

# 四川硫磷铝锶矿的煅烧效应及其农业评价

王胜佳 蒋柏藩 鲁如坤

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

硫磷铝锶矿是一种磷酸钙铁铝类磷矿。它不溶于酸和碱,迄今为止尚无合适的磷肥加工工艺路线。本研究证明,硫磷铝锶矿经过煅烧,可以发生两个晶变过程。第一个晶变过程是与矿物脱失结构水同步发生,晶变产物主要是无定形的磷酸铝,完成晶变的温度在 600℃—700℃。第二个晶变过程是由无定形的磷酸铝重新结晶形成方英石结构的磷酸铝,晶变温度约在 900℃ 以上。煅烧后的非晶质产物易溶于酸、碱、氟化铵和碱性柠檬酸铵,化学活性显著提高。生物试验表明,在 pH 8.6 的石灰性土壤上,煅烧后的无定形磷酸铝对小麦有显著增产效果,与等磷量的过磷酸钙相比,相对增产率在 85% 左右。该磷矿的北部有大面积的石灰性土壤,如将该矿煅烧后在这地区直接施用,预期可得显著效果。这可能是合理利用硫磷铝锶矿的重要途径之一。

大量研究表明,磷矿粉在土壤中直接施用,其生物反应强度主要受磷矿反应活性、土壤酸碱度和作物种类三因素的制约<sup>[7]</sup>。对于磷灰石等磷酸钙类矿物,晶体的大小和晶格内  $\text{CO}_3^{2-}$  置换  $\text{PO}_4^{3-}$  的程度是影响其反应活性的最重要的因素。而含有结晶水和结构水的磷酸铁铝、磷酸钙铁铝两类矿物,经一定温度煅烧后,其晶体破坏,反应活性提高<sup>[8]</sup>。这一发现,在太平洋圣诞岛和塞内加尔纤磷钙铝石矿的开发中得到利用<sup>[4-6,9]</sup>。

川西硫磷铝锶矿,是一个大型沉积型磷酸钙铁铝类矿<sup>[1]</sup>。虽经多方面研究,但迄今未有经济可行的工业利用方法,直接影响其下伏磷块岩矿床的开发。本文根据硫磷铝锶矿在煅烧过程中结晶性质和化学性质的变化,探讨其直接施用的可能性。

## 一、材料和方法

供试矿样:采自四川省绵竹县清平磷矿。其中 Ch2 采自王家坪矿区,含  $\text{P}_2\text{O}_5$  20.7%,副矿物以黄铁矿为主;Ch3 采自邓家火地,含  $\text{P}_2\text{O}_5$  15.1%,副矿物以高岭石、赤铁矿为主。手选硫磷铝锶石矿物集合体的主要化学成分为:CaO 4.6%, SrO 12.5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  33.7%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.7%, MnO 0.02%, MgO 0.03%,  $\text{K}_2\text{O}$  0.2%,  $\text{TiO}_2$  0.2%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  23.8%,  $\text{SO}_3$  9.3%,  $\text{SiO}_2$  0.48%, F 0.26%,  $\text{H}_2\text{O}^+$  13.4%。

供试土壤的基本性质见表 1。

矿物性质:差热和失重分析,在日本岛津 DT-30B 热分析仪上进行,空气气氛,升温率 15℃/分。X 衍射分析在荷兰菲利浦 APD-10 自动 X-射线仪上进行,自动发散光栏,轴射线  $\text{CuK}\alpha$ ,管压 45kV,管流 45mA。红外光谱分析在 PE-683 型红外光谱仪上进行。

热处理:矿石标本经破碎后过 100 目筛后,以薄层状均匀摊于瓷坩埚或蒸发皿底部四周,放入茂福

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 The basic properties of soils

土类 Soil type	母质 Parent material	采集地点 Locality	采集 深度 (cm) Depth	土地利用 方式 Pattern of soil use	pH(1:2.5)		有机质 (%) Organic matter	全 N (%) Total N	全 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%) Total P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	有效 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> * (ppm) Available P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaCO <sub>3</sub> 和 MgCO <sub>3</sub> (%)
					H <sub>2</sub> O	0.01M CaCl <sub>2</sub>					
潮土 (小两合土) Cultivated fluviogenic soil	河流冲 积物	河南省 封丘县 潘店乡	0—15	旱作	8.6	7.9	0.31	0.05	0.112	12.0	7.4
黄棕壤 (马肝土) Yellow brown earth	下蜀黄土	江苏省 江浦县 汤泉农场	0—15	水田	7.8	7.7	2.84	0.32	0.091	16.8	17.6
红壤 (黄泥土) Red earth	第四纪 红壤	浙江省 衢州市 农科所	0—30	生荒地	5.2	4.3	0.34	0.04	0.034	1.4	—

\* 小两合土、马肝土用 0.5 M NaHCO<sub>3</sub> 法, 黄泥土用 0.03 N HCl-0.025N NH<sub>4</sub>F 法。

炉内, 分别升温至 510°C, 620°C, 660°C, 750°C (或 700°C), 920°C, 恒温 2 小时。取出冷却后混匀待用。

有效磷: 煅烧前后硫磷铝锑矿的有效磷评价, 采用 2% 柠檬酸、中性柠檬酸铵和碱性柠檬酸铵法<sup>[3]</sup>。2% 柠檬酸法提取时间为 1 小时。

氟化物和酸碱溶解性: 试剂种类、浓度、固液比、溶液 pH、提取时间等条件见表 2。

表 2 NH<sub>4</sub>F, NaOH 和 HCl 浸提法的实验条件Table 2 Conditions of extraction with NH<sub>4</sub>F, NaOH and HCl

试剂及浓度 Chemicals and concentration	固液比 Solid-liquid ratio	浸取时间 Time of extraction
0.5N pH8.2 NH <sub>4</sub> F	1:50	1 小时
1.0N pH7.5 NH <sub>4</sub> F	1:1000	2 小时
1.0N NaOH	1:1000	振提 2 小时放置 16 小时 再振提 2 小时
1.0 N HCl	1:50	30 分钟

pH—p 溶解曲线: 供试矿样为 Ch<sub>2</sub> 矿。溶剂 pH 7 以上一段采用 NH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 缓冲体系, pH 7 左右采用 1N NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO 缓冲溶液, pH 6.5 以下采用 1N NaCl 溶液。固液比 1:100, 振提 1 小时。

煅烧矿物的土壤培育: 取含 0.020 克 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的过磷酸钙和 620°C 煅烧的 Ch<sub>2</sub> 矿分别与过 20 目的 7.5 克小两合土混匀, 装入小塑料管并轻轻敲实。重复 3 次。准确加入 7.5ml H<sub>2</sub>O, 用有小针孔的塑料纸扎紧后放入 25°C 培育箱中培育。每 3—4 天调节一次水分。以不加磷作对照。分别培育 0, 1, 3, 7, 14, 29, 60, 90 天后, 以 Olsen 法测定土壤有效磷。

小麦盆栽: 在 15×18cm 的瓷盆中, 装入 3 公斤风干土, 加入含 0.50 克 N 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 0.25 克 K<sub>2</sub>O 的 KCl。除对照外, 加 0.50 克 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的供试矿样或过磷酸钙。肥料与全部土壤混匀。

小麦经催芽后, 分别于 11 月 16 日(小两合土、马肝土)和 25 日(黄泥土)播种, 12 月 5 日和 15 日定

苗, 2月17日收获。

## 二、结果和讨论

### (一) 煅烧过程中硫磷铝锶石结晶性质的变化

硫磷铝锶石的差热分析(图1)表明, 该矿物在620℃左右有一宽广的吸热谷, 至700℃第一次失重反应完成时矿物失重13.4%, 表明在400℃—700℃范围内, 随着煅烧温度的提高, 矿物结构水逐步脱失, 晶格破坏。在890℃有一放热峰, 为矿物的重结晶放能反应。差热分析曲线上的第二个吸热谷较小, 位于1080℃左右, 与失重反应同步, 为硫的烧失引起。300℃左右的放热峰可能是由包裹在手选矿物中的有机杂质氧化的结果。有机碳的热效应大, 使放热峰显得宽大。

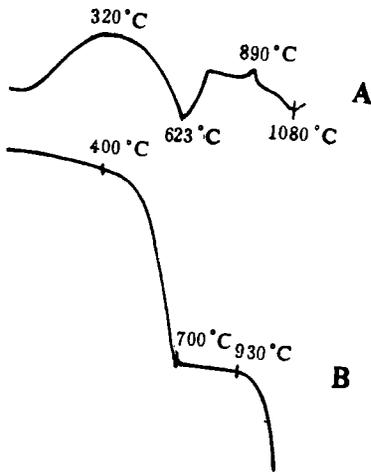
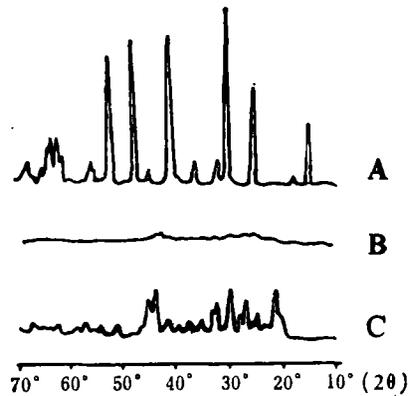


图1 硫磷铝锶石的差热(A)和失重(B)曲线

Fig. 1 Differential thermal (A) and thermogravimetric (B) curves of svanbergite



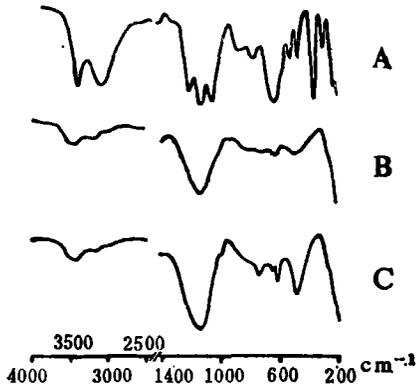
A: 原矿 (Svanbergite mineral)  
B: 700℃ 煅烧 (Calcined at 700℃)  
C: 920℃ 煅烧 (Calcined at 920℃)

图2 硫磷铝锶石的X衍射光谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of svanbergite

X衍射(图2)和红外光谱分析(图3)证明, 随着矿物结构水的脱去, 矿物晶体结构被破坏, 转化为非晶态物质。700℃煅烧后, 硫磷铝锶石的X衍射峰完全消失。煅烧温度提高至920℃, 发生重结晶反应, 主要晶态产物包括方英石结构型的 $AlPO_4$ ,  $SrSO_4$ 等, 此外尚有未检出的结晶物相。

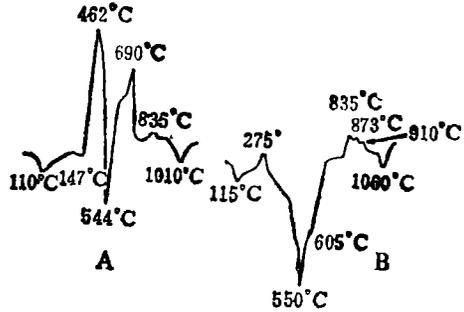
不同的矿样中硫磷铝锶石脱水裂解的温度和再结晶的产物有所区别, 其中一个重要的影响因素是矿样中硫化物的含量。例如含硫化物较多的Ch2矿, 其差热曲线上表征脱水裂解的吸热谷位于544℃(图4A), 分析表明高温煅烧发生再结晶后其铁磷高达全磷的28.5%, 显著高于其他各矿样。用1:2硝酸去除硫化物后, Ch2完成脱水裂解的温度由约600℃延至近700℃, 但脱水吸热谷的位置未变(图4B), 说明矿样中硫磷铝锶石自身组成上也有一定差异。



A: 原矿 (Svanbergite mineral)  
 B: 700°C 煅烧 (Calcined at 700°C)  
 C: 920°C 煅烧 (Calcined at 920°C)

图 3 硫磷铝锶石的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of svanbergite



A: Ch2  
 B: 经 1:2 硝酸处理过的 Ch2  
 (Ch2 treated with 1:2 HNO<sub>3</sub>)

图 4 硫磷铝锶矿的差热曲线

Fig. 4 Differential thermal curves of svanbergite rocks

(二) 煅烧产物的化学形态

川西硫磷铝锶矿,化学成分复杂,有显著数量的 Sr 和 SO<sub>4</sub> 为 Ca 和 PO<sub>4</sub> 所代换,因而煅烧产物可能有多种。因此根据 Chang 和 Jackson 提出的磷的化学形态分级系统作初步区分, 1N NH<sub>4</sub>F 溶性磷如表 3 所示。

表 3 煅烧前后硫磷铝锶矿在 1N NH<sub>4</sub>F(1:1000) 中磷的溶解率 (%)

Table 3 Phosphorus solubilities of svanbergite in 1N NH<sub>4</sub>F(1:1000) after calcined at different temperature

矿 样 Ore sample	原 矿 Crude ore	煅 烧 温 度 (°C) Calcination temperature				
		510	620	660	750	920
Ch2	14.0	66.3	71.1	71.4	66.9	53.6
Ch3	23.1	59.7	86.5	88.1	83.8	79.1

表 3 表明,硫磷铝锶矿虽然也为铝磷酸盐,但由于结构复杂、结晶良好,在短时间 1N NH<sub>4</sub>F 提取中溶解很少,而在 660°C 非晶态时,溶解率达到 71.4—88.1%,说明非晶态物质是以铝磷酸盐为主体的。进一步提高煅烧温度,非晶态物质有序度提高,920°C 煅烧后 1N NH<sub>4</sub>F 溶性磷继续下降。说明在生成 AlPO<sub>4</sub> 的同时,生成了一部分不溶于 NH<sub>4</sub>F 的铁或钙、锶的磷酸盐。例如 Ch2 矿铁磷在 660°C 时仅为全磷 4.3%, 750°C 时为 10.8%, 920°C 时增至 28.5%。高温下煅烧产生的这种反应,在纤磷钙铝石等复杂的铝磷酸盐矿物中也存在<sup>[6]</sup>。

但在较高的矿液比 (1:50) 的条件下 (pH8.2 的 0.5N NH<sub>4</sub>F, 1 小时), NH<sub>4</sub>F 溶性

磷不仅在数量上显著降低,而且结晶态  $AlPO_4$  的溶解率反而较非晶态为高,如表 4 所示。即使提取时间延长至 8 小时也仍然是这样。说明非晶态产物虽然是一种铝磷酸盐,但其化学组分和结构较高温时生成的  $AlPO_4$  (方英石结构型)要复杂得多,而后者则是前者在高温下发生反应的产物之一。在  $0.5N NH_4F$  提取时,后者更易溶解。因为此时  $NH_4F$  溶性磷的数量主要取决于铝磷的化学成分和结构。而在强烈和充分的溶解条件下,如在本试验中的  $1N NH_4F$  提取过程中,煅烧后生成的各种铝磷都能溶解,因而这些铝磷酸盐的总量决定了  $NH_4F$  溶性磷的数量。高温煅烧时由于生成钙铁铁的磷酸盐,铝磷总量减少, $1N NH_4F$  溶性磷也就相应减少了。

表 4 煅烧前后硫磷铝锶矿在  $0.5N NH_4F(1:50)$  中磷的溶解率 (%)

Table 4 Phosphorus solubilities of svanbergite in  $0.5N NH_4F (1:50)$  after calcined at different temperature

矿 样 Ore sample	原 矿 Crude ore	煅 烧 温 度 ( $^{\circ}C$ ) Calcination temperature				
		510	620	660	750	920
Ch2	1.0	6.5	12.4	14.0	20.2	24.6
Ch3	3.2	11.0	16.0	16.3	22.6	34.5

### (三) 煅烧产物的化学活性

在室温条件下硫磷铝锶矿不溶于酸和碱。煅烧后,能溶于  $1N HCl$  和  $1N NaOH$ ,如表 5 所示。

表 5 煅烧前后硫磷铝锶矿在  $1N HCl$  和  $1N NaOH$  中磷的溶解率 (%)

Table 5 Phosphorus solubilities of svanbergite in  $1N HCl$  and  $1N NaOH$  after calcined at different temperature

溶 剂 Solvent	矿 样 Ore sample	原 矿 Crude ore	煅 烧 温 度 ( $^{\circ}C$ ) Calcination temperature				
			510	620	660	750	920
$1N$ $HCl$	Ch2	3.4	71.2	96.7	96.3	95.9	94.9
	Ch3	5.3	36.0	88.6	88.2	88.2	88.4
$1N$ $NaOH$	Ch2	11.5	69.3	70.7	72.7	69.0	66.7
	Ch3	9.8	56.4	72.8	80.6	80.1	68.5

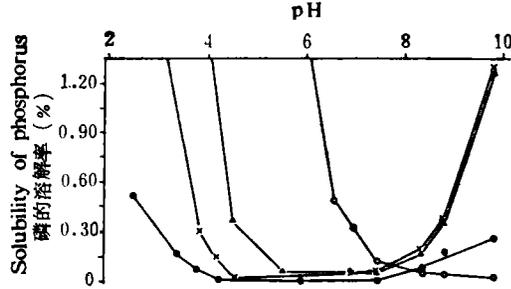
Ch3 在  $NaOH$  中的溶解率较在  $NH_4F$  中的溶解率(表 3)为低。某些含磷灰石较多的矿样,这种现象更为明显, $NaOH$  中的溶解量仅及  $NH_4F$  中的 50—60%,说明  $NaOH$  提取过程中可能存在次生反应,移去了一部分已溶解的量,致使测得的  $NaOH$  溶解率较实际值低。

在稀的酸碱溶液中,由于铝盐的两性性质,不论在酸性条件下或碱性条件下,煅烧产

物中磷的溶解量均显著增加。如图 5 所示。

硫磷铝锶矿的化学活性是很低的,但经煅烧后,化学活性显著提高。除 pH 溶解曲线的变化外,还表现在枸溶磷的显著提高。结果见表 6 和表 7。

中性柠檬酸铵和柠檬酸溶解率也有显著提高,但不同矿样之间差异较大,尤其是含有



●—● Ch2 原矿 (Crude Ch2) ×—× 620°C 煅烧的 Ch2 (Ch2 calcined at 620°C)  
▲—▲ 920°C 煅烧的 Ch2 (Ch2 calcined at 920°C) ○—○ 磷灰石 (Apatite)

图 5 矿物磷的溶解率与 pH 的关系

Fig. 5 Relationship between phosphorus released from mineral and pH

表 6 煅烧前后硫磷铝锶矿在碱性和中性柠檬酸铵中磷的溶解率(%)

Table 6 Phosphorus solubilities of svanbergite in alkaline and neutral ammonia citrate after calcined at different temperature

试 剂 Solvent	矿 样 Ore sample	原 矿 Crude ore	煅 烧 温 度 (°C) Calcination temperature				
			510	620	660	750	920
碱性柠檬酸铵 AAC	Ch2	2.4	59.3	82.3	80.0	78.0	60.7
	Ch3	4.0	42.9	85.0	86.4	80.0	73.7
中性柠檬酸铵 NAC	Ch2	1.4	16.5	24.3	32.2	28.9	20.6
	Ch3	3.3	19.3	40.1	59.2	60.0	64.9

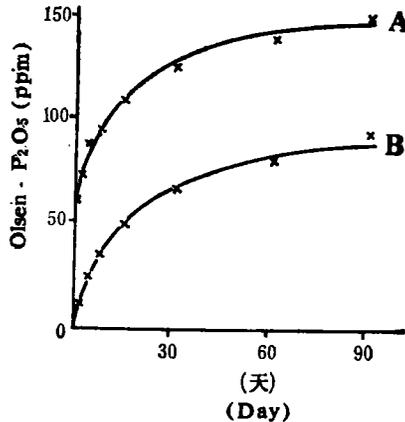
表 7 煅烧前后硫磷铝锶矿在 2% 柠檬酸中磷连续提取 2 次磷的溶解率(%)

Table 7 Phosphorus solubilities of svanbergite in extracted twice by 2% citric acid after calcined at different temperature

矿 样 Ore sample	原矿 Crude ore		煅 烧 温 度 (°C) Calcination temperature									
			510		620		660		750		920	
	1	1+2	1	1+2	1	1+2	1	1+2	1	1+2	1	1+2
Ch2	2.6	2.8	9.5	16.0	7.6	18.0	11.6	22.3	11.6	24.0	24.6	38.1
Ch3	3.2	3.8	7.0	9.6	9.9	19.6	14.5	26.6	14.5	26.1	22.8	30.2

较多磷灰石的矿样,其溶解率受到磷灰石溶解的影响。

煅烧产物的土壤培育试验表明,其 Olsen 磷随培育时间的延长而显著增加,具有一般枸溶性磷肥的释放特征。图 6 中 A 和 B 分别代表非晶态煅烧产物与土壤培育后 Olsen 磷的表观增加和实际增加。即土壤和矿物在混和时的 Olsen 磷扣除土壤无磷培育时的 Olsen 磷的差值作为煅烧产物溶解的磷。图 6 表明,煅烧矿物经 90 天培育后实际增加的 Olsen 磷 ( $P_2O_5$ ) 为 95.2ppm。



A: 表观变化 (Apparent addition of soil Olsen-P)

B: 实际变化 (Authentic addition of soil Olsen-P)

图 6 煅烧产物培育时间与土壤 Olsen 磷的关系

Fig. 6 Relationship between soil P by Olsen method and incubated time

#### (四) 盆栽小麦对煅烧硫磷铝锶矿的反应

小麦干物质产量和吸磷总量见表 8。

表 8 小麦干物质产量和吸磷量

Table 8 Dry matter yields and phosphorus absorptions ( $mgP_2O_5/pot$ ) of wheat

处 理 Treatment	干 物 质 产 量 Yield (gram/pot)			吸磷量 ( $P_2O_5$ , mg/pot) phosphorus absorption		
	小两合土 Cultivated fluviogenic soil	马肝土 Yellow brown earth	黄泥土 Red earth	小两合土 Cultivated fluviogenic soil	马肝土 Yellow brown earth	黄泥土 Red earth
对照 CK	2.70	1.70	0.71	6.13	6.85	1.28
过磷酸钙 SP	7.62	10.02	1.84	56.43	44.03	7.18
Ch2 原矿	3.04	1.86	0.78	7.18	7.63	1.32
Ch2-670°C	6.70	4.08	0.87	25.15	19.53	1.67
Ch2-920°C	5.85	3.10	0.89	19.48	16.85	1.72
Ch3 原矿	2.91	1.93	0.81	6.93	7.28	1.40
Ch3-660°C	6.75	4.45	0.92	25.90	21.93	1.81
Ch3-920°C	6.26	3.61	0.87	22.13	18.68	1.73
L.S.D.	0.05	0.54	0.56	2.87	2.52	0.55
	0.01	0.72	0.76	3.87	3.40	0.74

未经煅烧的硫酸铝锶矿,在各种土壤上都是无效的。煅烧后,在石灰性土壤效果显著。在 pH 8.6 的砂性小两合土上,吸磷相对效率非晶态和晶态两种铝磷分别为 38.4% 和 31.4%,而在 pH 7.8 的粘重的马肝土上分别为 37.2% 和 29.4%。由此可知,煅烧产物再结晶后,其供磷能力较非晶态时显著降低。

两种石灰性土壤上的相对增产效率相差很大。非晶态与晶态煅烧产物在小两合土上的增产效率分别为 81.6% 和 68.1%,在马肝土上则分别为 30.8% 和 19.9%。这主要是因为两种土壤质地不同,因而土壤缓冲性能不同。在砂性的小两合土上,0.5 克  $P_2O_5$ /盆的用量对于过磷酸钙已属过量,造成奢侈吸收,而煅烧产物则尚未出现奢侈吸收,从而导致相对增产效率偏高。

在酸性土壤上,小麦对煅烧硫磷铝锶矿的反应很微弱,相对增产效率最高的只有 18.6%。供试土壤的 pH 和有效磷都很低,说明煅烧硫磷铝锶矿在酸性土壤上对禾本科旱作的肥效将是很有局限的。

碱性柠檬酸铵溶性磷在煅烧产物为非晶态时达到最大,再结晶时下降,约为非晶态时的 80%,这与石灰性土壤上小麦的吸磷吻合,因而可以作为这种煅烧磷矿粉本身有效磷的评价方法。

### 参 考 文 献

- [1] 孙枢,1966: 沉积岩中的含硫和含钙的磷锶铝石。地质科学,第一期,22 页。
- [2] 时正元等,1982: 我国 45 个磷矿直接施用的肥效鉴定。土壤,第 13 卷。
- [3] 蒋式洪,1983: 磷素化学肥料的分析。土壤农业化学常规分析方法。科学出版社。
- [4] Anonymous, 1975: Phosphol—an available alternative source of  $P_2O_5$ . Phosphorus & potassium, 73: 34.
- [5] Doak, R. J. et al., 1965: Low temperature calcination of "C"-grade phosphate from Christmas Island. N. Z. J. Agric. Res., 8: 15.
- [6] Gilks, R. J. and Palmer, B., 1979: Calcined Christmas Island C-grade rock phosphate fertilizers: mineralogical properties, reversion and assesment by chemical extraction. Aust. J. Soil Res., 17: 467.
- [7] Khasawneh, F. E. and Doll, E. C., 1978: The use of phosphate rock for direct application to soils. Advan. Agron., 30: 159.
- [8] Marais, J. S., 1922: The comparative agricultural value of insoluble mineral phosphate of aluminum, iron and calcium. Soil Sci., 13: 355.
- [9] Palmer, B. and Gilks, R. J., 1982: Agronomic evaluation of calcined Christmas Island iron-aluminum phosphate fertilizers. Phosphorus & Potassium in Tropics. p.495, Kuala Lumpur: The Malaysian Society of Soil Science.

## AGRONOMIC EVALUATION OF SVANBERGITE AFTER CALCINATION

Wang Shengjia, Jiang Baifan and Lu Rukun

*(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)*

### Summary

Svanbergite,  $\text{SrAl}_3\text{PO}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  is a phosphate mineral resistant to acid, alkaine and fluoride solutions. Results of X-ray diffraction showed the mineral was transformed into amorphous substance after calcination at about  $700^\circ\text{C}$ .  $\text{AlPO}_4$  and other substances were formed when calcined at higher temperature. The results of pot experiment indicated that the phosphate absorbed by wheat from calcined amorphous svanbergite was markedly higher. The effect of calcined amorphous svanbergite on wheat yield was about 85% of superphosphat at the same rate. in calcareous soil.