

利用差热分析法研究 钙镁磷肥的反玻璃化过程

化工系磷肥科研组

樊继轩执笔*

提 要

钙镁磷肥在热力学上属于介稳态。在一定条件下会转变为稳定的晶态，而使产品有效 P_2O_5 降低，此一转变过程称为“反玻璃化过程”。

本文介绍了利用差热分析，X—射线衍射分析及化学分析研究钙镁磷肥的“反玻璃化过程，”并确定了“反玻璃化温度。”

本文研究结果可为生产中控制合理的工艺操作条件提供理论依据。

一、前 言

差热分析是利用物质在加热过程中所发生的热效应来研究物质性质的热分析方法。可用于研究熔融钙镁磷肥（以下简称钙镁磷肥）生产过程中物料间发生的变化及钙镁磷肥的反玻璃化过程。

钙镁磷肥是用磷矿与含镁矿石，〔例如蛇纹石（ $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ ）或白云石（ $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ）〕与硅石（ SiO_2 ）等配合成一定比例的炉料，在 $1400^\circ C$ 以上的高温熔融，然后将熔融物水淬骤冷使成玻璃状碎渣，经干燥，磨细所获得的一种硅酸盐玻璃体肥料。

其中 Ca^{2+} ， F^- ， PO_4^{3-} 呈离子状态被构成玻璃体的硅氧四面体〔 SiO_4 〕 $^{4-}$ 网络所阻隔，不能形成 $Ca_5F(PO_4)_3$ 结晶。而2%的柠檬酸却可以从玻璃体中浸取出其中的 PO_4^{3-} 及其它组份。这种能被柠檬酸所浸取的 PO_4^{3-} 称为有效 P_2O_5 。但是玻璃体在热力学上属于介稳态，加热至一定的温度就会转变为稳定的晶态；处于晶态下的钙镁磷肥，其中的磷以氟磷酸钙〔 $Ca_5F(PO_4)_3$ 〕的形式存在，属于难溶性 P_2O_5 ；植物不能吸收利用，从而使钙镁磷肥中的有效磷（ P_2O_5 ）大幅度降低。因此需要研究钙镁磷肥由玻璃态转变为晶态的温度。

* 参加试验工作的还有：魏泮昆，林兰英，梁玉珍，刘永恩，许秀成。

一般来说，由玻璃态转变为晶态的过程称为“反玻璃化”过程。开始转变的温度称为“反玻璃化温度”。“反玻璃化温度”可由差热分析仪测定，确定“反玻璃化温度”对控制钙镁磷肥生产过程中的干燥温度有重要的意义。

二、实验方法

物料当其自身发生物理变化（如脱水、晶形转变、熔融、结晶等）或者发生化学变化（如分解、合成等）时均伴随有热效应产生（吸热或放热）。而每一种物质的这些变化均是在特定的温度范围内产生的。

差热分析法就是利用物质的这一性质，将一种在加热过程中，其结构不产生分解、相变的物质（称为中性物）装在特制的坩锅内，置于差热电偶的一端；而将等量的被测物质装入同一规格的另一坩锅内，置于差热电偶的另一端。再将这些装有样品和中性物的坩锅和差热电偶装入样品池内，置于电炉内升温，通过适当的工作机构，被测物质的热效应，就以差热曲线的形式表示出来。图1就是最简单的差热分析仪原理图。

本次试验采用的是有电子放大装置的自动记录式差热分析仪（CFS—II型）。其主要原理是：通过晶体管直流放大器，把由差热电偶产生的微弱热电势讯号放大，最后通过伺服马达转化为机械能，带动记录笔，描绘出差热曲线。

试验主要是为合理利用陕西金家河中、低品位磷矿（含 P_2O_5 23.89%）提供有关依据，其次也用相同方法测试了扬州磷肥厂的含钾钙镁磷肥。现以金家河磷矿为例，其试验步骤如下：

1. 首先做出金IV（中低品位磷矿合理利用试验：金家河磷矿第4号方案）的差热曲线图谱，如图2。

2. 然后根据差热曲线图谱上出现的放热峰，吸热峰（即热效应）的顺序，选取若干个温度点，分段做差热分析试验。分别加热至选定的温度点停机，取出被测钙镁磷肥试样并分为二份。

3. 一份做全磷，有效磷的化学分析，并算出各点的转化率。

$$\text{转化率} = \frac{\text{有效磷含量}}{\text{全磷含量}} \times 100\%$$

然后把各点的转化率标在“转化率—温度”图上，就可作出金IV在加热过程中的转化率曲线图，如图3。

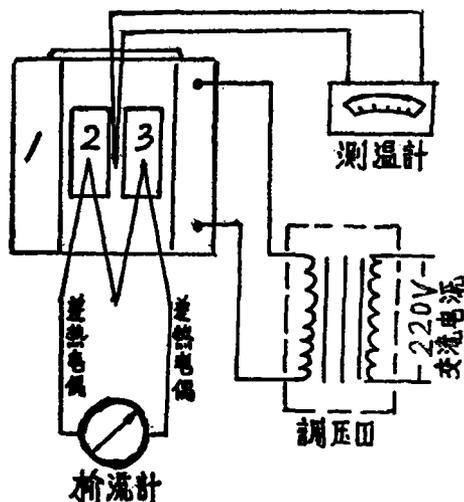


图1 差热分析仪原理图

1. 差热电炉 2. 试样 3. 中性物

4.另一份试样做X射线粉末衍射分析,而得出不同加热温度下金IV钙镁磷肥的X射线衍射图谱(图4,图5,图6,图7)。由X射线衍射图,通过查有关手册,就可确定在该温度下金IV钙镁磷肥析出了哪一种结晶。

通过上述试验方法,就可确定金IV钙镁磷肥的“反玻璃化温度”。

三、试验结果

表1:金IV钙镁磷肥配料试验原始数据

| 配 料 (份) | | | 炉料组成 (分子比) | | | | 预热时间 | 熔 融 过 程 | | 产 品 化 学 分 析 | | |
|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|------|------|------------------|------------|-------------|------------|--|---|------------|
| 金家河 磷矿 | 信阳 蛇纹石 | 宝丰 焦炭灰 | P ₂ O ₅ | CaO | MgO | SiO ₂ | 炉门口 预 热 | 温 度 (°C) | 时 间 (分) | 全磷: P ₂ O ₅ % | 有效磷: p ₂ O ₅ % | 转 化 率 % |
| 100 | 40.34 | 6.02 | 1.00 | 4.62 | 2.70 | 3.31 | 25分 | 1500 | 5 | 16.55 | 16.15 | 97.58 |

试验条件:炉料放入石墨坩锅,在硅钼棒箱式电阻炉内熔融,炉料取出后进行水淬干燥,并研磨至通过80目筛。

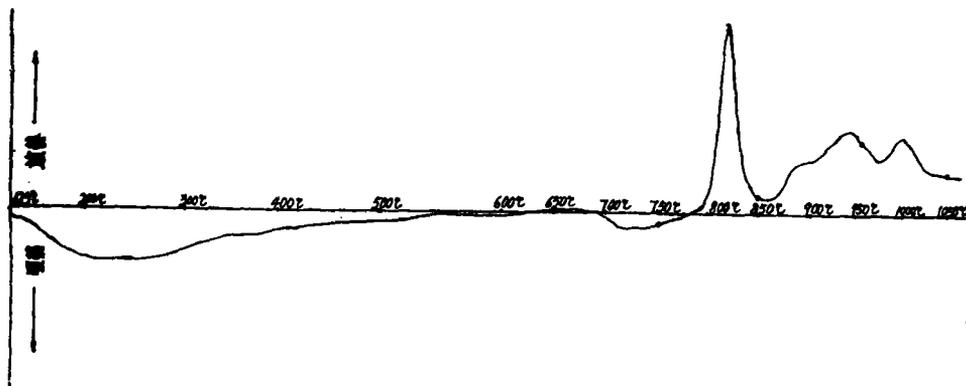


图2 金IV钙镁磷肥衍射图
试验条件:差热量程30μV,升温速度13°C/分,分别在650°C、750°C、850°C、950°C、1050°C温度点停机。

试验条件:差热量程30μV,升温速度13°C/分,分别在650°C、750°C、850°C、950°C、1050°C温度点停机。

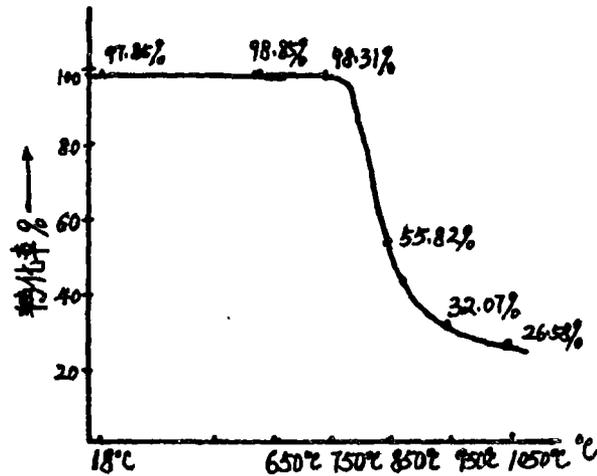


图3. 金IV转化率—温度曲线图

表2: 不同温度点停机后试样的化学分析:

| 温 度℃ | 18℃ | 650℃ | 750℃ | 850℃ | 950℃ | 1050℃ |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 全 磷: P ₂ O ₅ % | 16.55 | 16.53 | 16.52 | 16.57 | 16.59 | 17.00 |
| 有效磷 P ₂ O ₅ % | 16.15 | 16.34 | 19.24 | 9.25 | 5.32 | 4.52 |
| 转化率 % | 97.58 | 98.85 | 98.31 | 55.82 | 32.07 | 26.58 |

图4*: 750℃时金IV的X射线衍射图无结晶析出(注*: 试样在18℃, 650℃, 750℃加热时均无结晶析出, X—射线衍射图谱相同, 所以只取750℃加热时的X射线图做为代表)。

图5: 850℃时金IV的X射线衍射图。

析出结晶: 1.磷灰石, Ca₅[F(PO₄)₃], 2.贵橄榄石 [Mg_{0.9}—0.7Fe_{0.1}—0.3]₂[SiO₄], 3.铁橄榄石 [Fe_{0.9}—1Mg_{0.1}—0]₂[SiO₄]

图6: 950℃时金IV的X射线衍射图。

析出结晶: 1.磷灰石Ca₅[F(PO₄)₃], 2.贵橄榄石 [Mg_{0.9}—0.7Fe_{0.1}—0.3]₂[SiO₄], 3.铁橄榄石 [Fe_{0.9}—1Mg_{0.1}—0]₂[SiO₄], 5.顽火辉石Mg₂[Si₂O₆]

图7: 1050℃时金IV的X射线衍射图。

析出结晶: 除上述结晶, 尚析出4.斜顽辉石Mg₂[Si₂O₆]。

表 3. 金 IV 钙镁磷肥在差热分析中不同温度时可能发生的变化:

| 温 度 (°C) | 差热曲线 | 可能进行的物理化学变化 | 备 注 |
|-------------------|------|--------------------------------|--|
| <125°C | 吸 热 | 吸附水的脱除 | 析出晶体的 化学分子式见 文中图 4 —— 图 7 说明。 |
| <750°C | 吸 热 | 玻璃体膨胀, 结构松弛 | |
| 750°C— —850°C | 放 热 | 析出磷灰石, 少量贵橄榄石, 铁 橄榄石结晶。 | |
| 850°C— —950°C | 放 热 | 析出磷灰石, 贵橄榄石, 铁橄榄 石, 顽火辉石结晶。 | |
| 950°C— —1050°C | 放 热 | 除上述结晶外, 析出斜顽辉石。 | |

四、 讨 论

1. 对于本实验所采用的试样在加热至750°C之前, 产品的转化率基本保持不变, 并略有增加。(见表 2, 图 3) 由X射线衍射图(图 4)表明试样仍为玻璃体。在此温度范围内出现的不大的连续吸热峰(图 2), 是与玻璃体的不断膨胀有关。

表 4: 钙镁磷肥膨胀系数测定值*

| | | | | | | | | |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 温度区域 (°C) | 20—50 | 20—100 | 20—150 | 20—200 | 20—250 | 20—300 | 20—350 | 20—400 |
| 膨 胀 率 (%) | 0.011 | 0.034 | 0.072 | 0.122 | 0.206 | 0.218 | 0.250 | 0.330 |
| 膨胀系数 ($\times 10^6$) | 3.67 | 4.25 | 5.54 | 6.78 | 8.96 | 7.79 | 7.58 | 8.68 |

| | | | | | | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|
| 温度区域 (°C) | 20—450 | 20—500 | 20—550 | 20—600 | 20—650 | 20—700 | 20—750 | 至 750°C后 |
| 膨 胀 率 (%) | 0.399 | 0.430 | 0.466 | 0.451 | 0.478 | 0.607 | 0.477 | 样品急剧 |
| 膨胀系数 ($\times 10^6$) | 9.28 | 8.96 | 8.42 | 7.78 | 7.59 | 8.93 | 6.53 | 收缩 |

*试样系云南玉溪磷肥厂供出口的钙镁磷肥(T-P₂O₅ 24.24%, C-P₂O₅ 23.71%, 转化率97.83%, CaO 35.86%, MgO 11.81%, SiO₂ 21.15%, Fe₂O₃ 2.45%, Al₂O₃ 2.72%)。由本科研组委托郑州第二砂轮厂无机实验室所作的测定结果。

由表 4 说明在加热至750°C之前, 钙镁磷肥试样不断膨胀, 玻璃体结构松弛, 可能导致转化率略有上升。

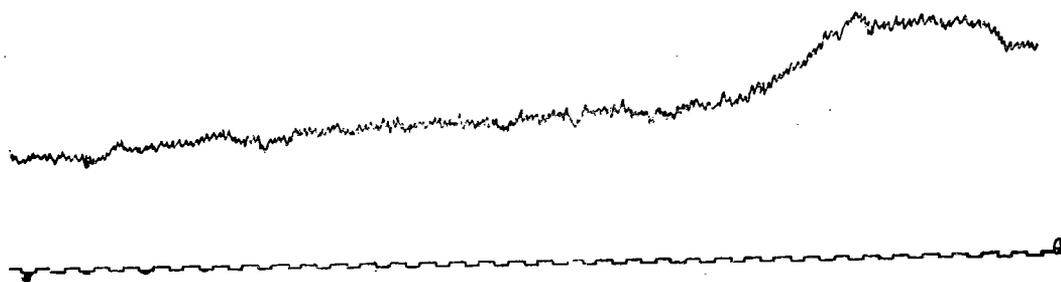
2. 加热至750°C以上, 由差热曲线图可看出(图 2): 试样出现第一放热峰。由X射线衍射图可知析出了磷灰石结晶(图 5), P₂O₅转化率急剧下降。此时, 由于结构重排形成稳定的晶态。所以膨胀系数测定时, 样品急剧收缩, 开始了“反玻璃化过程”。

3. 进一步加热至850°C, 950°C, 1050°C, 分别出现第二放热峰, 第三放热峰, 由X

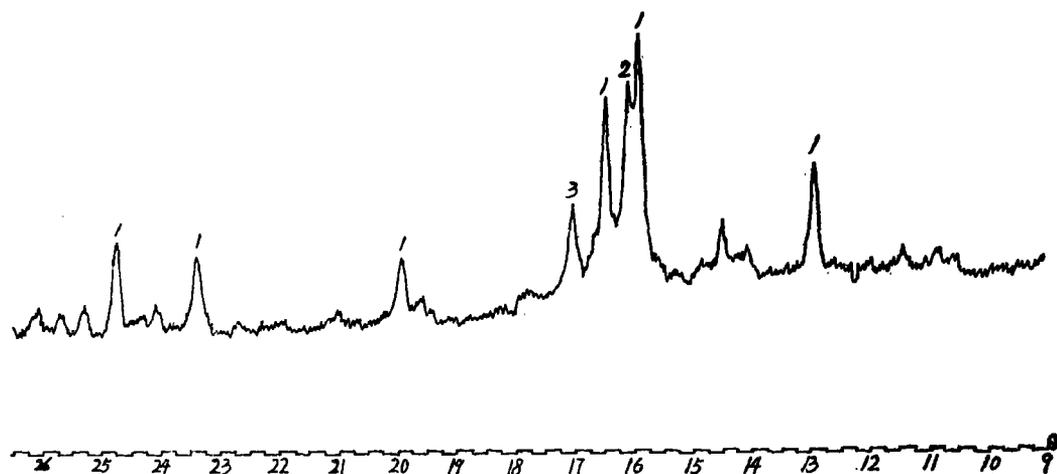
射线衍射图得知，此时析出了磷灰石，贵橄榄石，铁橄榄石，斜顽辉石，顽火辉石等结晶。 P_2O_5 转化率进一步下降，试样完全“反玻璃化”。但加热至 1050°C ，转化率仍有26.58%，这可能是钙镁磷肥制造过程中进行了部分的脱氟反应，因此，即使加热至高温，仍有一部分 P_2O_5 保持有效状态。

综上所述，钙镁磷肥在小于 750°C 加热时转化率还略有增加。这一特异现象，我们试制利用膨胀系数的测定结果来阐述，在国内外文献中尚未见报导。因此，钙镁磷肥在干燥过程中，只要温度控制得当，产品转化率不仅不会下降，而且略有上升。但加热温度大于 750°C 便开始“反玻璃化过程，”所以利用陕西金家河磷矿为原料生产的钙[镁]磷肥，在干燥过程中应小于 750°C 。

(承蒙河南省建筑材料研究所作X—射线衍射分析，郑州第二砂轮厂作膨胀系数的测定，特此致谢。)

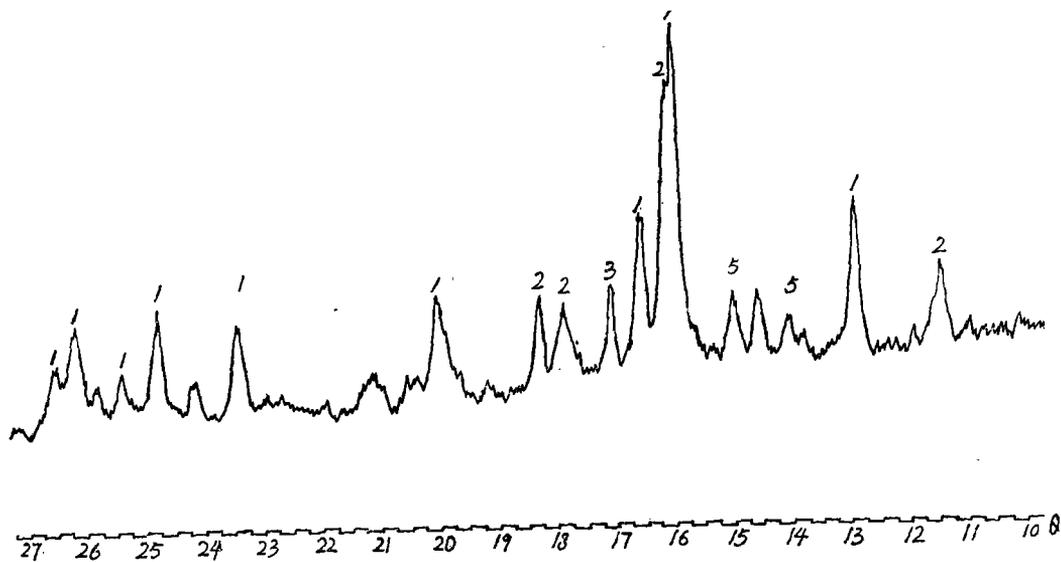


金II钙镁磷肥X射线衍射图 (四)



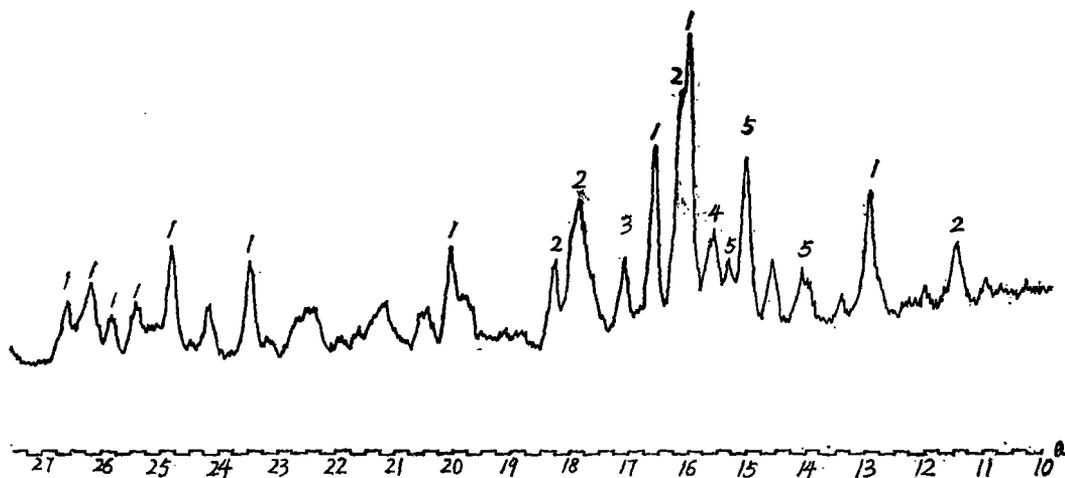
金II钙镁磷肥X射线衍射图 (五)

- 1 磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ 2 贵橄榄石 $[\text{Mg}_{2.9-0.7}\text{Fe}_{0.01-0.3}][\text{SiO}_4]$
 3 铁橄榄石 $[\text{Fe}_{2.0-1}\text{Mg}_{0.1-0.2}][\text{SiO}_4]$



金Ⅱ钙镁磷肥X射线衍射图 (六)

1 磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ 2 黄橄辉石 $[\text{Mg}_{0.9-0.7}\text{Fe}_{0.1-0.3}]\text{Si}_2\text{O}_6$
 3 铁橄辉石 $[\text{Fe}_{0.9-1}\text{Mg}_{0.1-0.2}]\text{Si}_2\text{O}_6$ 5 顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$



金Ⅱ钙镁磷肥X射线衍射图 (七)

1 磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ 2 黄橄辉石 $[\text{Mg}_{0.9-0.7}\text{Fe}_{0.1-0.3}]\text{Si}_2\text{O}_6$ 3 铁橄辉石 $[\text{Fe}_{0.9-1}\text{Mg}_{0.1-0.2}]\text{Si}_2\text{O}_6$
 4 斜顽辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 5 顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$