

FUJIAYANSI ZHIWU YINGYANGZUFEN
HUOHUAJILI YU YINGYONG YANJIU

端木合顺 著

富钾岩石植物 营养组分活化机理与应用研究

陕西科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

富钾岩石植物营养组分活化机理与应用研究/端木合
顺著—西安: 陕西科学技术出版社, 2007.6
ISBN 978 - 7 - 5369 - 4230 - 1

I. 富… II. 端… III. 钾矿物—植物营养—研究
IV. Q945.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 062608 号

出版者 陕西科学技术出版社

西安北大街 131 号 邮编 710003

电话 (029) 87211894 传真 (029) 87218236

[http: //www. snstp. com](http://www.snstp.com)

发行者 陕西科学技术出版社

电话 (029) 87212206 87260001

印 刷 西安创维印务有限公司

规 格 850mm × 1168mm 32 开本

印 张 8.125

插 页 1

字 数 189 千字

版 次 2007 年 6 月第 1 版

2007 年 6 月第 1 次印刷

定 价 20.00 元

版权所有 翻印必究

内 容 简 介

本书系作者长期从事含钾岩石开发研究的理论总结。全书共 11 章，在含钾矿物资源评价、矿物相转变机理、热力学和动力学、产品工艺等方面均作了系统的论述，尤其是利用 XRD、IR、ICP、SEM、XPS 等手段和吸附试验方法对硅钾肥不溶残余物进行了系统的环境矿物学研究，为全组分农业利用富钾岩石奠定了一定的理论基础，也为“矿业可持续发展理论与技术”学科增添了新的内容。

该书可供高等院校地质、矿物加工、无机非金属材料等专业的师生以及相关研究人员参考。

序 言

端木合顺 1982 年毕业于成都地质学院, 分配到西安科技大学地质系任教, 25 年辛勤耕耘, 教学上颇有成就。他在教学之余, 还进行了大量科学研究, 理论与实践相结合, 取得了许多程序性成果。其研究不是学问型的坐而论道, 而注重于成果的转化、转化的成果。为了提升学问, 他还攻读在职博士研究生, 已进入论文答辩阶段。端木虽读我的研究生, 实际上我俩是互相学习。作为一个从事采矿工程教学和研究 44 年的教师, 与端木等几位地质系教师相处, 虽说指导, 实则学习。地质是采矿的基础, 他使我对采矿的认识也大有提升。端木在地质系从事矿物学、环境矿物学、岩石学、矿床地质学和无机非金属材料学等学科的教学和研究工作, 在矿产方面涉猎甚广。尤其是近 10 余年来他所长期进行的含钾岩石农业利用的基础研究和产业化开发工作, 这是一个涉及多学科知识的系统工程, 由于他本人的努力, 终有所获, 取得了一点进展。作为老师, 尤为高兴。

《富钾岩石植物营养组分活化机理与应用研究》一书即为其长期研究工作的理论总结。全书共 11 章, 在矿物资源评价、矿物相转变机理、热力学和动力学、产品工艺等方面, 均有自己独立的学术见解, 尤其是利用 XRD、IR、ICP、SEM、XPS 等手段和吸附试验方法对硅钾肥不溶残余物进行了系统的环境矿物学研究, 为全组分农业利用富钾岩石奠定了一定的理论基础, 为“矿业可持续发展理论与技术”学科增添了新的内容。

总之, 作者探索富钾岩石全组分农业利用的机理与方法, 对于缓解我国钾矿资源缺乏现状, 推广硅肥使用, 避免生产过程的废料污染, 并使硅钾矿肥具备治理污染土壤环境功能, 减少我国钾肥的市场风险, 保障我国粮食安全, 都具有重要的理论意义和实用价值。

作者在残渣中发现的沸石矿物是典型的土壤环境治理矿物, 已为学术界普遍接受。残渣中的水硅石则是硅胶老化的产物, 在土壤供水充足情况下, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 电离出的 SiO_4^{4-} 可与土壤中的重金属离子 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等发生反应, 生成 Hg_2SiO_4 、 Pb_2SiO_4 、 Cd_2SiO_4 等难溶化合物沉淀下来, 从而达到了防止重金属进入生态系统的目的。不溶残渣微孔的尺度为亚纳米级, 其中所含水与基体物质的结合强度较自由水要牢固得多, 可以有效阻止土壤水的蒸发逸失, 达到土壤保水的目的。在西部大开发中, 利用矿物的保水作用解决中国缺水问题的研究工作才刚刚开始, 其发展前景十分广阔。

本书资料丰富, 且多为作者的第一手实验数据。行文朴素平实, 结论谨慎, 不做虚妄之论。农业的发展关系到国家之存亡, 矿业工作者关注农业的可持续发展, 实在是难能可贵。农业和矿业的发展, 是国民经济的基础, 读一读端木的这本书, 当有所启发。

石平五

2007年4月20日

前 言

本书是笔者长期从事含钾岩石开发研究的工作总结。从1996年开始硅钾肥产品开发与产业化研究以来,10余年间完成以下工作:

(1) 1996年1~8月,在完成“陕西含钾岩石资源调研”科研项目后,选定陕西省灵口钾长石矿床和瓦子坪含钾粗面岩矿床优质富钾岩石(K_2O 含量大于15%)作为与华县荣昌公司合作开发的对象。

(2) 1996年9月至1997年7月,完成了“利用富钾岩制作硅钙镁钾肥”横向科研项目(研究经费由华县荣昌公司提供),编写了《硅钙镁钾肥试验研究报告》和《硅钙镁钾肥工业中试总结报告》。该工作确定了配料类型和矿化剂组合配方,摸清了焙烧过程中熟料的物性特点,制定了相应的烧成工艺制度,选定热工窑炉类型,并获得合格中试产品。

(3) 1997年8月至1998年10月,将硅钙镁钾肥中试产品提交陕西省农科院棉花研究所进行盆栽和大田试验,并出具试验报告。盆栽试验证实:小麦出苗率高出对比3.3%~8%,苗期鲜干重高出对比62.4mg/株,株高高出对比2.14cm;大田试验证实:使用该肥可使水稻增产12.1%,小麦增产17.6%,棉花增产15.3%,油菜增产21%。

(4) 1998年10月对硅钙镁钾肥进行成粒工艺试验研究,并取得成功。

(5) 1999—2000年,完成了西安矿业学院(西安科技大学前身)与陕西荣昌公司合作的“硅钙镁钾肥制作中添加剂研制开发”横向科研项目(研究经费由荣昌公司提供),该项目的完成使辅料加入量从 m (钾长石): m (辅料)=1:1.2降低到1:0.7,从而大大提高了产品中有效钾和有效硅的含量。并分别以钾长石、伊利石黏土岩、富钾粗面岩为主要原料,进行了硅钙镁钾肥、镁钾肥、钾硅肥等系列产品的开发研制,其中由荣昌公司投

产的硅钙镁钾肥取得了省级生产许可证,并获首届全国农业博览会后稷金像奖。2000年11月,笔者在中央电视台7套《农业科技》栏目录制了《硅钾肥》专题片,向农民朋友系统介绍了硅钾肥的生产与使用方法。

(6) 2002—2005年,笔者作为项目负责人,承担了陕西省教育厅重点产业化项目“利用富钾岩石制作高纯度硅钾肥”(协作单位是华县荣昌钾肥厂),首次系统论述了高纯度硅钾肥的配方理论基础和计算方法。

2003年以后,笔者开始攻读矿业工程在职博士学位,研究方向是矿业可持续发展理论与技术。由于硅钾矿肥在植物根际土壤环境下有效组分释放后,还有约一半的物质(非有效组分)不能进入植物生态循环系统,其物理化学性质关乎长期施用对土壤的影响。目前,类似的产品如钙钾肥、硅钙镁钾肥、钾镁肥以及利用工业废物制作的钢渣硅肥、钙镁磷肥等,其不溶残余物的矿物相、微观形貌、物理化学性质还没有被系统研究。笔者采用XRD、ICP、SEM、XPS等分析手段,利用吸附试验方法,对硅钾矿肥不溶残余物进行了系统的环境矿物学性质研究,为残余物长期滞留土壤所产生的土壤环境效应评估提供了理论依据。尤其在模拟土壤环境下发现了矿肥残余物中大量沸石矿物的存在,初步为农业全组分利用富钾岩石奠定了基础。

10余年来,笔者的研究工作得到了华县荣昌建筑工程公司董事长李延荣先生的大力支持和长期资助;我的导师石平五教授对本人的研究工作、治学方法和态度做了精心指导,使笔者受益终身;我的同事邓军平老师、王铮老师、王贵荣老师、戴革联老师等,都为我的研究工作作出了贡献;我的学生杨利玲、冯海涛、宫展蒙、张析刚、杨敏等也参与了部分工作。在此一并致以深深的谢忱!

最后感谢我的爱人朱立女士,感谢我的女儿。

西安科技大学地质与环境工程系 端木合顺

2007年4月24日

富钾岩石植物营养组分的 活化机理与应用研究（摘要）

端木合顺

我国是一个缺乏可溶性钾矿资源的国家。世界化肥消费的养分比例，在发达国家 $m(N) : m(P_2O_5) : m(K_2O)$ 为 $1:0.42:0.42$ ，而我国仅为 $1:0.40:0.16$ 。随着农业种植结构的变化，经济作物迅速发展，将需要更高的钾氮比。就合理使用肥料来讲，钾肥已成为我国农业发展的瓶颈。综合分析我国钾矿资源特点，从某种意义上来说，要彻底解决我国钾肥自给，唯一的出路是在利用富钾岩石开发钾肥上取得突破性进展。提高产品有效组分含量，同时使固态残余物具有生物地球化学活性，是富钾岩石全组分农业利用的技术关键。

本书对含钾硅酸盐矿物在焙烧条件下的矿物结构变化进行了试验研究和表征，阐释了矿物之间的转变关系和转变条件。XRD 和 IR 图谱以及有效组分含量变化表明，单纯焙烧含钾岩石尽管可以改变矿物的结构，但由于有效组分低而不能作为硅钾肥使用。为使钾长石和伊利石转变为枸溶性（或水溶性）矿物，必须加入适当的辅料和矿化剂。

书中对选定熟料矿物的配方进行了相图分析和热力学计算，并对影响反应进行的诸要素（温度、物料粒度、保温时间以及矿化剂浓度）进行了动力学试验。笔者首次提出了建立在玻璃网络结构概念基础上的热法制作硅钾肥的配方理论，即将系统内氧化物组分按照其在玻璃网络体中的作用，划分为网络形成体和网络改性或修饰体，根据它们之间的量比关系（即模数）进行配料计算。试验研究表明，笔者提出的“模数”与物料的烧成温度具有

明显的对应关系；同时，配方“模数”可以表征玻璃态产品的网络结构解聚程度，相关系数 $R = 0.8995$ ；另外，酸溶试验表明，模数值与产品溶解率（总有效组分含量）对应关系良好，相关系数 $n = 0.9792$ 。该配方理论的建立，为提高热法制作硅钾肥的有效组分以及产品工艺制度的制定，提供了一揽子的解决方案。

通过对熟料单矿物（硅灰石）在酸溶液中的化学行为的研究表明，硅钾肥矿物在有机弱酸中的化学活性较好，影响硅钾肥肥效发挥的因素是土壤的 pH 和土壤的去硅化程度，还有土壤有机质的含量与种类；硅灰石在盐酸溶液中的化学行为表明，在反应体系 $\text{pH} \geq 2$ 的情况下，硅钾肥矿物大量溶出硅酸根形式的组分；溶解残余物表观密度降低、DBP 吸着率和比表面积增加表明，水合二氧化硅以多孔形式存在，这为硅钾肥具有保水保肥、改良土壤结构的观点提供了矿物学依据。

通过模拟植物根际酸性环境制得的硅钾矿肥不溶残余物矿物组合为：水钙沸石、片沸石、羟钙石和无定形物。研究了 pH 对 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附性能的影响和吸附机理。结果表明，受无定形 SiO_2 物相影响，当 $\text{pH} > 7$ 时，残余物对 Cd^{2+} 的吸附量明显下降；不溶残余物对 Cd^{2+} 的吸附程度符合 Freundlich 吸附等温式，也符合二级吸附动力学。残余物吸附 Cd^{2+} 的过程由颗粒内扩散控制，有效扩散系数为 $8.95 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ；实验温度下的吉布斯自由能变化 (ΔG) 的变化范围为 $-1.554 \sim -1.203 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，熵变 ΔS 为 $7.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，焓变 ΔH 为 $872.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，表明残余物对重金属离子的吸附是一个吸热反应过程。

利用 XRD、粒度分析、土壤风化模拟试验等方法，对黄土区土壤有效硅含量分布、土壤机械组成、黏粒矿物种类及含量分布、土壤溶液 pH 和土壤矿物风化过程中硅的析出规律进行研究。从陕北干旱区到关中半湿润区，土壤中蛭石含量从 0.18% 升高到

1.60%；高岭石含量从0.45%升高到1.84%，相应的土壤有效硅含量从 122.62×10^{-6} 升高到 463.95×10^{-6} 。土壤有效硅含量与黏粒矿物总量呈正比，与土壤溶液 pH 成反比，这与南方水田水稻土壤情况完全不同。模拟实验证实了土壤中存在的游离硅是硅酸盐矿物异成分溶解的结果。研究区土壤风化作用强度规律性变化，是造成区内土壤有效硅含量变化的主要原因。

本书的结论对富钾岩石开发来讲具有一定的实用性，对类似产品长期使用对土壤结构的影响也具有一定理论指导意义。

Study on Activation Mechanism and it's Appliance of Nutrition Component of Potass-bearing Rocks

DUANMU He shun

China have be a country who is short of solubility potassium ore resource. The nutrient proportion ($N: P_2O: K_2O$) that fertilizer have been consumed, is equivalent to 1:0.42:0.42 in the world, but 1:0.40:0.16 only in China. With change of plant structures and development of cash crops, China will require more potassic fertilizer. As for intelligent use of fertilizer, the potassic fertilizer is a choke point in China. Proceed from potassium ore resource in China, that potassic fertilizer is resolved completely by self-supporting, in some sense, a possible out is to utilize rich-in potassium rock fully. The keys of all component of potass-bearing rocks used for farming are to improve product's content of active ingredient and make leavings of silicon-potassium fertilizer have a geochemical activity.

The structure change of potassic silicate mineral have been studied and represented on roast condition. It was carried out that transformation relationship and condition among minerals. XRD, IR of the product and content change of active ingredient showed that roasting rich-in-potassium rock alone can not become silicon-potassium fertilizer for reasons of low content of active ingredient, in spite of change of their mineral structure. In order to make potassic-feldspar and illite turn into citrate-soluble (or water-soluble) mineral, potassic-feldspar and illite must mix with accessory material and mineralizer.

Analysis of phase diagram and thermodynamics calculation have been made for the formula of predetermined clinker minerals, the dynamics experiment having carried out on the key elements (the temper-

ature, material size, insulating time and content of mineralizer) affecting reaction velocity. The author has suggested for the first time batch formula theory building on glass network structure concept basis. The upshot of batch theory are that intrasystem oxides was divide into network-forming oxide, network-modifying oxide and network-finishing oxide according to their property, batch was computed according to quantitative rate (mode number) of network-forming oxide, network-modifying oxide and network-finishing oxide. The research indicated that the mode number have an obvious corresponding relation with roasting temperature, at the same time, mode number can be used for representing network structure's extent of depolymerization of glassie product, correlated coefficient $R = 0.8995$. However, acid dissolution experiment showed that mode number has a good correspondence with dissolution ratio (total content of active ingredient), correlated coefficient $n = 0.9792$. This batch theory provided a basic scheme for increase of active ingredient content and work out a engineering procedure.

The chemistry behavior research of wollastonite indicated that the silicon-potassium fertilizer have a chimica active in organic acid. The factors affecting manurial effect of silicon-potassium fertilizer, are not only soil pH and desilicification, but also content and type of organ in the soil.

Wollastonite chemistry behavior indicates that silicic acid can be dissolved out from silicon-potassium fertilizer in achlorhydric acid solution if pH of solution is not smaller than 2. That drop of apparent density, increase of DBP sorptive rate and specific surface for leavings indicate that hydrated silicon oxide is polyporous, those mineralogic alfeature presignify that silicon-potassium fertilizer have a role of conservation of both Moisture and Fertility and improving soil structure.

After active ingredient releasing, silicon-potassium fertilizer leave

half the substance (non-active ingredient) in soil. Leavings of silicon-potassium fertilizer, which anagenetic minerals are montmorillonite, heulandite and amorphous substance, were obtained in simulative circumstance of radicle, the adsorption mechanism and effect of pH on Cd^{2+} adsorption were studied. Being affected by amorphous SiO_2 , when pH value is more than 7, Cd^{2+} adsorption come down obviously; the Cd^{2+} adsorption equilibrium on leavings can be described in terms of Langmuir isotherm, the kinetic of Cd^{2+} on leavings fit second order kinetic model. The adsorption process is controlled by pore diffusion and the effective coefficient were $8.95 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. ΔG is $-1.554 \sim -1.203 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at the experiment temperature ($25 \sim 61^\circ\text{C}$), ΔS is $7.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ΔH is $872.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, which indicates that the adsorption process is endothermic.

The content and distribution of available silicon, grain size, clay minerals in the soil, pH of soil solution, and silicon solubility in the weathering process were studied by means of XRD, grain-size analysis and simulating experiment on soil weathering. The contents of vermiculite are from 0.18% up to 1.60% and those of kaolinite from 0.45% up to 1.84% from arid area (Shanbei) to semi-humid area (Guanzhong basin). The contents of available silicon in the soil are positively correlated with the contents of clay minerals and inverse ratio to pH of soil solution which was not same as that of paddy soil in southern China. The simulative experiment for soil weathering showed that dissociative silicon come from separate dissolving of silicate. The changing law of available silicon content was controlled by changing of weathering intensity in studied area.

The research is not only directive significance in practicality for the development of rich-in-potassium rock, but also importance significance for the reassessment of affecting soil structure in long-term application of silicon-potassium fertilizer.

目 录

第 1 章 富钾岩石资源农业利用的基本问题	(1)
1.1 从化学肥料的发展历史看富钾岩石资源的农业应用	(1)
1.2 含钾岩石中营养元素的主要生理作用	(4)
1.2.1 钾素的植物生理作用	(4)
1.2.2 钙、镁元素的植物生理作用	(7)
1.2.3 硅素的植物生理作用	(9)
1.3 富钾岩石农业利用研究现状	(15)
1.3.1 从富钾岩石中提纯钾盐的研究	(15)
1.3.2 焙烧 (熔融) 法制硅钾矿肥研究	(15)
第 2 章 富钾岩石资源概况	(19)
2.1 富钾岩石的定义与分类	(20)
2.2 我国钾长石矿产资源分布与开发利用	(21)
2.2.1 资源分布	(21)
2.2.2 开发利用现状	(28)
2.3 陕西省的富钾岩石资源	(31)
2.3.1 陕西省富钾岩石资源的分布	(31)
2.3.2 富钾岩石类型及其特征	(33)
2.4 硅钾肥原料基地的矿床地质特征	(41)
2.4.1 小秦岭豫陕交界地区的富钾岩石矿	(41)
2.4.2 淳化县三王沟 - 阎家沟伊利石黏土岩	(45)
第 3 章 与硅钾肥有关的矿物	(50)
3.1 硅酸盐晶体结构概述	(50)

3.2	硅钾肥的原料矿物	(55)
3.2.1	钾长石	(55)
3.2.2	伊利石的晶体化学特征	(62)
3.3	硅钾肥的熟料矿物	(64)
3.3.1	硅灰石	(64)
3.3.2	似长石	(66)
3.3.3	玻璃相物质	(70)
3.4	硅钾肥中的残余矿物	(72)
3.4.1	沸石	(72)
3.4.2	硅铝氧化物胶体	(76)
第4章	焙烧条件下钾铝硅酸盐矿物结构变化	(77)
4.1	粗面岩在焙烧过程中矿物结构变化	(77)
4.1.1	试验部分	(77)
4.1.2	矿石矿物结构变化机理	(79)
4.1.3	焙烧样料中钾的活化机理	(81)
4.2	辅料为白云石时焙烧粗面岩矿物的结构变化	(82)
4.2.1	试验原料	(82)
4.2.2	试验过程	(82)
4.2.3	结果与讨论	(83)
4.3	伊利石黏土岩焙烧过程中矿物的结构变化	(85)
4.3.1	试验原料及方法	(85)
4.3.2	焙烧过程中伊利石结构的变化	(86)
4.3.3	焙烧样料中钾、钾的活化	(88)
4.4	伊利石低温(低于1000℃)加料焙烧过程的矿物结构变化	(89)
4.4.1	试验部分	(89)
4.4.2	结果与讨论	(90)

第 5 章 利用富钾岩石制作硅钾肥的配方分析与计算	(94)
5.1 富钾岩石加料焙烧制作过程中的基本化学反应	(94)
5.2 配方计算与硅酸盐相图分析	(96)
5.2.1 辅料为灰石的配方计算与相图分析	(97)
5.2.2 配料为白云石的配方计算与相图分析 ...	(101)
5.3 玻璃态硅钾肥配方研究	(111)
5.3.1 问题的提出	(111)
5.3.2 配方设计的理论依据	(112)
5.3.3 配方计算	(115)
5.4 本章小节	(121)
第 6 章 硅钾肥形成过程中的热力学分析	(123)
6.1 复杂硅酸盐的热力学数据计算方法选择及示例 ...	(124)
6.2 钾长石热分解反应的 ΔG_T^0 计算	(127)
6.3 钾长石热分解热力学分析	(131)
6.3.1 单独焙烧富钾岩石	(131)
6.3.2 灰石 + 富钾岩石	(131)
6.3.3 富钾岩石 + M_1	(131)
6.3.4 富钾岩石 + M_2	(132)
6.3.5 富钾岩石 + 灰石 + $M_1 + M_2$	(132)
第 7 章 硅钾肥制作过程中的化学反应动力学研究	(133)
7.1 影响硅钾肥矿物生成化学反应速度的因素	(133)
7.1.1 温度	(133)
7.1.2 粒度	(134)
7.1.3 反应物的化学组成与结构	(134)
7.2 影响钾长石分解率因素的试验研究	(135)
7.2.1 试验设备与原料	(135)
7.2.2 试验过程	(136)

7.2.3	试验结果与讨论	(136)
7.3	反应动力学试验研究	(139)
7.3.1	反应温度对热分解速率的影响	(139)
7.3.2	矿化剂浓度对热分解速率的影响	(142)
7.3.3	钾长石粒度对热分解速率的影响	(143)
第8章	高纯度硅钾肥工艺原理试验研究	(146)
8.1	问题的提出	(146)
8.2	烧成试验	(147)
8.2.1	物料熔融温度与模数的关系	(148)
8.2.2	粒度对保温时间的影响	(150)
8.3	烧成物矿物相	(151)
8.3.1	玻璃态烧成物	(151)
8.3.2	晶体态烧成物	(154)
8.4	模拟土壤溶液的酸溶试验	(156)
8.4.1	试验条件与过程	(156)
8.4.2	玻璃态硅钾肥	(157)
8.4.3	玻璃与晶体混合态硅钾肥的酸溶试验 ..	(158)
第9章	肥效发挥机理研究	(160)
9.1	硅灰石在有机酸中的溶解试验研究	(160)
9.1.1	试验的目的与条件	(160)
9.1.2	硅灰石在有机酸中的溶解率	(161)
9.1.3	矿物-有机酸体系溶解机理探讨	(163)
9.1.4	结论	(167)
9.2	硅灰石在盐酸中的溶解试验	(168)
9.2.1	硅灰石矿物与盐酸反应条件	(168)
9.2.2	产物颗粒的表面电位	(169)
9.2.3	硅灰石与酸的反应模式	(170)
9.2.4	结论	(171)