

## 水淬高炉渣制备硅肥的研究

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:** 硅元素被视为第四大植物营养元素。有效硅对水稻的具有重要意义, 其影响水稻的生长发育、光合作用和蒸腾作用、病害防御、金属离子毒害作用等。高炉水淬渣是良好的硅肥原料, 需要经过活化后可以作为硅肥使用。本文介绍了通过熔态调质对高炉渣中有效硅进行活化的原理及方法, 并且通过 SEM-EDS、XRD 等手段检测分析了活化后物质的矿物结构与有效硅含量的关系。获得了有效硅含量大于 20%, 即满足硅肥标准的物质。为高炉渣作为硅肥原料使用提供参考方法。

**关键词:** 高炉渣; 活化; 有效硅; 矿物结构

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.05.025

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 05-0116-05

土壤中的有效硅是指能被作物当季吸收利用的硅, 它还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, 它们在土壤溶液中存在一种动态平衡转换模式。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>[1]</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相对比晶态硅少得多, 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。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。

## 1 硅对水稻的作用

### (1) 硅影响水稻的生长发育

Epstein<sup>[2]</sup>提出硅是水稻生长的大量必需元素。

硅元素能够促进水稻的生长发育, 对穗长、花序数、小花数、千粒重都有重要的影响<sup>[3]</sup>。硅元素还能促进水稻的根系生长, 增加根的数量, 提高根系的活力, 硅元素充足的植株长势健壮, 叶片厚实, 稻穗轴直径大<sup>[4]</sup>。

### (2) 硅影响水稻光合作用和蒸腾作用

缺硅是植物凋萎的主要原因之一, 植物细胞中硅含量充足能够使细胞壁增厚, 显著降低表皮细胞的通透性, 能够有效调节植物气孔的开闭, 并且使植物的凋萎速度减缓<sup>[5]</sup>。

### (3) 硅影响水稻病害防御

硅能够有效预防水稻稻瘟病、纹枯病、胡麻叶斑病、白叶枯病等。Onodera<sup>[6]</sup>、Inokari and Kubota<sup>[7]</sup>和 Volk 等<sup>[8]</sup>提出植株叶片中含硅量与水稻稻瘟病的病害程度成负相关关系。Rodrigues 等<sup>[9]</sup>、Datnoff et al.<sup>[10]</sup>研究发现在缺硅土壤中施用硅肥比不施硅肥的纹枯病发病率降低; 研究报道<sup>[11-12]</sup>指出施用硅肥可以有效降低水稻胡麻叶斑病的发病率; 薛高峰等<sup>[13]</sup>研究表明施硅可以提高水稻对白叶枯病的防御能力。

### (4) 硅影响抵抗水稻金属离子毒害作用

Liang 等<sup>[14]</sup>研究认为硅酸盐释放引起土壤 pH

收稿日期: 2018-07-01

作者简介: 刘洋 (1985-), 女, 博士, 主要研究方向为冶金环保。

值升高，从而降低了土壤中 Cd 的生物有效性和可移动性。李萍<sup>[15]</sup>研究表明锰胁迫下施硅后影响到植物体内的初生代谢和次生代谢等过程。Gu 等<sup>[16]</sup>研究表明，在高锌浓度下加硅处理能够显著提高幼苗的生物量，并且降低植株根系和地上部锌的浓度。

## 2 活化原理

市场上售卖的硅肥主要成分为硅灰石 (CaSiO<sub>3</sub>)，硅酸二钙 (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)<sup>[17-18]</sup>，硅肥主要成分为钙硅石 (CaSiO<sub>3</sub>)，硅酸二钙 (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)，它们的硅酸盐结构更易于转化成有效硅。水淬高炉渣的主要矿物相因急冷远程呈现类硅酸二钙结构，当有外力或外界化学反应介入易于使 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> 游离，与 OH<sup>-</sup> 结合形成原硅酸 (有效硅)。但水淬高炉渣近程呈现长石结构<sup>[19]</sup>，该结构与石英结构同属架状结构较难反应生成有效硅 (available silicon 简写 A-Si)。利用高炉渣熔渣热，加入调质剂与其反应，对其进行调质，使其结构发生转变使其成为易于解离的结构。

在长石结构中有硅氧四面体，同时存在铝氧四面体。铝氧四面体在长石结构构成中与硅氧四面体起到同等作用。同时，有未成键游离在四面体结构周围及结构间隙的钠离子、氯离子，他们可以被钙离子和镁离子替换，形成不同的长石结构。高炉渣的成分中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量在 10%~17% 之间，MgO 含量也在 5%~9% 之间，因此 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 在结构构成方面起到的类质置换作用是不能被忽略的。

在冶金中，一般应用二元碱度 (R<sub>2</sub>=W (CaO)/W(SiO<sub>2</sub>)) 来调节高温熔渣状态，将其作为控制参数<sup>[20]</sup>，如上所述，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 的作用不能忽视，因此 R<sub>2</sub> 不够准确。四元碱度 (R<sub>4</sub>= [W(CaO)+W(MgO)]/[W(SiO<sub>2</sub>)+ W(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]) 与模数 (n)[分子式为 Na<sub>2</sub>O·nSiO<sub>2</sub> 中的系数 n 称为水玻璃模数，是水玻璃中的氧化硅和碱金属氧化物的分子比 (或摩尔比)]，基于矿物相中同质替代及炉渣矿物相组成，用物质量比值较用质量比值更科学。同时，对于

有效硅是要浸出的硅的量，也就是说考察的是硅酸盐的可溶解性，水玻璃模数的大小与其溶解的难易程度相关，水玻璃模数是水玻璃的重要参数，一般在 1.5~3.5 之间。水玻璃模数越大，固体水玻璃越难溶于水，n 为 1 时常温水即能溶解，n 加大时需热水才能溶解，n 大于 3 时需 4 个大气压以上的蒸汽才能溶解。水玻璃模数越大，氧化硅含量越多，水玻璃粘度增大，易于分解硬化，粘结力增大。因此，借用模数作为调控参数。为区别水玻璃模数，此处用 N 表示该参数，试验中模数<sup>[21]</sup>的计算式为：

$$\text{模数 } N = (\sum \text{SiO}_2 / \sum \text{Na}_2\text{O}) * 62 / 60 \quad (1)$$

$$\text{其中: } \sum \text{SiO}_2 = \text{SiO}_2 + (60 \times 1.5 / 102) \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\sum \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 62 / 94 \text{K}_2\text{O} + 62 / 56 \text{CaO} + 62 / 40 \text{MgO} + 3 \times 62 / 160 \text{Fe}_2\text{O}_3$$

## 3 活化试验

### 3.1 试验原料及设备

#### 3.1.1 试验原料

水淬高炉渣 (磨至 0.15 mm)、粉煤灰、氧化钙，原料的化学成分见表 1。

表 1 原料化学成分 /%

Table 1 Chemical composition e of raw materials

成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	TFe
高炉水淬渣	11.99	43.03	0.62	5.35	35.92	0.69
粉煤灰	32.40	1.67	1.01	0.46	57.19	2.53
氧化钙	-	100.00	-	-	-	-

#### 3.1.2 试验设备

(1) 粉碎机: GJ- II 型密封式化验制样粉碎机，功率为 1.1 kW，转速为 900 r/min，出料粒度为 0.125~0.074 mm。

(2) 电子秤: 试验用电子秤是 OPAST. MP200-1 电子称，精确度为 0.001 g。

(3) 快速升温井式炉: 试验用高温炉为洛阳神佳窑业有限公司生产的二硅化钼电阻炉，最高工作温度可以达到 1700℃。

### 3.2 试验步骤

(1) 按照 N 值不同将原料配好试验物料，配料表见表 2，不同 N 值下的化学成分表表 3，放置于坩埚内。

(2) 快速升温并式炉升温到设定温度（高炉出渣温度 1450℃），将装物料的坩埚放入炉内。

(3) 在设定温度下保温等长时间，此处取 1h。

(4) 保温结束后将坩埚迅速取出，将生成的样品快速取出并进行水淬。

表 2 不同 N 值下的配料

Table 2 List of ingredients at different N values

N	水淬高炉渣 /g	CaO /g	粉煤灰 /g
0.50	73.7878	26.2122	0
0.60	82.597	17.4028	0
0.70	90.2976	9.70239	0
1.00	90.4847	0	9.5153
1.20	80.2487	0	19.7513

表 3 不同 N 值下的化学成分

Table 3 Chemical composition table at different N values

N	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	TFe
0.50	8.85	57.96	0.46	3.95	26.50	0.51
0.60	9.90	52.94	0.51	4.42	29.67	0.57
0.70	10.83	48.56	0.56	4.83	32.44	0.62
1.00	13.93	39.09	0.66	4.88	37.94	0.87
1.20	16.02	34.86	0.70	4.38	40.12	1.05

### 3.3 试验现象及结果

各 N 值下，制得的试验样品状态见表 4。

表 4 不同 N 值样品状态

Table 4 Sample states with different N values

N 值	粘度	颜色	形态
0.5	很大，不易倒出	灰白色	不规则，多孔，大块
0.6	大，缓慢滴出	青绿色	球形
0.7	较大，快速滴出	棕色	较大球形，部分有空心
1.0	小，线状流出	黑褐色	细长线及大块
1.2	很小，快速线状流出	褐色，玻璃光泽	短粗线及细碎块

当 N=0.5 时，样品为多孔的灰白色团块；当 N=0.6 时，样品呈现青绿色的球形；之后，随着 N 值增加样品颜色加深。同时，随着 N 值增大熔融态的样品粘度越小，N=0.5 时倒出较困难，倒出时呈大液滴状；N=1.2 时熔融态样品粘度很小，能够快速线状流出。

## 4 结果分析

### 4.1 活化后有效硅含量变化

活化后的试验结果见图 1，图 1 中圆点为原料有效硅含量，原料的 N 值为 0.84。当 N < 0.84 时调入的调质剂为氧化钙，有效硅含量随调入量减

少而增加；当 N > 0.84 时有效硅的含量随粉煤灰的加入量增加呈现先增加后减少的趋势。当 N=1 时有效硅含量达到最大值 21.19%。此时，样品中有效硅含量满足硅肥的标准 [22]，见表 5，直接粉磨后可以作为硅肥应用。

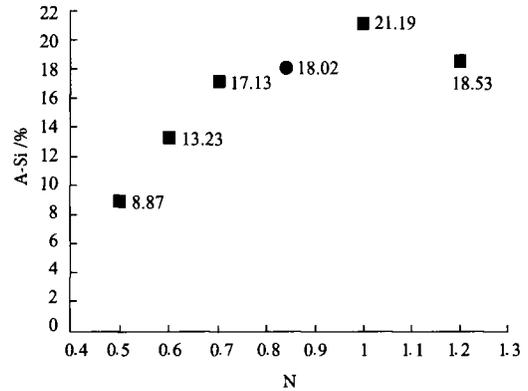


图 1 N 值与有效硅含量关系

Fig. 1 Relationship between N values and available silicon content

表 5 硅肥标准 (NY/T 797-2004)

Table 5 silicon fertilizer standard (NY/T 797-2004)

项目	合格品指标
有效硅 (以 SiO <sub>2</sub> 计) 含量 /%	≥ 20.0
水分含量 /%	≤ 3.0
细度 (通过 250 μm 标准筛) /%	≥ 80

### 4.2 活化后矿物结构与有效硅含量的关系

由图 2 水淬高炉渣原料的 XRD 图可以看出，水淬渣中玻璃相主要是 Ca<sub>2</sub>Mg(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、Mg<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>18</sub>、Ca<sub>0.5</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)。由 N=1 时活化后样品的 XRD (图 3) 可以看出活化后的主要物质转化为 CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、SiO<sub>2</sub>、(Mg,Fe,Al,Ti)(Ca,Fe,Na,Mg)(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>。

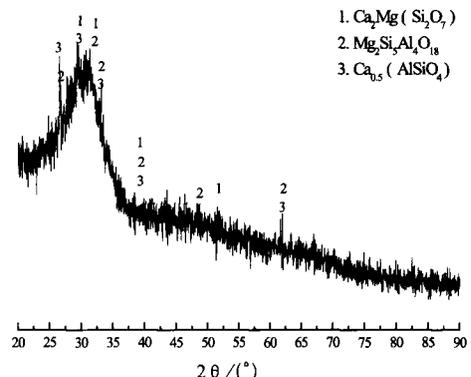


图 2 水淬高炉渣原料的 XRD

Fig. 2 XRD diagram of blast furnace slag raw materials

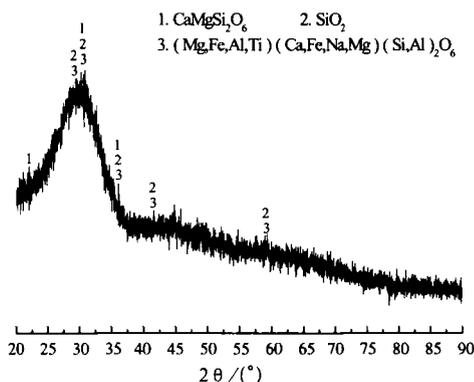


图3 N=1时活化后样品的XRD

Fig.3 XRD diagram of activated samples at N=1.

从扫描电镜图 (SEM) 中可见当 N=1 时生成的物质矿相统一, 成分分布均匀, 呈现细密紧致状。而其他参数下生成的物质均有明显分相析出现象出现。同时生成物符合短柱状, 或呈硕大且易于劈开的块状的形貌特征<sup>[23]</sup>。矿物结构从初始长石的架状硅酸盐向斜辉石单链状硅酸盐结构<sup>[24]</sup> (常见硅肥有效成分  $\text{CaSiO}_3$  (钙硅石) 的硅酸盐矿物结构) 转变, 提高矿物的整体可解离性能。

表6 活化后 N=1 时 EDS 成分

Table 6 The EDS composition at N=1 after activation.

化合物	质量分数 /%	摩尔分数 /%
MgO	05.06	07.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.29	10.57
SiO <sub>2</sub>	26.96	27.99
CaO	45.65	50.77

当 N=1 时, 经 EDS 检测分析得到, 调质后生成的矿物符合  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6$  斜辉石的化学式。

利用高炉渣熔渣热, 加入调质剂与其反应, 对其调质, 使其结构转变为易于反应的类钙硅石 (单链状) 结构或硅酸二钙 (岛状) 结构。试验中 N=1 时, 经调质后的物质呈类钙硅石 (单链状) 结构, 因此有效硅含量相对提高。矿物结构从初始长石的架状硅酸盐向斜辉石单链状硅酸盐结构 (常见硅肥有效成分  $\text{CaSiO}_3$  (钙硅石) 的硅酸盐矿物结构) 转变, 提高矿物的整体可解离性能。

## 5 结论

有效硅对水稻的具有重要意义, 其影响水稻的生长发育、光合作用和蒸腾作用、病害防御、金属离子毒害作用等。高炉水淬渣是良好的硅肥原料, 经过活化后直接研磨能够直接作为硅肥使用, 结论如下:

(1)高炉渣的成分中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量在 10% ~ 17% 之间,  $\text{MgO}$  含量也在 5% ~ 9% 之间, 因此其在结构构成方面起到的类质置换作用是不能忽略的;

(2)通过 SEM-EDS、XRD 等手段检测分析了活化后物质的矿物结构从初始长石的架状硅酸盐向斜辉石单链状硅酸盐结构转变, 提高矿物的整体可解离性能;

(3)活化后获得的硅肥有效硅含量为 21.19%, 大于 20%, 即满足硅肥标准, 研磨后可以直接作为硅肥施用。

## 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Epstein E. The anomaly of silicon in plant biology [J]. Proc Natl Acad Sci, 1994, 91: 11-17.
- [3] 丁亨虎, 刘章军, 杨利, 等. 施硅对水稻生长发育及产量结构的影响 [J]. 湖北农业科学, 2015(14):3356-3360.
- [4] 高尔明, 赵全志. 水稻施用硅肥增产的生理效应研究 [J]. 耕作于栽培, 1998,(5):1-8.
- [5] Ma J F, Takahashi E. Soil, Fertilizer, and Plant Silicon Research in Japan [M]. Amsterdam, Elsevier, 2002.
- [6] Onodera I. Chemical studies on rice blast [J]. Sci Agric Soc, 1917, 180: 606-617.
- [7] Inokari G, Kubota T. On the effect of soil dressing and silica application to peatland paddy fields [J]. J Sap Soc gric Sci, 1930, 98: 484-485.
- [8] Volk R J, Kahn R P, Weintraub R L. Silicon content of the rice plant as a factor in influencing its resistance to infection by the rice blast fungus, *Piricularia oryzae* [J]. Phytochemist, 1958,

48: 121-178.

[9] Rodrigues F Á, Korndörfer G H, Seebold K W, et al. Effect of silicon and host resistance on sheath blight development in rice [J]. *Plant Dis*, 2001, 85: 827-832.

[10] Datnoff L E, Snyder G H, Korndörfer G H. Silicon in agriculture [M]. Elsevier, Amsterdam, 2001, pp197-201.

[11] Takahashi Y. Nutritional studies on development of Helminthosporium leaf spot. Proceedings, Symposium on rice diseases and their control by growing resistant varieties and other measures [A]. Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council [C]. Kyoto, Japan, 1967, 157-170.

[12] Datnoff L E, Snyder G H, Raid R N, et al. Effect of calcium silicate on blast and brown spot intensities and yields of rice [J]. *Plant Dis*, 1991, 75: 729-732.

[13] 薛高峰, 宋阿琳, 孙万春, 等. 硅对水稻叶片抗氧化酶活性的影响及其与白叶枯病抗性的关系 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2010(16):591-597.

[14] Liang Y C, Wong J W C, Wei L. Silicon mediated enhancement of cadmium tolerance in maize (*Zea mays* L.) grown in cadmium contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 475-483.

[15] 李萍. 硅提高水稻抗锰毒害的生理和分子机制 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2012.

[16] Gu H H, Zhan S S, Wang S Z, et al. Silicon-mediated amelioration of zinc toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings [J]. *Plant Soil*, 2012, 350: 193-204.

[17] 傅云荣, 陈石添. 含硅化合物作肥料的研究 [J]. *湖北化工*, 1993 (4):52-54.

[18] 马同生. 硅肥的研制和应用 [J]. *化肥工业*, 1991, 18(6): 24-26.

[19] 罗纳德·路易斯·勃尼威兹, 宝石圣典: 矿物与岩石权威图鉴 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2010.234-238.

[20] NKK corporation. Raw material for silicate phosphate fertilizer and method for production thereof [P]. PCT:WO03/037824 A1, 08.05.2003.

[21] 端木合顺. 富钾岩石植物营养组分活化机理与应用研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2007.

[22] 中华人民共和国农业. 硅肥 [S]. 2004-04-16.

[23] 张大同. 扫描电镜与能谱仪分析技术 [D]. 广州: 华南理工大学出版社, 2009.84-89.

[24] 赵珊茸. 结晶学与矿物学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.346-357.

## Study on Preparation of Silicon Fertilizer from Water -quenched Blast Furnace Slag

Liu Yang, Zhang Chunxia

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

**Abstract:** Silicon is considered as the fourth most nutritious element of plants. Effective silicon is great importance to rice, which affects the growth and development, photosynthesis, transpiration, disease prevention and metal ion poisoning of rice. Water-quenched blast furnace slag is a good raw material for silicon fertilizer, which can be used as silicon fertilizer after activation. That the activated principles and methods of available silicon in blast furnace slag by molten adjusted were introduced in this paper, and the relationship between the available silicon contents and the mineral structure after activation were analyzed using SEM - EDS and XRD. The available silicon content can be more than 20%, that is, it can meet the standard of silicon fertilizer. It provides a reference method for using blast furnace slag as silicon fertilizer raw material.

**Keywords:** Blast furnace slag; Activated; Available silicon; Mineral structure