

## 热法制备含磷钾中微量元素肥料的实验研究

张亚丽<sup>1</sup>, 侯翠红<sup>1</sup>, 籍婷婷<sup>2</sup>, 谷守玉<sup>1</sup>, 王好斌<sup>1</sup>, 刘兵兵<sup>1</sup>

(1. 郑州大学化工学院, 国家钙镁磷复合肥技术研究推广中心, 河南 郑州 450001; 2. 中国农业大学 资源与环境学院, 北京 100094)

**摘要:**我国大部分土壤缺乏中微量元素,影响作物健康生长和农产品品质。热法制备肥料具有可利用中低品位磷矿,磷、钙、镁、硅等植物有益元素经高温活化养分有效性高的优点,但其工艺存在热能消耗较大的问题。本文研究 $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ (mol)对体系熔融特性温度的影响,通过正交优选确定熔点为 $1273^\circ\text{C}$ 的配方PF-1。在此基础上,研究硼、锰、钾、铁元素对 $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$ 体系熔点的影响,得到各营养元素的合适添加量为硼3%~5%,锰2%~4%,钾4%~8%,铁2%~5%。结合制肥需求,以磷矿、白云石、钾长石和硼镁矿等矿物原料配成矿物配方PF-2,熔点降为 $1045^\circ\text{C}$ ,降低了 $228^\circ\text{C}$ ,在增加肥料产品营养元素多样性的同时,达到了节能降耗的目的。考察热法制备肥料工艺中各养分转化率的变化规律,研究表明,延长焙烧时间可显著提高钾和铁元素的转化率;提高焙烧温度可促进各营养元素的有效转化;在熔融水淬条件下各元素转化率普遍较焙烧法高,尤其是磷。

**关键词:**中微量元素;  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$  四元体系; 熔点; 养分转化率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.02.032

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 02-0185-07

作物施肥中,中微量元素缺乏及不平衡现象普遍存在,已成为当前限制我国农产品质量和产量提高的重要因素<sup>[1-2]</sup>,因此,研究制备配比合理的中微量元素肥料迫在眉睫。目前,我国中微量元素肥料产品主要为水溶性盐类<sup>[3]</sup>,成本较高,且存在元素拮抗问题。我国的磷矿资源大部分为难以直接利用的中低品位磷矿,而每浮选出1t含30% $\text{P}_2\text{O}_5$ 的高品位磷矿,又至少造成4t尾矿的堆积,对环境造成了很大影响<sup>[4-6]</sup>。热法制备肥料可以直接利用这些低品位磷矿,将磷矿与含镁、硅的矿石熔剂在高温下熔融,熔融体水淬急冷,形成玻璃态的硅氧四面体网络结构,将各种元素以离子状态阻隔,使其无法发生结晶或者拮抗作用<sup>[7-8]</sup>,进入土壤后可被植物根系分泌的弱酸溶解吸收,提高了养分利用率。热法肥料目

前主要指熔融钙镁磷肥<sup>[9]</sup>,产品含有植物所需的枸溶性多元素养分(P、Mg、Si、K、Fe、Mn等),可作为缓释肥料施用,且制备工艺过程相对简单,几乎零排放,符合绿色肥料的发展方向。

热法肥料制备的核心在于高温熔融,电耗占总能耗的80%左右。由于氟磷酸钙晶格能大,结构稳定,导致熔化温度高,通常操作温度需要大于 $1400^\circ\text{C}$ ,这消耗大量的能量。因此,寻找合适助熔剂降低体系熔点对热法工艺节能降耗意义重大。本文对含磷钾的中微量元素肥料的热法制备工艺进行了研究,旨在通过调节各中微量元素配比,降低 $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$ 多元体系的熔点,从而在增加肥料产品营养元素多样性的同时,达到节能降耗的目的,为利用矿石资源制备中微量元素肥料或土壤调理剂产品等提供参考。

收稿日期: 2020-01-13; 改回日期: 2020-03-01

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2018YFC1900200)(2016YFD0200401); 河南省高校科技创新团队(19IRTSTHN028)

作者简介: 张亚丽(1994-),女,硕士研究生,从事中微量元素肥料的研究。

通讯作者: 侯翠红(1970-),女,教授,博导,主要从事中低品位磷矿利用及磷复肥研究, E-mail: hch92@zzu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

主要矿物原料：磷矿石、白云石、钾长石、

硼镁矿，其来源及成分分析结果见表 1。

表 1 矿石原料主要成分含量 /%

Table 1 List of main components of raw materials

|        | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO   | MgO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 灼烧失量  | 总计    |
|--------|-------------------------------|-------|-------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|
| 湖北恩施磷矿 | 32.74                         | 42.5  | 1.53  | 12.00            | 2.02                           | -                             | -                | 1.57                           | 4.84  | 97.2  |
| XB 白云石 | -                             | 29.01 | 17.7  | -                | 1.16                           | -                             | -                | -                              | 46.59 | 94.46 |
| 登封钾长石  | 0.74                          | 0.204 | 0.076 | 76.82            | 4.57                           | -                             | 9.34             | -                              | 6.17  | 97.92 |
| 辽宁硼镁矿  | -                             | 4.43  | 59.69 | -                | -                              | 15.96                         | -                | -                              | 12.44 | 92.52 |

化学试剂（分析纯）：硼酐、氧化锌、四氧化三铁、二氧化锰、无水碳酸钾。

主要仪器：HR-8 型微机灰熔点测定仪（鹤壁市天冠仪器仪表有限公司），GWL-1600℃ 型高温工业电炉（洛阳市国炬实验电炉制造），STA 449 F3 Jupiter 型同步热分析仪（德国耐驰公司）。

### 1.2 熔融水淬实验方法

该工艺参照肥料制备的玻璃结构理论<sup>[8]</sup>：将粉碎后的矿石，以及化学试剂根据特定配方进行称量，在混合器中充分混匀后转移至石墨坩埚中，于高温工业电炉中进行熔融实验。在设定温度下熔融 30 min 后将坩埚取出，将熔融状态的物料迅速倒入水淬装置中。冷却后取出，烘干至恒重，将玻璃态半成品进行粉碎后得到热法活化产品——中微量元素肥料，对其进行化学分析。其工艺流程见图 1。

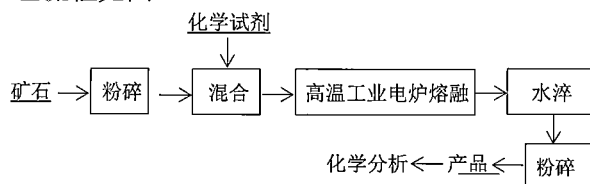


图 1 熔融水淬工艺流程

Fig. 1 Flow Chart of Melt-water Quenching Process

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol)=4.5 条件下 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>

#### 四元体系熔点分布

表 2 实际磷矿成分及其钙磷比

Table 2 Actual phosphorus composition and its calcium-phosphorus ratio

| 矿物名称    | CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /mol | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /% | CaO/% | MgO/% | SiO <sub>2</sub> /% | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /% | 烧失量 /% |
|---------|----------------------------------------|----------------------------------|-------|-------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------|
| 青海某磷矿   | 11.33                                  | 3.44                             | 15.40 | 14.57 | 39.50               | -                                 | 6.70                              | -      |
| 贵州磷矿尾矿  | 10.52                                  | 8.52                             | 35.41 | 15.10 | 3.37                | 0.41                              | 3.05                              | 32.52  |
| 四川某磷矿   | 7.31                                   | 15.62                            | 45.1  | 1.75  | 27.93               | 2.74                              | 2.59                              | -      |
| 湖北大峪口磷矿 | 4.34                                   | 16.70                            | 28.62 | 2.25  | 33.40               | 2.36                              | 1.62                              | 8.72   |
| 云南某磷矿   | 5.85                                   | 17.5                             | 40.44 | 3.1   | 24.44               | 2.1                               | 2.7                               | 9.52   |
| 云南磷矿    | 8.14                                   | 21.16                            | 68.04 | 6.68  | -                   | 0.56                              | 0.20                              | -      |

以 CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol)=4.5 为基本条件，通过随机取点的方式利用 HR-8 型微机灰熔点仪测熔融特性的方法（参考 GB/T 219-2008 煤灰熔融性的测定方法）考察在不同的 SiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 配比下体系熔点（即流动温度 FT）的变化，为方便表示，将 CaO+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作为一个组分，作出 CaO+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> 三元熔点图。图上三个顶点分别代表配方中相对组分的质量分数。

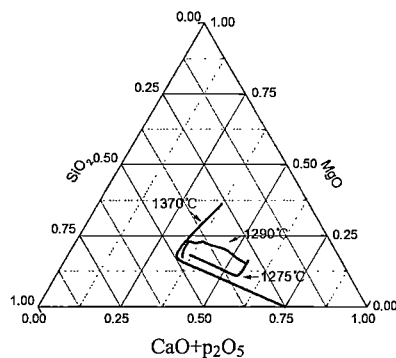


图 2 CaO+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> 三元系熔点

Fig. 2 Triple melting point of CaO+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>

由图 2 可知，在 CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol)=4.5 时，可得到一个约为 1280℃ 左右的低熔点区，其配料范围为：SiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=1.62 ~ 3.75，MgO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=0.6 ~ 1.75。

### 2.2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 四元体系配方条件的优选

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在实际生产中主要由磷矿提供，钙磷比 CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol) 的确定尤为重要，实际磷矿钙磷比见表 2。

考虑到我国目前大部分磷矿品位普遍较低，采用浮选法难度高消耗大，若通过热法对中低品位磷矿加以利用，可以有效缓解我国磷矿的消耗速度。因此，应尽量选择钙磷比较高的磷矿为原料，将配方中的钙磷比  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  研究范围暂定为 4.5 ~ 6.5。

同时，参考 2.1 实验部分得到的低熔点区，设定因素  $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$  的水平取值为 1.6、2.0、2.4， $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$  为 0.8、1.2、1.6。在此基础上对磷钙镁硅四元体系的配比进行三因素三水平正交实验，实验结果见表 4。

表 3 正交实验因素水平

Table 3 Level of orthogonal test factors

| 水平                                  | 1   | 2   | 3   |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|
| $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$   | 5.5 | 6.0 | 6.5 |
| $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$   | 0.8 | 1.2 | 1.6 |
| $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ | 1.6 | 2.0 | 2.4 |

表 4 正交实验结果

Table 4 Results of orthogonal test

| 序号    | $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ | 熔点   |
|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|------|
| 1     | 5.5                               | 0.8                               | 1.6                                 | 1291 |
| 2     | 5.5                               | 1.2                               | 2.0                                 | 1284 |
| 3     | 5.5                               | 1.6                               | 2.4                                 | 1305 |
| 4     | 6.0                               | 0.8                               | 2.0                                 | 1288 |
| 5     | 6.0                               | 1.2                               | 2.4                                 | 1290 |
| 6     | 6.0                               | 1.6                               | 1.6                                 | 1288 |
| 7     | 6.5                               | 0.8                               | 2.4                                 | 1278 |
| 8     | 6.5                               | 1.2                               | 1.6                                 | 1280 |
| 9     | 6.5                               | 1.6                               | 2.0                                 | 1275 |
| $k_1$ | 1293.33                           | 1285.67                           | 1286.33                             |      |
| $k_2$ | 1288.67                           | 1284.67                           | 1282.33                             | 以熔点为 |
| $k_3$ | 1277.67                           | 1289.33                           | 1291                                | 参考指标 |
| R     | 15.66                             | 4.66                              | 8.67                                |      |

注：k 值指的是每个因素取值所得到的配方的熔点的平均值，用 R 来表示 k 的极差，可以得到不同因素对于配方熔点影响的大小。

由表 4 可知，因素对配方熔点显著性影响大小为： $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 > \text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5 > \text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 。

由直观分析得出较好的组合条件为： $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=6.5$ ， $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=1.2$ ， $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5=2.0$ 。实验验证可得，该配方 PF-1 特征温度为  $\text{DT}=1173^\circ\text{C}$ ， $\text{HT}=1227^\circ\text{C}$ ， $\text{FT}=1273^\circ\text{C}$ 。

表 5 配方 PF-1 组成 /%

Table 5 Formulation PF-1 composition

| $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{SiO}_2$ |
|------------------------|--------------|--------------|----------------|
| 9.34                   | 60.75        | 11.21        | 18.69          |

## 2.3 多种营养元素添加对 $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$ 四元体系特征温度的影响

### 2.3.1 硼对四元体系特征温度的影响

硼，在玻璃陶瓷合金等热法材料制备过程中有良好的助熔作用，同时可对玻璃体系具有一定的改性作用<sup>[11-14]</sup>，硼砂是最为常见的助熔剂。因此，硼在多元体系中，既可作为中微量元素添加，也能起到助熔的作用。改变体系中硼的相对含量，可得到实验结果见图 3。

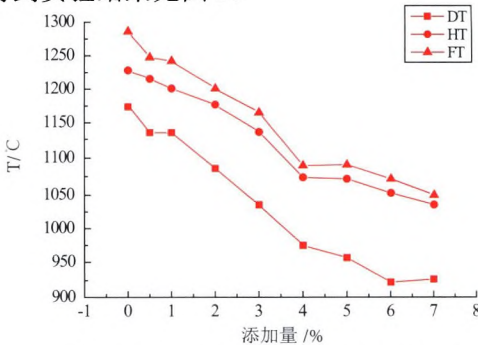


图 3 硼添加量对体系特征温度的影响

Fig. 3 Effect of boron addition on system characteristic temperature

随着硼含量的增加，体系特征温度呈明显下降趋势，流动温度 FT 从空白的  $1287^\circ\text{C}$  降低到添加量为 7% 时的  $1049^\circ\text{C}$ ，相对降低了  $250^\circ\text{C}$ ；在小于 4% 时，平均硼含量增加 1% 体系特征温度降低约  $50^\circ\text{C}$ ；添加量大于 4% 以后，体系特征温度下降趋势减缓。对比 DT、HT、FT 三组不同数据可以发现：硼添加量小于 4% 时，体系变形、烧结、熔流过程发生间隔较稳定；大于 4% 后，DT、HT 两种状态间隔变大。从生产过程方面考虑，硼添加量为 4% 以内时，体系选择流动温度 FT(即熔点)为工作温度更为高效节能；添加量为 4% ~ 7% 时，选择变形温度 DT 为工作温度更为高效节能。

### 2.3.2 锰对四元体系特征温度的影响

锰为作物所需的微量元素，添加量不宜过多，应结合锰的助熔效果及中微量元素肥料标准确定添加范围，实验结果见图 4。

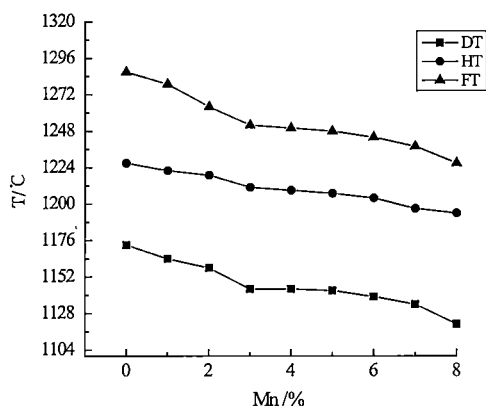


图4 锰添加量对体系特征温度的影响

Fig. 4 Effect of manganese addition on system characteristic temperature

锰对体系特征温度的影响较为明显,随着锰含量的增加,体系特征温度发生了较为明显的下降,锰添加量为8%时较未添加时将特征温度降低了60℃;在小于3%时,平均锰含量增加1%体系特征温度降低约10℃;添加量大于3%以后,流动温度FT下降趋势减缓。对比DT、HT、FT三组不同数据可以发现:锰添加量增加,体系中DT、HT两种状态间隔变大,HT、FT差距逐渐缩小。由于锰添加过量可能对环境形成污染,因此可以考虑将锰的添加量稳定在2%~5%。

### 2.3.3 钾对四元体系特征温度的影响

在熔融体系中,钾长石具有一定的助熔效果<sup>[15]</sup>。同时,钾元素作为植物所需的大量元素,可适当提高其加入量。通过改变钾元素的添加量,可得到实验结果见图5。

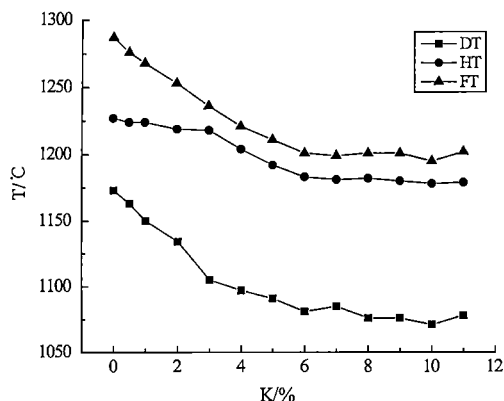


图5 钾添加量对体系特征温度的影响

Fig. 5 Effect of potassium addition on system characteristic temperature

钾对体系特征温度的影响较明显,添加量小于6%时,添加量每增加1%体系流动温度FT降低约10℃,钾添加量为6%时较未添加时将特征温度降低了80℃;添加量大于6%后,体系特征温度几乎不再变化。对比体系特征温度DT、HT、FT三组不同数据可以发现:钾添加量大于6%后,DT、HT两种状态间隔变大。因此,钾的添加范围应保持在6%左右,更为节能高效。

### 3.3.4 铁对四元体系特征温度的影响

铁作为作物所需的微量元素,应结合铁的助熔效果及中微量元素肥料标准确定添加量,结果见图6。

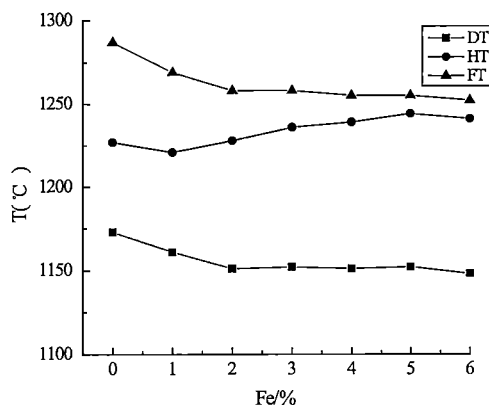


图6 铁添加量对体系特征温度的影响

Fig. 6 Effect of iron addition on system characteristic temperature

铁的添加对于体系特征温度的降低具有促进作用,但效果并不明显。Fe添加量大于2%时,HT与FT间隔逐渐缩小,说明体系软化温度与流动温度相差不大,对于工业生产有利。因此,铁的添加量可以适当提高,取值范围在2%~5%皆可。

## 2.4 矿石配方

结合实验3.2 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>四元配方的优选与实验3.3中硼、锰、钾、铁元素的添加条件,利用磷矿石、白云石、钾长石、硼镁矿四种矿物及少量的化学试剂可得到配方PF-2,其组成见表6。

表6 配方PF-2组成/%

Table 6 Formulation PF-2 composition/%

| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO   | MgO   | SiO <sub>2</sub> | B    | Mn   | K <sub>2</sub> O | Fe   | Zn   |
|-------------------------------|-------|-------|------------------|------|------|------------------|------|------|
| 9.40                          | 24.18 | 10.74 | 22.83            | 2.69 | 2.68 | 3.24             | 3.36 | 4.03 |

该实验配方的特征温度测定结果为:

DT=993℃, HT=1020℃, FT=1045℃。

2.5 热法制备中微量元素肥料的工艺研究

依据配方的特征温度进行焙烧和熔融水淬实验,制备热法肥料并进行营养元素的转化率分析,实际生产中焙烧工艺的操作温度大约为变形温度

DT,熔融肥料的操作温度应控制在约流动温度FT+150℃<sup>[16]</sup>。具体热法制备工艺条件及处理后的产品各组分转化率见表7。

表7 不同样品经热法制备后转化率η/%  
Table 7 Conversion rate of different samples after preparation by thermal method

| 编号   | 热法制备条件          | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO   | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnO   |
|------|-----------------|-------------------------------|------------------|-------|-------|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|-------|
| HH-1 | 900℃焙烧1h        | 14.25                         | 37.84            | 37.51 | 29.32 | 31.97                         | 54.31            | 58.30            | 63.06                          | 35.61 |
| HH-2 | 900℃焙烧2h        | 16.20                         | 41.57            | 42.94 | 48.44 | 49.90                         | 56.44            | 87.58            | 88.52                          | 49.33 |
| HH-3 | 930℃焙烧1h        | 16.16                         | 33.77            | 40.35 | 35.70 | 37.52                         | 58.65            | 74.24            | 63.29                          | 35.33 |
| HH-4 | 950℃焙烧1h        | 17.00                         | 34.76            | 43.68 | 34.77 | 39.96                         | 61.18            | 78.21            | 73.02                          | 33.33 |
| HH-5 | 1020℃焙烧1h       | 17.48                         | 39.04            | 46.28 | 36.99 | 46.23                         | 61.63            | 85.67            | 85.75                          | 60.50 |
| HH-6 | 1200℃ 30 min 水淬 | 54.40                         | 46.63            | 57.93 | 58.28 | 49.90                         | 60.29            | 95.24            | 84.26                          | 64.50 |

其中,产品中某一元素的转化率为<sup>[17]</sup>: $\eta=C/T\times 100\%$ 。C为产品中某元素的有效含量,T为全含量。

(1) 对比HH-1与HH-2可得,焙烧时间的延长可适当提高各元素的转化率,其中镁、硼、钾、铁等元素的效果更为明显。尤其是钾和铁两种元素,在焙烧时间为2h时,可达到88%左右的转化率;同时,对比HH-1、3、4、5可发现,焙烧条件下,温度的提高对养分转化率的提高也有较明显的促进作用,钾、铁元素的转化率在1020℃时可达到85%以上。因此,当中微量元素肥料目标为得到高效的钾、铁元素含量时,可以考虑将操作温度保持在变形温度DT左右,并适当延长焙烧时间,从而可以大幅降低配方热法制备过程所需能耗,并得到高效的含钾铁肥料。

(2) 对比HH-5、6可发现,肥料配方PF-2经过熔融水淬后各元素转化率普遍较焙烧法有所提升。制备方法的不同以及操作温度的大幅提高,对磷的转化率有明显影响。在多种矿质成分存在情况下,配方中的磷经过1200℃熔融30min,水淬后转化率可达54.40%。

(3) 锌的转化率在软化温度HT及流动温度FT条件下处理时可达60%以上,在变形温度DT处理1h时有效性不高,但900℃下焙烧2h可达49%。当重点为设计锌肥制备工艺时,可单独考察锌在热法制备条件下的转化率变化,适当延长焙烧时间,而非必须提高温度条件。

2.6 配方PF-2的热重分析

配方PF-2在粒度为0.180mm、升温速率为20℃/min时的热重曲线见图7。

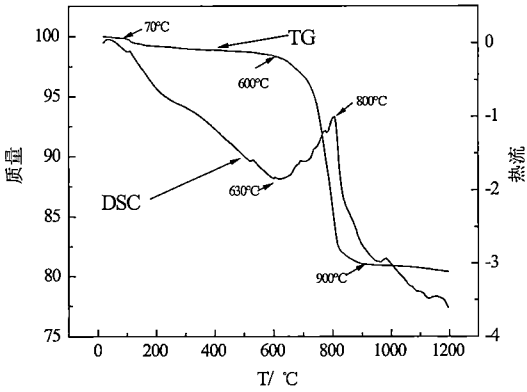


图7 PF-2配方的TG-DSC曲线  
Fig. 7 TG-DSC curves of PF-2 formulation

从图7中TG曲线可以看出,配方PF-2的主要热分解过程可分为3个阶段<sup>[18-20]</sup>,第1阶段在70~200℃,质量损失约2.74%;第2阶段在600~900℃,是配料主要的失重阶段,质量损失约16.96%;第3阶段在1000~1200℃,质量损失为0.5%。

由DSC曲线可知,配方PF-2于630℃有明显的吸热峰,800℃为放热峰。因此,第1阶段为干燥阶段,500℃前矿物中的游离水分和结晶水随着温度的升高而蒸发并伴随吸热;第2阶段中,体系中物料先大量吸热后迅速放热,500℃-550℃石英晶型转变吸热,580~700℃矿物原料中结晶水蒸发吸热,750~820℃矿物原料反应新产物再结晶放热;第3阶段为高温分解及熔融过程,850~1000℃配料中白云石分解吸热,1000℃以后矿物原

料开始软化直至特征温度 DT。

结合配方 PF-2 的特征温度可以发现, 体系在变形温度  $DT=993^{\circ}\text{C}$  附近时, 质量损失减少, 白云石开始分解吸热。由于白云石本身熔点较高, 矿石分解困难, 可考虑用其他矿石替代。 $1050^{\circ}\text{C}$  以后, 体系质量基本不再变化, 但仍有吸热现象, 说明体系熔融过程仍在进行。

### 3 结 论

(1) 在  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5(\text{mol})=4.5$  时低熔点区为:  $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5=1.62 \sim 3.75$ ,  $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=0.6 \sim 1.75$ ; 通过正交优化, 得到熔点为  $1273^{\circ}\text{C}$  的配方 PF-1, 其  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=6.5$ ,  $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=1.2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5=2.0$ 。

(2) 考察添加硼、锰、钾、铁营养元素对体系熔融特征温度的影响, 并结合农业中植物生长需求, 得到各元素的合适添加范围为: 硼  $3 \sim 5\%$ , 锰  $2\% \sim 4\%$ , 钾  $4\% \sim 8\%$ , 铁  $2\% \sim 5\%$ 。以磷矿、白云石、钾长石和硼镁矿等矿物原料配成矿物配方 PF-2, 其熔点为  $1045^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 研究各营养元素转化率在不同热法制备条件下的变化情况, 结果表明: 延长焙烧时间可明显提高钾和铁元素的转化率; 提高焙烧温度可促进各营养元素的有效转化, 熔融水淬后各元素转化率普遍较焙烧法有所提升, 尤其是磷。

(4) 矿石配方 PF-2 的 TG-DSC 曲线表明,  $600 \sim 900^{\circ}\text{C}$  为配料的主要失重阶段, 在  $630^{\circ}\text{C}$  左右有明显的吸热,  $800^{\circ}\text{C}$  左右有大量放热, 特征温度降低明显。

### 参考文献:

- [1] 杜瑞敏, 朱基琛, 籍婷婷, 等. 中微量元素肥料的研究现状及展望 [J]. 河南化工, 2018, 35(4): 3-6.
- [2] 侯翠红, 玄先路, 杜瑞敏, 等. 中微量元素在复合肥中的添加工艺与技术 [J]. 化肥工业, 2017, 44(4): 1-4.
- [3] 赵玉芬, 尹应武. 我国肥料使用中存在的问题及对策 [J]. 科学通报, 2015, 60 (36): 3527-3534.
- [4] 侯翠红, 许秀成, 苗俊艳, 等. 中国磷资源的分级可持续开发利用 [J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(6): 629-632.
- [5] 陈启如, 曾茂青, 李向益, 等. 高镁低硅型中低品位磷矿反浮选工业实验 [J]. 矿产综合利用, 2015, (2): 26-28.
- [6] 刘亚川. 我国矿产资源综合利用技术现状分析与展望 [J]. 矿产综合利用, 2013, (6): 1-3.
- [7] 许秀成, 侯翠红, 王好斌, 等. 低化学稳定性复杂组分含磷铝硅酸盐玻璃体结构——含磷铝硅酸盐玻璃体结构模型与肥料开发 [J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(7): 922-926.
- [8] 许秀成. 侯翠红. 地球磷资源流与肥料跨界融合 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [9] 侯翠红, 苗俊艳, 谷守玉, 等. 以钙镁磷肥产品创新促进产业发展 [J]. 植物营养与肥料学报, 2019, 25(12): 2162-2169.
- [10] 樊涌, 李宇, 苍大强, 等. 污泥和高炉渣协同制备微晶玻璃 [J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(7): 901-907.
- [11] 郁黎明. 纳米晶复合 NiZn 功率铁氧体的制备、结构与性能表征 [D]. 上海: 上海大学, 2005.
- [12] 王成.  $\text{Ba}_4\text{MTi}_{11}\text{O}_{27}(\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg})$  微波介质陶瓷低温烧结



研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2012.

WANG C. Low temperature sintering of microwave dielectric ceramics  $\text{Ba}_4\text{MTi}_{11}\text{O}_{27}(\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg})$  [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2012.

[13] 倪红军, 黄明宇, 孙宝德. JDN-II 熔剂对 A356 合金熔体的净化作用与机制[J]. 上海交通大学学报, 2005, 39(11): 1779-1783.

NI H J, HUANG M Y, SUN B D. Purification effect and mechanism of JDN-II flux on A356 alloy melt [J]. Journal of Shanghai

Jiaotong University, 2005, 39(11): 1779-1783.

[14] 杨合, 马明龙, 高明磊, 等. 添加剂对含钛高炉渣制备泡沫玻璃性能影响[J]. 钢铁, 2009, 44(11): 95-98.

YANG H, MA M L, GAO M L, et al. Effect of additives on properties of foam glass prepares from titanium blast furnace slag [J]. Iron and Steel, 2009, 44(11): 95-98.

[15] 李银, 夏举佩, 刘海浪, 等. 硅石、钾长石助熔磷矿碳热还原反应机理研究[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(5): 1120-1126.

LI Y, XIA J P, LIU H L, et al. Study on the mechanism of carbothermal reduction of silica-potassium feldspar fluxing phosphate ore [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2017, 31(5): 1120-1126.

[16] 左金琼. 热分析中活化能的求解与分析[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.

ZUO J Q. Solving and analysis of activation energy in thermal analysis [D]. Nanjing University of Science and Technology, 2006.

[17] 胡彪. 磷矿熔态还原工艺优化及机理研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2014.

HU B. Study on process optimization and mechanism of melting reduction of the phosphate ore [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2014.

[18] 王冲, 刘勇兵, 曹占义, 等. 白云石煅烧组织的转变过程[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(2): 23-26.

WANG C, LIU Y B, CAO Z Y, et al. Transformation process of calcination structure of dolomite [J]. Journal of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(2): 23-26.

[19] 李若兰, 彭桦, 冯晓军, 等. 热重分析法测定胶磷矿中白云石和方解石的含量[J]. 磷肥与复肥, 2012, 27(1): 66-67.

LI R L, PENG H, FENG X J, et al. Determination of dolomite and calcite in colophonite by thermogravimetric analysis [J]. Phosphate and Compound Fertilizers, 2012, 27(1): 66-67.

[20] Flynn J H, Wall L A. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data[J]. Polymer Letters, 1966, 4(3): 323-328.

## Experimental Study on Thermal Process of preparing Phosphorus Potassium Fertilizers Containing Medium and Trace Elements

Zhang Yali<sup>1</sup>, Hou Cuihong<sup>1</sup>, Ji Tingting<sup>2</sup>, Gu Shouyu<sup>1</sup>, Wang Haobin<sup>1</sup>, Liu Bingbing<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University National Centre of Research & Popularization on Calcium, Magnesium, Phosphate and Compound Fertilizer Technology, Zhengzhou Henan 450001, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

**Abstract:** Due to the lack of trace elements in most soils in China, the healthy growth of crops and the quality of agricultural products are adversely affected. The thermal process of fertilizer preparation has the advantage of using medium and low grade phosphate ore and high effectiveness of nutrients by high temperature activation of beneficial elements such as phosphorus, calcium, magnesium and silicon, while the energy consumption of the process is high. In this study, the effect of mole ratio of  $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  on the melting characteristic temperature of the system was firstly investigated, and the formulation PF-1 with a melting point of  $1273^\circ\text{C}$  was determined by orthogonal selection. Then the effect of elements such as boron, manganese, potassium, iron etc. on the melting point of  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MgO-SiO}_2$  system was studied. The results showed that the appropriate addition of nutrients were 3% ~ 5% boron, 2% ~ 4% manganese, 4% ~ 8% potassium, and 2% ~ 5% iron, respectively. Taking into account fertilizer requirements, the mineral formulation PF-2 was designed with minerals such as phosphorus ore, dolomite, potash feldspar and boron magnesium ore, and its melting point was lowered to  $1045^\circ\text{C}$ , comparing with PF-1, the melting point lowered  $228^\circ\text{C}$ , energy saved and abundant nutrient elements contained in the final product. The corresponding conversion rates of the nutrients under different thermal preparation conditions were examined. It is found that the extension of calcination roasting time can significantly improve the conversion rate of potassium and iron, and the increase of roasting temperature also can promote the effective transformation of various nutrients. Besides, the corresponding conversion rates of each element under the condition of melting water quenching is generally higher than that of roasting method, especially phosphorus.

**Keywords:** Medium and trace elements;  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MgO-SiO}_2$  quaternary system; melting point; nutrient conversion rate