

表面吸附层对磷矿石磷素释放的影响

王 光 火

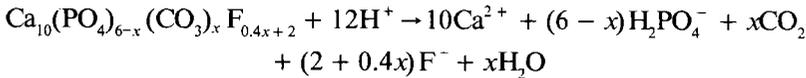
(浙江农业大学, 杭州 310029)

摘 要

次生磷矿石表面的 Ca-P 吸附层对磷矿石磷的释放有重要影响。以 NaCl、KCl 或 NH₄Cl 浸提除去磷矿石表面的吸附态 Ca, 导致了随后的水提取磷的大量增加。认为磷矿石表面的吸附层给磷灰石的加速溶解提供了 Ca 的接收库。

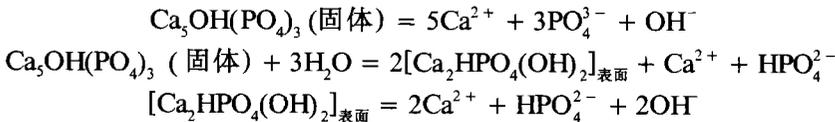
关键词 磷矿石, 表面络合物, 溶解

天然沉积形成的磷矿石, 大多是由碳氟磷灰石所组成。碳氟磷灰石的溶解, 可以用下式表示^[1]:



上式表明, pH 是控制磷灰石溶解的最重要的因素, 但却并非唯一的因素。从反应物中移去 Ca²⁺ 离子也可有效地促进磷灰石的溶解。Robinson 等^[1,2]应用钠型阳离子交换树脂作为溶解产物中 Ca²⁺ 的吸收体, 显著地促进了磷矿粉的溶解。基于同一原理, 莫慧明等^[3]应用一价阳离子型斜发沸石与磷矿粉混合, 也显著地增加了磷矿粉中磷的释放。Smillie 等^[4]发现用 NaCl 淋洗微酸性土壤以除去吸收复合体的交换性钙, 从而为磷矿粉溶解提供了钙的接收库, 可以大量增加施磷矿粉土壤中水提取磷的数量。类似的研究很多。

磷矿石中磷灰石的溶解度是不均一的, 这可能与其表面的吸附层有关。Stumm 等^[5]指出, 磷灰石容易与水反应形成表面络合物, 这种表面络合物的溶解度比磷灰石结晶主体大得多。以羟磷灰石为例:



上三式平衡常数的对数值分别为 -55.6、-8.5 和 -27。Bell 等^[6]应用放射性同位素 ⁴⁵Ca 和 ³²P 双标记技术对羟磷灰石的表面结构特征进行了详细的研究, 结果表明: 磷灰石表面有一 Ca-P 吸附层; 磷灰石表面对 Ca 和 P 的吸附, 是表面电荷、介质溶液的 pH 以及介质溶液中 Ca、P 浓度的函数, 表面吸附层的 Ca/P 比值也随上述因素的改变而改变; 表面吸附层连同吸附层下的晶格表层中的 Ca 原子和 P 原子可以参加同位素交换, 属于磷灰石的活性磷。莫慧明等^[3]曾指出, 斜发沸石使磷矿石增释的磷, 是属于磷矿石表面的活性磷部分, 只占

2% 柠檬酸提取出的酸溶性磷的很小一部分。

上述研究结果表明:磷灰石表层的活度比其结晶主体大得多;磷灰石表面的 Ca-P 吸附层与其周围介质溶液相平衡,可能对控制介质溶液中 Ca、P 浓度起重要作用。关于这一点,在研究磷矿石溶解过程时值得注意。因此,本文探讨了用一价阳离子盐溶液浸提除去磷矿石表面的吸附态钙对磷矿石溶解特性的影响。

1 材料和方法

磷矿石样品采自云南昆阳磷矿区,含磷矿物为碳氟磷灰石。全磷含量 138.5g / kg, 20g / L 柠檬酸溶性磷 29.4g / kg。X 射线衍射谱和红外光谱均表明,磷矿石样品中不含游离的碳酸钙。磷矿石磨碎,过 0.15mm 筛。下述的所有浸提试验均于 25℃ 恒温室内进行,采用 1:30 的固 / 液比,每次振荡平衡 2 小时,然后离心获取提取液。试验步骤为:

(1) 先用蒸馏水对磷矿粉连续浸提 5 次,收集提取液作对照。然后先取 3 份样品分别以 0.01, 0.1 和 1.0mol / L 的 NaCl 溶液浸提 1 次,接着以无水乙醇洗 1 次,丙酮洗 2 次,风干。对经过上述处理的 3 份样品再用蒸馏水连续浸提 5 次,收集提取液。分析提取液中的 P, Ca 和 Na 浓度。另取两份样品分别进行两种连续浸提对比试验:① 0.5mol / L NaCl 提 1 次→水提 5 次和 0.25mol / L CaCl₂ 提 1 次→水提 5 次,② 0.25mol / L CaCl₂ 提 1 次→水提 5 次和 0.5mol / L NaCl 提 1 次→水提 5 次,分析各次提取液的磷浓度。

(2) 对经过蒸馏水连续浸提 5 次的磷矿粉样品,再取 3 份分别以 0.5mol / L 的 NaCl, KCl 和 NH₄Cl 溶液浸提 1 次,弃去离心液。接着用蒸馏水连续浸提 5 次,收集各次提取液。重复盐液处理和蒸馏水浸提步骤三次。分析各次提取液中磷浓度。

(3) 对经过蒸馏水连续浸提 5 次的磷矿粉样品,取 3 份分别以 H₂O, 0.01 和 0.5mol / L NaCl 浸提 1 次,并在加入浸提液 (NaCl 或水) 的同时,加入无载体 ³²P 0.42μ Ci。接着用蒸馏水连续浸提 3 次。分析各次提取液中磷浓度,用 PACKARD 液闪法测定提取液 ³²P 活度,计算出各次浸提时磷矿石表面的同位素交换性磷数量。

2 试验结果

试验步骤 (1) 的结果表明,磷矿粉经过 NaCl 溶液浸提处理,并用丙酮洗去溶液中离子后,在随后的连续水提过程中,磷的释放量比对照显著增加 (图 1)。这种促进磷素释放的作用,随 NaCl 浸提液浓度的增加而增加。图 1 还表明,在各次水提中, Ca、P 和 Na 三者的释放是同步的。考虑到 NaCl 处理时 Na⁺ 对磷矿粉表面吸附态 Ca 的取代,这时磷矿粉中 Ca 和 P 的释放,可能与表面吸附态 Na 的解吸有关。与此相反, CaCl₂ 浸提处理则对磷矿粉中磷的释放有抑制作用。连续浸提对比试验的释磷量结果为:① 15.8mmol / kg 和 2.5mmol / kg, 合计 18.3mmol / kg;② 1.1mmol / kg 和 15.9mmol / kg, 合计 17.0mmol / kg。

除了 NaCl 外,磷矿粉先经 KCl, NH₄Cl 等一价阳离子盐溶液浸提处理 (试验步骤 (2)), 均能使磷矿粉的水提取磷有显著增加 (图 2)。从图 2 可以看出,水提磷量的高峰发生在盐液处理后的第二次水提时 (如盐液处理后再用丙酮洗去残留溶液中离子,则高峰发生在随后的第一次水提时 (图 1))。一般到第五次水提,提取磷量即回到对照水平。值得

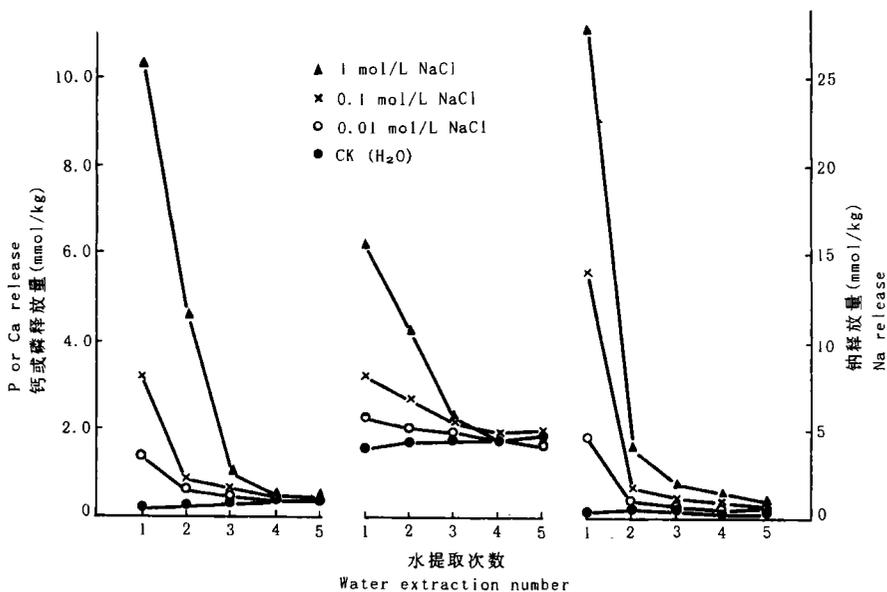


图1 磷矿石经不同浓度的 NaCl 浸提处理后,连续水提的 P, Ca, Na 量比较

Fig.1 Release of P, Ca and Na from phosphate rock in sequential extractions with water after extraction with NaCl of different concentrations.

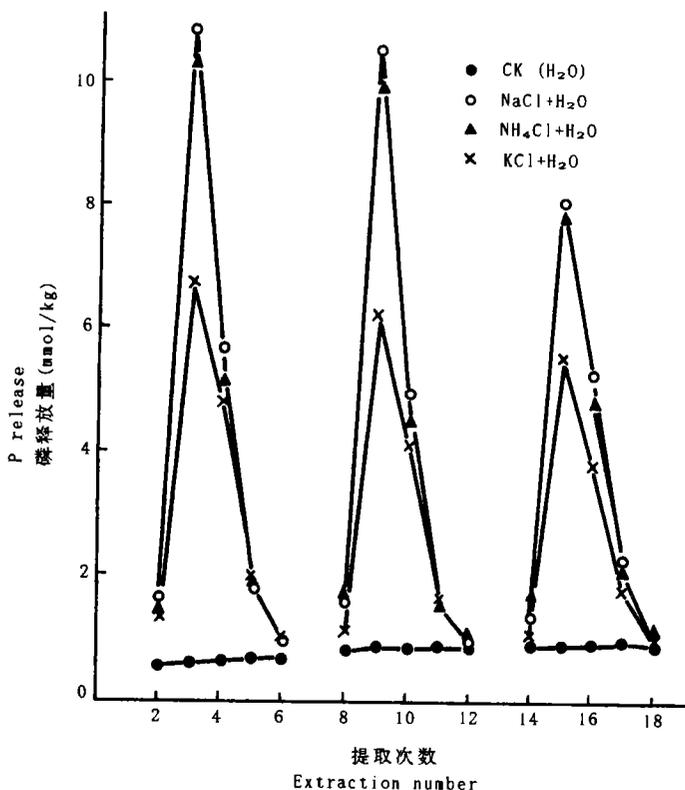


图2 一价阳离子盐液浸提处理对磷矿石水提取磷的影响(第 1, 7, 13 次分别用 1 次 0.5mol/L 盐液提取再各加 5 次蒸馏水提取;对照全部用蒸馏水连续提取)

Fig.2 Release of P from PR during sequential salt/water extractions(In 1st, 7th and 13th extractions, P was extracted with 0.5mol/L salts and water (5 times). For CK, with water only)

注意的是,这时再次对磷矿粉进行盐液处理,可以重新产生类似的使水溶性磷增加的效应。三种一价阳离子对磷矿粉磷素释放的促进作用遵循的顺序为 $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$ 。

表 1 列出了按试验步骤(3)提取的磷的数量和相应的磷矿粉活性磷数量。活性磷等于提取液中磷与表面同位素交换性磷之和。由表可见,NaCl 处理大幅度地提高了随后 3 次连续水提时磷矿粉的活性磷数量。且 NaCl 浸提液浓度越高,提高的幅度越大。

表 1 NaCl 浸提处理对磷矿石活性磷的影响

Table 1 Effect of NaCl extraction on labile P content of the phosphate rock

浸提处理 Extractions	pH	水提取磷 P,with H ₂ O (mmol/kg)	磷矿石活性磷 Labile P of PR (mmol/kg)
对照(四次平均值)	7.17	0.21	0.26
0.01mol/L NaCl	—	0.28	0.35
第一次水提	—	3.33	4.10
第二次水提	—	3.80	4.83
第三次水提	—	1.26	1.54
0.5mol/L NaCl	6.45	0.44	0.61
第一次水提	7.19	1.66	2.17
第二次水提	7.28	10.80	12.85
第三次水提	7.16	5.70	7.51

3 讨 论

对经过连续 5 次水提处理的磷矿石样品,分别用 0.01、0.1 和 1.0mol/L NaCl 溶液浸提 1 次,提取钙量分别为 2.98、5.68 和 8.12mmol/kg。显然,提取的钙主要来自磷矿石表面的吸附态钙,可能涉及的主要反应机理是阳离子交换作用。前述试验结果表明,用较高浓度的一价阳离子盐溶液浸提以除去磷矿石表面的吸附态钙,导致了随后的水提取磷的显著增加。

沉积形成的次生磷矿石主要由微晶质的碳氟磷灰石组成,同结晶完好的火成的或变质形成的原生磷灰石相比,其比表面和化学活性要高得多。目前直接施用于土壤的磷矿粉几乎都是来自沉积形成的磷矿石。对于天然的次生磷矿石以及实验室制备的纯羟磷灰石,其表面都存在着 Ca-P 吸附层。这一吸附层的组成和性质的改变,可能对磷矿石本身的溶解过程产生影响。本实验室对贵州开阳和江西吴村两处沉积型磷矿石以及人工制备的羟磷灰石的研究,也获得了与上述昆阳磷矿石类似的结果(未发表资料)。

磷矿石在土壤中的溶解作用,受着诸多土壤因素的影响,其中最为重要的有土壤 pH、土壤溶液中的 P 和 Ca 浓度等。这些土壤因素很有可能通过影响磷矿石表面吸附层的组成和性质,从而影响磷矿石整体的溶解过程。

参 考 文 献

1. Robinson, J. S. Syers, J. K. A critical evaluation of the factors influencing the dissolution of Gafsa phosphate rock. *J. Soil Sci.*, 1990, 41: 597—605
2. Robinson, J. S. Syers, J. K. Effects of solution calcium concentration and calcium sink size on the dissolution of Gafsa phosphate rock in soils. *J. Soil Sci.* 1991, 42: 389—397

3. 莫慧明、王光火、朱祖祥. 天然沸石作为离子交换肥料研究: II. 斜发沸石对磷矿石的溶解及土壤有效磷的影响. 浙江农业大学学报, 1990, 16(3): 229—233
4. Smillie, G., Curtin, W., Syers, J. K. Influence of exchangeable calcium on phosphate retention by weakly acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, 51: 1169—1172
5. Stumm, W., Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry*. New York. Wiley-Interscience, 1970. 514—525
6. Bell, L. C., Mika, H. The pH dependence of the surface concentrations of calcium and phosphorus on hydroxyapatite in aqueous solutions. *J. Soil Sci.*, 1979, 30: 247—258

INFLUENCE OF SURFACE Ca-P-ADSORBING LAYER ON THE RELEASE OF PHOSPHORUS FROM PHOSPHATE ROCK

Wang Guang-huo

(*Zhejiang Agricultural University, Hangzhou 310029*)

Summary

The release of phosphorus from secondary phosphate rock is influenced by the Ca-P-adsorbing layer on surface of the rock. Washing with NaCl, KCl or NH₄Cl to remove adsorbed Ca on the surface of phosphate rock resulted in a large increase in P extracted subsequently with water. It was suggested that the removal of adsorbed Ca could accelerate the dissolution of apatite by creating a sink for Ca at the solid surface.

Key words Phosphate rock, Surface complex, Dissolution