

内部资料

注意保存

化 学 工 业 部

郑 州 工 学 院

钙 镁 磷 肥 论 文 集

第 一 集

(1963—1981年)

郑州工学院化工系磷肥研究组编

——1983——

一九六三年

- 1、许秀成：含镁熔融矽肥物理化学研究第一报
含镁熔融矽肥玻璃体的结构，1963年
10月完成 (FCMP 1-63) 原载：新乡
师范学院学报第四卷，第4期，65-72
页 (1963) 1

一九七九年

- 2、许秀成：加强科学研究，促进钙镁矽肥发展
1979年3月完成 (FCMP 2-29) 在
中国化工学会化肥学会成立和化肥科技发展
方向讨论会上宣读。载于：化肥工业，第5
期，41-44页，(1979) 19
- 3、许秀成：钙镁矽肥不同矿种的合理利用第一报
硅钙 (镁) 质中、低品位矽矿的合理利用
1979年11月完成 (FCMP 3-79) 35
- 4、许秀成：钙镁矽肥不同矿种的合理利用第二报
高硅质中、低品位矽矿的合理利用
1979年12月完成 (FCMP 4-79) 56

一九八〇年

5、许秀成。钙镁矽肥 不同矿种的合理利用 第五报

高品位矽矿的合理利用 1980年5月

完成 (FCMP 5—80) FCMP 3—79,

FCMP 4—79, FCMP 5—80, 在中国化工

学会化肥学会《矽肥生产技术座谈会》

1980-6 宣读.....74

6、许秀成。钙镁矽肥技术讲座《钙镁矽肥玻璃

体结构及其研究方法》1980年5月完成

(FCMP 6—80) 云南省化学石油工业厅

1980年5月举办.....97

7、许秀成：矽肥技术讲座第一讲矽肥的作用

1980年3月完成 (FCMP 7—80)

应河南省化工石油厅而作.....137

8、樊继轩：利用差热分析法研究钙镁矽肥的反

玻璃化过程 1980年12月完成 (FCMP 8—80)

载于：郑州工学院第一期，75—81页。

(1981).....151

一九八一年

9、刘永恩 (漯河市环境保护监测站)：差示光度法测

定磷矿石和钙镁磷肥中高含量 P_2O_5	
1981年3月完成 (FCMP 9-81)	165
10、张宝林 利用陕西金家河磷矿生产钙镁磷	
肥的实验研究 1981年3月完成	
(FCMP 10-81)	173
11、赵尔胜 钙镁磷肥不同配料的熔点图 (湖	
北大峪口、刘冲磷矿	
1981年6月完成 (FCMP 11-81)	191
12、许秀成 利用电子计算机确定钙镁磷肥的	
配料范围 1981年6月完成 (FCMP 12-81)	
载于: 化肥工业 第3期 47-54页,	
(1982)	208

含镁熔融磷肥 物理化学研究第1报

含镁熔融磷肥 玻璃体的结构

郑州工学院 许秀成

含镁熔融磷肥是由磷矿、含镁硅酸盐矿石(如蛇纹岩、顽火辉岩等)、硅砂为原料,于高温下($1350-1500^{\circ}\text{C}$)熔融,将熔融物骤然冷却而获得的一种玻璃态物质。其中的磷,以能被植物吸收的“枸溶性”形态而存在,在我国通称之为“钙镁磷肥”。这种磷肥,由于生产时不需消耗酸碱、生产过程简单和产品的物理性能好,因此,虽然它的生产史是磷肥中最年轻的品种之一(1943年开始生产),但至1959年,其世界年产量估计已超过150万吨〔1〕。特别是作为肥料,含镁熔融磷肥是碱性肥料及含有能改良土壤的铁离子,因此,它对酸性土壤及缺铁的沙质土壤的肥效,比过磷酸钙还高。所以,在那些具有大面积酸性土壤,或因连年施用硫酸铵而使土壤酸化的国家,含镁熔融磷肥得到了特别迅速的发展。例如,日本从1950年开始生产以来至1960年,10年产量由1.7万吨增加到40万吨,增长了21倍〔2〕。在我国,1958年以来,钙镁磷肥的生产,得到了特别迅速的发展,在合理施用的条件下,其肥效也是完全肯定的(特别在我国江南广大地区的酸性土壤中)。

目前钙镁磷肥的生产，在我国南方各省，已经正在稳步地发展。

尽管含镁熔融磷肥已大量生产并且广泛施用着，但它的分子结构、性质至今尚未研究清楚。现行使用的几种教科书，对它的论述是很不一致的。例如，华东化工学院等编《无机物工学》中认为：

“含镁熔融磷肥玻璃体是一种含有不定组成磷酸盐和 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 及少量磷灰石、硅酸钙、硅酸镁等的固溶体，磷酸三钙为均匀分布在玻璃体内的结晶。”〔3〕而大连工业专科学校等校合编的《无机物工艺学》中则又认为“由于磷酸钙与硅酸镁发生交互置换反应而生成磷酸镁，后者具有很高的可溶性。”〔4〕天津大学试用讲义《无机肥料工艺学》认为“在含镁熔融磷肥玻璃体中存在的是细分散的 $\alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 它是可溶性的”〔5〕。由于理论上的混乱，因而实际生产只有凭经验进行，生产中的配料，各国的经验数据也彼此相差很大〔6〕。这种情况是不能满足改进生产及提高教学质量的要求的。近年来，安藤、金泽、佐多等，对含镁熔融磷肥进行了大量的实验研究，本文主要根据他们的研究结果，并结合最近发展起来的“玻璃结构无定形—晶子学说”的知识，试图从理论上分析含镁熔融磷肥玻璃体的结构，作为进一步进行含镁熔融磷肥物理化学实验研究的理论基础。

1. 含镁熔融磷肥制造时的主要反应过程

根据差热分析(图一)〔7〕表明：磷矿，蛇纹石和硅砂混合物

物在加热炉中加热时

于500℃以下主要

进行附着水分的蒸发；

在575℃进行着β

石英——α石英的晶

形转变(图a点)；

在600℃开始蛇纹石

进行脱水分解反应；

在700℃脱水分

解速度最大(b点)。

硅酸镁先成非晶质状

态；温度继续升高，

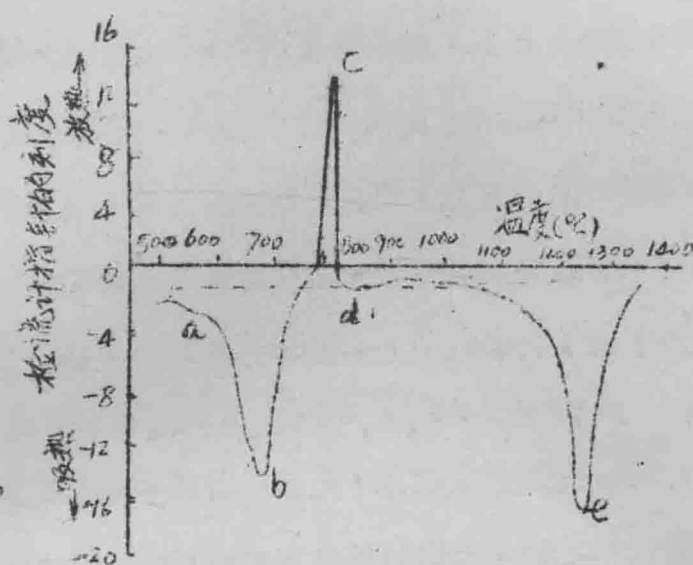
则形成结晶态的正

硅酸镁及无定形硅

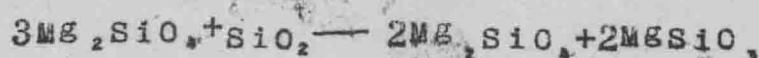
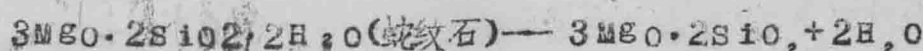
酸；温度再高又变为正硅酸镁和偏硅酸镁。因之，在约-810℃附

近(c点)引起激烈放热反应。蛇纹石各阶段分解、再结晶的反应

式可表征如下。



图一 含镁熔融矽肥制造中差热分析曲线



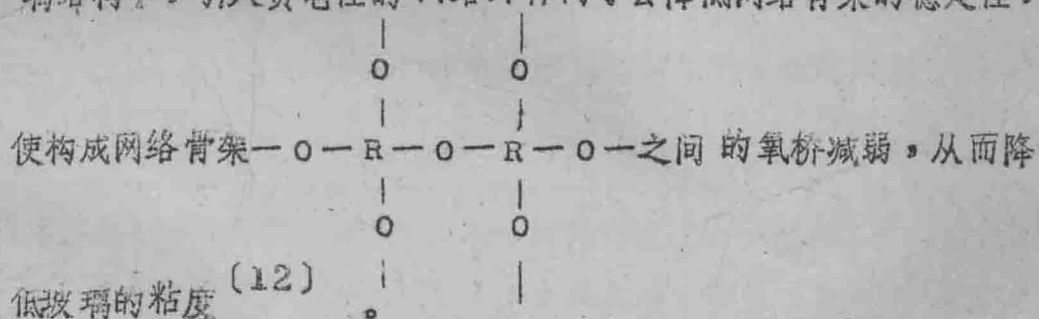
在800-1000℃之间，磷矿中所含 CaCO_3 ，分解放出 CO_2 （a点）；当加热温度大于1000℃物料开始烧结软化，伴随激烈吸热（e点），根据X射线衍射分析，蛇纹石和硅砂首先非晶质化并熔融，随后至1250-1300℃磷矿亦软化并最后熔入 MgO-SiO_2 系熔融体中〔8〕。在熔融状态下，除进行氟化部分脱氟；部分的氧化铁、氧化镍（蛇纹石中的杂质）被还原成含镍磷铁外〔9〕，没有进行别的反应。而原料组成分别离子集团或离子状态存在于熔体中，将熔体骤然冷却，则获得玻璃态的含镁熔融磷肥。据X射线衍射分析，在含镁熔融磷肥中并没有进行 $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 这样的置换反应〔10〕。磷肥中的磷变为有效状态，完全是因为玻璃化的结果。因此，要了解含镁熔融磷肥，就必须研究这种玻璃体的结构。

II、玻璃体结构的一般概念

按照最新建立的概念，玻璃体是一种具有近程有序区域（晶子）的无定形物质。

关于玻璃体的结构过去主要有两种学说：“无规则网络学说”认为：玻璃体主要是由组成玻璃的离子、原子或原子团相互不断联系着形成无规则的、连续的网络，而其他离子（所谓“调整物”或网络外体）与网络无结构上的联系，只是无规则地、统计地分布在网络的空穴中；该学说强调了玻璃体中的均匀、连续和有序性。而

“晶子结构学说”认为：玻璃的结构是由一些超微晶体（晶子）所组成的，晶子不同于一般微晶，而是带有晶格变形的有序排列区域，它们分散在玻璃中的无定形区域连续网络中，从晶子部分到无定形区域的过渡是逐步完成的，而无明显的界限；晶子结构学说揭露了玻璃的微观不均匀性及近程有序性。近年来，这两种学说逐渐接近而提出了关于“玻璃结构无定形——晶子学说”：即认为构成玻璃体的网络也有一定程度的规律性，而且网络外体离子，在网络空穴中所处的位置也不是任意的，而有一固定的配位关系，其配位数及离子电场强度对玻璃形成及其性质变化有所影响，例如，在玻璃结构中，引入负电性的网络外体离子会降低网络骨架的稳定性，



判断那些元素的氧化物能够进入网络结构而形成玻璃体。而那些元素的氧化物，只能在网络之外起调整物作用的方法有许多种，其中最常用的是根据孙光汉所提出的单键强度概念来判别的！(13)

$$A = \frac{B d}{n} \dots\dots\dots (1)$$

式中：A—单键强度（千卡／克分子）

E_d —离解能，系指每克原子阳离子与氧结合组成 MO_x 后（ x 为氧化物 M_mO_n 中的 n/m 比）离解成气态原子所需的能量（千卡/克分子）

n —配位数，为直接围绕于任何一个阳离子的氧原子数目。

孙光汉认为：进入网体结构的是那些具有高单键强度的氧化物，它们的 $A > 100$ 千卡/克分子。而具有低单键强度 $A < 60$ 千卡/克分子的元素氧化物，本身不能形成玻璃体而成为网络外体作调整物。而 $A = 60 - 100$ 千卡/克分子的元素氧化物为中间物，它们可以部分的进入网络结构中，而部分留于网络之外，在含铁熔融磷肥中存在有 SiO_2 、 P_2O_5 、 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 ，等氧化物，按单键强度分类如表一：

氧化物中的阳离子	价数	每克分子氧化物的离解能 E_d (千卡)	适宜的氧配位数 (n)	单键强度 A (千卡/克分子)	阳离子离子半径 (A°)	在玻璃结构中起的作用
Si	4	424	4	106	0.41	玻璃形成物(进入网络结构)
P	5	442	4	111	0.34	
Al	3	317-402	4 6	79-101 53-67	0.50	中间物
Mg	2	222	4 6	56 37	0.65	调整物
Ca	2	257	6 8	43 32	0.98	
Fe*	2 3	/	/	/	0.75 0.60	(网络外体)

*Fe：原著无数据

必须指出，上述的判别仅能作为参考，不同著者用不同的因子来判别其结果略有出入。例如，Erametsaolavi根据另一种方法，来判别元素形成玻璃的能力〔14〕与孙光汉单键强度判别法不同之点，是B₂O₃亦属于能形成玻璃体的元素。

此外，随玻璃组成不同，由于各离子的相互影响，也会改变某元素进入玻璃网络结构的能力。下面就分别讨论含铁溶融磷肥玻璃体中各离子所处的状态。

III、含铁溶融磷肥玻璃体中各离子所处的状态

(一) $\text{SiO}_2 : \text{SiO}_2$ 为硅酸盐玻璃主要的玻璃形成体。它可以以 SiO_4 四面体联成多维无序网络，其网络大小决定于系统中 $\frac{\text{O}}{\text{Si}}$ 原子比：当 $\frac{\text{O}}{\text{Si}} = 2$ 时 $(\text{SiO}_2)_\infty$ 四面体构成三维空间无限扩

展的网络结构；当 $\frac{\text{O}}{\text{Si}} = 2.5$ 时，构成由四面体所组成的在二维空间无限延展的平面网络，可以用 $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_\infty$ 表示；当 $\frac{\text{O}}{\text{Si}} = 3$ 时，形成由四面体所组成的在一维空间延展的链状或环状结构，即 $(\text{SiO}_3^{2-})_x$ ；当 $\text{O}/\text{Si} > 3$ 时，则大的链状结构被分割为许多小的链状结构，而构成每个小的链状结构的四面体个数 (x) 与 $\frac{\text{O}}{\text{Si}}$ 的

关系可由②式确定：
$$\frac{\text{O}}{\text{Si}} = \frac{3x+1}{x} \dots\dots\dots ②$$

②式当 $x \rightarrow \infty$ 时 则 $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{3x+1}{x} = 3$ 相当于一维空间无限延展

的链状结状；

② 式当 $x=1$ 时，则 $\frac{O}{Si}=4$ 相当于一个单独的 $(SiO_4)^{4-}$ 四面体。

当有几种阳离子同时进入网络结构内，则网络的大小，由系统中总氧离子和所有进入该网络结构的阳离子之比（通常略写为 $\frac{O}{NWF}$ ）

来确定。在含镁熔融磷肥玻璃体中，由于氧离子多， $\frac{O}{NWF}$ 大于或

近于 3，所以 SiO_2 是以 $(SiO_4)^{4-}$ 的链状结构存在于玻璃体中。

(二) P_2O_5 ： P_2O_5 在磷酸盐玻璃中，是以 PO_4^{3-} 四面体构成多维无序网络的。在含镁熔融磷肥中，由于有 SiO_2 存在，同时系统中氧离子又很多，是 SiO_4^{4-} 四面体构成网络结构呢？还是 PO_4^{3-} 构成网络结构呢？或者是构成二者的混合网络呢？金泽专门研究了这个问题〔15〕，他认为这主要需从 $P-O$ ， $Si-O$ 的键强度来判断：

(1) 根据前表一单键强度来看， $Si-O$ 的单键强度为 106 千卡/克分子，而 $P-O$ 为 111 千卡/克分子。

(2) 根据 Pincus 的建议〔13〕，两个离子间的键能 (E) 可由下式确定：

$$E = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{R_{12} - 2} \dots\dots (3)$$

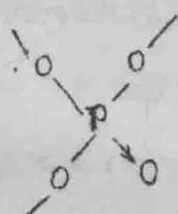
式中： Z_1 与 Z_2 为离子价， e 为电子电量， R_{12} 为原子间距离。

由于 P^{5+} 的离子价大于 Si^{4+} ，所以 $P-O$ 间的键能大于 $Si-O$ 间的键能。

(3) P^{5+} 在玻璃中可以阻碍硼离子由 3 配位的 BO_3 ，变为 4 配位的 BO_4 ，而 Si^{4+} 没有这种能力，这表现出 P^{5+} 对氧的亲合力大于 Si^{4+} 。

由以上事实可看出 $P-O$ 间的结合力大于 $Si-O$ 间的结合力。因此，金泽认为，由于含镁熔融磷肥中 O^{2-} 很多，当熔融液冷却时，首先生成 PO_4^{3-} 四面体，剩下的氧再和 Si^{4+} 结合形成硅酸链状结构， PO_4^{3-} 成单独状态存在于玻璃体中，而不构成链状结构。由此可见，单键强度愈大的元素，当系统中氧多时，并不进入网络结构中，由于夺得足够的氧而呈单独的四面体状态，只由单键强度较小的元素组成网络，当系统中氧少时，则所有单键强度高的元素，都进入网络形成混合型网络结构。

著者认为，磷原子外层有 5 个电子 ($3s^2 3p^3$)，由于进行不等性杂化的结果， PO_4^{3-} 四面体结构式可表示为：在磷的一个



个杂化轨道上有一孤对电子与 O^{2-} 形成共价键，而磷的另外三个等性的杂化轨道，则分别与三个 O^{2-} 形成了共价单键，因而 PO_4^{3-} 四面体的三个顶角由于氧还有成键能力，尚可与其它离子结合，而不是呈单独状态存在。这

将在后面讨论。

(三) Al_2O_3 ：根据表一，当铝的配位数是4时， $A = > 79 \sim 101$ 千卡/克分子，当铝的配位数是6时 $A = 53 \sim 67$ 千卡/克分子。因此，铝有可能成为 AlO_4^{3-} 四面体而进入网络结构。下面的事实可说明这点：

(1) 永井〔16〕在用磷酸铝矿作为原料制造熔融磷肥时发现：由于 Al_2O_3 的存在，虽然用 x—射线衍射测定产品玻璃体，但产品中磷的枸溶性低。这说明 AlO_4 进入了玻璃网络，稳定了玻璃体的结构，而降低了磷的溶解性。

(2) 金泽〔17〕在研究熔融含镁磷肥制造中 Al_2O_3 的影响时，发现高 Al_2O_3 的磷肥枸溶性低的原因之一，是由于形成网络结构的阴离子增加，而使玻璃结构强化的结果。

(3) 根据 Al_2O_3 在玻璃体中的分子折射系数，认为 Al_2O_3 至少有一半呈4配位体而进入玻璃网络结构〔18〕。

在铝硅酸盐中， AlO_4 与 SiO_4 可以构成混合网络，但 AlO_4 也可以和 PO_4 联结成 Al—P—Al—P 型的 AlPO_4 结构〔19〕，但根据安藤的研究〔20〕，当用2%浓度的柠檬酸测定磷肥枸溶率时，对80千卡/克分子以上的键，以2%的柠檬酸是难以切断的。若构成 —O—Al—O—P—O—Al—O— 的结构，则四配位 Al—O 间的单键强度为 $79 \sim 101$ 千卡/克分子，而 P—O 间为 111 千卡/克分子。因此，它们在2%柠檬酸中是不能溶解的。

但事实上含镁熔融磷肥能很好地溶解在该溶液中。因此，必须认为进入玻璃体网络中的 AlO_2 是和 SiO_2 联结的而另一部分 Al^{3+} 取 6 配位结构而处于网络之外。

(四) CaO : Ca^{++} 半径大 ($0.98 \text{ \AA}$) 而单键强度小 ($32 - 43$ 千卡/克分子)，因此它在玻璃结构中常取 6 配位或 8 配位而存在于网络结构的空穴中 (即网络外体)， Ca 容易处于 SiO_2 周围还是 PO_4 周围呢？这需由离子电场强度之差决定。根据 Die tzel 的研究，融液中存在两种氧化物时，它们之间的亲和力，决定于两阳离子电场强度之差 (15) 该差值愈大则亲和力亦愈强。离子电场强度 (e) 由⑤式确定：

$$e = \frac{Z}{R^2} \dots\dots\dots \textcircled{5}$$

式中： z — 原子价， R — 氧化物中阳离子和氧离子之间的距离。

在含镁熔融磷肥熔融液中，各离子电场强度的大小次序为 $\text{P}^{5+} > \text{Si}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 因此 Ca 就易于配置在 PO_4 四面体周围，而以离子键与 PO_4 四面体中三个不饱和键的顶角相连构成 $\text{Ca}-\text{PO}_4$ 集团，即构成玻璃体中的近程有序区域——晶子，由于 MgO 的存在， $\alpha-\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ $\beta-\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ 的转变温度在 1450°C 以上 (21)，因此晶子是 $\beta-\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ 的雏形，而不是 $\alpha-\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ 的雏形。由于系统中 $\frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5} > 3$ ，

因此Ca除主要配置在 PO_4 周围之外，还有一部分配置 SiO_2 四面体的周围，佐多在研究含铁熔融磷肥熔融液的结晶时〔22,23〕，发现有透辉石的结晶($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)出现，也可说明这点。

(五) MgO ：含铁熔融磷肥的特点，就在于含有大量的 MgO 。

许多实验表明，加入 MgO 时磷肥的枸溶性有良好的影响：

(1) 春日井很早就发现，在含铁熔融磷肥制造中，以硅酸钙代替蛇纹岩，磷肥的肥效大大降低〔24〕。

(2) 安藤在研究磷肥的氟含量与磷的枸溶性的关系时发现，不含 MgO 的熔融磷酸三钙产品中 $F > 0.5\%$ ，磷的枸溶率即使水淬也低于80%，而含铁熔融磷肥 F 含量达2%，水淬物磷的枸溶率也近于100%， $F = 0.5\%$ 时，即便空气冷却磷的枸溶率也在95%以上。这说明 MgO 的存在，可以抑制玻璃体中 $\text{Ca}_2\text{F}(\text{PO}_4)_2$ 结晶的生成。

(3) 苏联用含铁多的卡拉都磷矿为原料生产脱氟磷肥时，比用含铁少的磷灰石精矿所得产品枸溶性磷含量高，A. N. Cоrnakov用X-射线衍射法研究〔25〕，认为铁在脱氟磷肥中积极的作用在于形成易溶的硅酸镁盐。

MgO 在含铁熔融磷肥中的作用是很少有人讨论过的，著者认为这必须从 MgO 在磷肥玻璃体中的状态来分析。

若根据孙光汉的判别 MgO 应该属于网络外体的调整物，但根据Erämettä Olavi判别， MgO 应属于进入网络结构内的离子。

实际上，在含镁熔融磷肥玻璃体中， Mg 主要取 6 配位处于网络结构的空穴中，而有少部分取 4 配位而构成网络结构的一部分〔20〕。根据离子电场强度之差， Mg 应该配置在 SiO_4 的周围，前面说过 Ca 也有一部分配置在 SiO_4 四面体的周围，由于 Mg 和 Ca 的负电性不同，它们对 SiO_4 四面体上的氧离子的吸引力不等，因此在 SiO_4 周围造成不对称电场，使 SiO_4 由共价键变成极性共价键，这些都有利于形成玻璃体结构。同时，由于 Mg 的负电性强，根据前述，它将降低 SiO_4 网络结构的稳定性，降低熔融体的粘度；又据清浦的测定，标准组成的含镁熔融磷肥在 $1350-1400^{\circ}C$ 时粘度为 $5 \sim 20$ 泊〔26〕，比之同一温度一般玻璃、炉渣等粘度为低。此外在 $CaO-MgO-SiO_2-P_2O_5$ 四元系统中，最低熔点区域是在 $CaO:MgO:SiO_2 = 1:1:1$ 的附近〔27〕，因之在磷矿中加入硅酸镁就能在较低的温度下形成粘度较低的玻璃体，这可以认为是 MgO 的重要作用之一。

另一方面， MgO 也有一部分配置在 PO_4^{3-} 的周围，安藤在研究 $Ca_3(PO_4)_2-Mg_3(PO_4)_2$ 系统时，就发现存在有 $Ca, Mg, (PO_4)_4$ 化合物〔28〕。同理，在 PO_4^{3-} 的周围存在 Ca, Mg 不对称电场，也就增加了 PO_4^{3-} 排列成 $Ca_3(PO_4)_2$ 或磷灰石结晶的阻力。

(六) $FeO-Fe_2O_3$: