业发展中的新肥种[J]. 化肥工业, 2000, 27(4): 9.
- [12] 代明, 谭天水, 等. 活化磷肥在水稻上的肥效研究[J]. 磷肥与复肥, 2010, 25(5): 83-84.

(下转 60 页)

的机会较大,既然矿物组成有一定的差异,就会造成其选别性质的差异。

另外,进入二段尾矿的钛铁矿是因为与钛磁铁矿连生,加之既然能进入粗精矿那么脉石与钛磁铁矿的可磨性质就差别不大,矿物解离主要是破碎解离而很少脱离解离,一二段尾矿的钛铁矿含量几本相当,但钛磁铁矿的含量却相差较大,这是因为在二段尾矿中钛磁铁矿都是与贫连生体的形式与钛铁矿连生,这部分钛磁铁矿虽然体积含量很小,但可能占据了二段钛铁矿很大的表面积,这就会造成这部分钛磁铁矿很难与钛铁矿分离。因此这不仅造成一二段尾矿磁性方面的差异还造成表面性质的差异,这对目前采用的两段强磁浮选流程将产生很大的影响。

总之,一二段尾矿的性质差别主要体现在细度与浓度的差别、矿物组成的差别、目的矿物连生关系的差别;由于二段尾矿浓度很低,将之与一段尾矿混合后在选钛作业中需要进行浓缩,增加了浓缩的难度;一二段尾矿分别选钛将解决矿物的选钛料必须浓缩的问题;一二段分开选钛将降低在选钛斜板的部分不必要的分级作业;一二段尾矿分别选钛能够

实现不同性质选钛原料的不同选矿工艺,提高选矿效率。

## 6 结 语

1. 攀西地区一二段尾矿性质确实较大的差异,主要表现在细度、矿物组成、目的矿物连生关系方面的差别。

2. 细度的差异导致二段尾矿单体解离度较高,可不磨矿直接进行强磁浮选。

3. 矿物组成方面的差异导致了一二段尾矿强磁选结果的差异。

4. 目的矿物连生关系的差异导致了二段尾矿铁钛分离难易的差异,还带来强磁精矿浮选性质的差异。

总之,通过一二段尾矿性质的差异分析及强磁浮选选别效果的差别来看,在目前选钛流程普遍采用阶磨阶选工艺流程的前提下,建议对其进行分别选钛。

### 参考文献:

[1] 张建廷,密地选矿厂阶磨阶选流程产物工艺矿物学研究报告[D].攀枝花:攀钢集团矿业公司设计研究院,2009.

## Improvement Research on Titanium Concentration Technology for Panxi Vanadium-titanium Magnetite

XIAO Liang-chu

(Panzhuhua Iron and Steel Group Mining Co., Ltd., Design and Research Institute, Panzhuhua, Sichuan, China)

**Abstract:** The technological flowsheet of stage-grinding and stage-concentration was adopted for Panxi Vanadium-titanium magnetite. The one and two stage tailings from iron ore dressing was regarded as materials for titanium concentration, whose properties were analyzed. Through high-intensity magnetic separation, the differences of size distribution, mineral composition and intergrown relation as well as the difference of mineral processing properties were confirmed. Therefore, it was suggested that different ways should be adopted for the one and two stage tailings.

**Key words:** Vanadium-titanium magnetite; High-intensity; Flotation; Technological improvement

(上接 52 页)

## Promoted-Release Effect of Different Activators on Silicon in Quartz

LIU Hui, WANG Jun, Li Hua-shun, LIAO Zong-wen

(The College of Natural Resource and Environment of South China of Agriculture University, Resource Research Center of New Fertilizer, Guangzhou, Guangdong, China)

**Abstract:** The promoted-release effect of different activators on silicon in quartz sand on the condition of different temperature was studied in this paper. The result showed that these four activators could obviously activate the silicon in quartz sand at different temperatures. Among the activators in group one WZ was relatively good. Moreover, the activation effect at 35°C was better than that at 60°C. The water-soluble was increased 135.49%. Among the activators in group two QN was the best, which is far better than group one. The promoted-release technology provides a new way for making silicon fertilize from quartz sand.

**Key words:** Activator; Promoted-release; Quartz sand; Silicon; Water-soluble