



郭小雪, 刘可星, 王 瑶, 等. 活化钾矿的钾释放动力学研究[J]. 华南农业大学学报, 2015, 36(6): 62-67.

活化钾矿的钾释放动力学研究

郭小雪, 刘可星, 王 瑶, 金 睿, 高云西, 廖宗文
(华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要:【目的】建立活化钾矿的钾释放动力学模型。【方法】采用活化剂对非水溶性钾矿(钾长石、富钾页岩)进行活化,通过阳离子盐溶液(NH_4^+ 、 Na^+)连续振荡浸提,分析阳离子盐溶液对活化钾矿动态释钾过程的影响,研究活化钾矿的钾释放动力学模型。【结果和结论】各浸提剂浸提钾矿的释放曲线均表现出前期快速,之后缓慢释放的变化趋势。浸提剂浸提钾长石、活化钾长石钾的初始释放量顺序为: $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{H}_2\text{O}$,累积释放量顺序为: $\text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl} \approx \text{H}_2\text{O}$;富钾页岩、活化页岩的整个动态释钾过程均表现为: $\text{H}_2\text{O} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl}$ 。分别用双常数模型、一级动力学模型、扩散模型和 Elovich 模型对钾矿及其活化钾矿累积释钾量进行拟合,钾长石、活化钾长石的最优动力学模型是 Elovich 模型或双常数模型;富钾页岩、活化页岩的最优动力学模型是 Elovich 模型。钾长石、活化钾长石的一级动力学模型在 2 种浸提剂 NH_4Cl 和 NaCl 间的拟合性无明显差异; NH_4Cl 浸提的动力学模型拟合性均优于 NaCl 。活化钾矿的钾初始释放速率、平均释放速率以及最大平衡释放量均有显著提高。初始释放速率的增大是活化钾矿的钾最大平衡释放量增多的主要原因。

关键词:钾肥;非水溶性;钾矿;活化;阳离子;钾释放动力学
中图分类号:S143.31 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-411X(2015)06-0062-06

Kinetics of potassium release of activated insoluble potassium ores

GUO Xiaoxue, LIU Kexing, WANG Yao, JIN Rui, GAO Yunxi, LIAO Zongwen
(College of Resources and Environmental Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract:【Objective】To establish the kinetics model of potassium(K) release of activated insoluble potassium ores and provide the scientific evidence for reasonable evaluation and highly efficient utilization of activated insoluble potassium ores. 【Method】The insoluble potassium ores (potash feldspar, K-shale) were activated by the activator which was successively extracted through cation solution(NH_4^+ , Na^+) to study the effects of cation solution on K dynamic release of activated potassium ores and the kinetic model of K release. 【Result and conclusion】The results showed that there were two stages of the K release of activated potassium ores including quick release at the initial stage and slow release at the final stage. The capability of different extraction solution to release initial K from potash feldspar and activated forms was in order of $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{H}_2\text{O}$, while the K accumulative release amount was in order of $\text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl} \approx \text{H}_2\text{O}$. The total K release amount of K-shale and activated K-shale was in order of $\text{H}_2\text{O} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl}$. The first order equation, power function, parabolic diffusion equation and Elovich equation were used to describe the K release of insoluble potassium ores. The Elovich equation or power function was the best model to describe the K release of potash feldspar and activated potash feldspar, and the Elovich equation was the best model for K-shale and activated K-shale. The K release models with successive extraction of NH_4Cl were better than those of NaCl . However, the effects of two extraction solu-

tions had no significant difference when using the first order equation to describe the K release of activated potash feldspar. The initial release rate, mean release rate and maximum balanced release amount of K from activated potassium ores increased significantly. The increase of initial release rate was the main reason of the increase of the maximum balanced release amount.

Key words:potassium fertilizer; water-insolubility; potassium ore; activation; cation; kinetics of potassium release

钾是农作物生长必需的三大营养元素之一^[1].我国呈现出不同程度的土壤缺钾现状,且南方较北方的缺钾情况严重,如广东的水稻土壤、旱地土壤缺钾面积均达到了90%以上^[2].同时,可利用的水溶性钾矿资源短缺,供给量仅占需求量的30%~40%,进口已成为钾肥的主要来源^[3].我国的非水溶性钾矿资源却非常丰富,达到了100亿t^[4].充分开发利用这部分资源,将极大缓解我国的缺钾现状.我国对非水溶性钾矿已做了较多的研究^[5-6],然而大部分的提钾工艺复杂,成本高,难以推广.近年来,基于活化概念的理化促释技术提供了一条新型研发思路^[7].已有的研究表明,活化后钾长石的钾释放量显著提高,可部分替代氯化钾而肥效不减^[8-9].开展活化钾矿的钾素释放机理与规律的理论研究,尤其是对动力学规律的研究,对其肥力评价指标的建立具有重要意义.

钾的释放既受含钾矿物类型的影响,也受钾释放的溶液环境(如各种离子种类和浓度)的影响^[10].范钦桢^[11]发现铵态氮肥中的NH₄⁺会抑制土壤中非交换态钾和结构钾的释放,土壤中常见的阳离子有NH₄⁺、Na⁺、Ca²⁺等,而这些阳离子同样会影响非水溶性钾矿的释放.王瑾^[12]研究了不同阳离子盐溶液对黑云母、白云母、正长石等非水溶性钾矿钾释放的影响,发现随着离子种类、钾矿类型的不同,钾的释放也呈现不同的释放特征.本研究选取2种钾矿及其QN活化钾矿为研究材料,采用NH₄Cl和NaCl这2种阳离子盐溶液做浸提剂对其连续振荡提取,建立活化钾矿的钾释放动力学模型,旨在从动力学角度研究活化钾矿的高效释放特征,为评价活化钾矿的植物有效性提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料

供试的非水溶性钾矿为钾长石和富钾页岩,其中,钾长石w(K₂O)为8.57%,取自广东五华;富钾页岩w(K₂O)为11.42%,取自河北张家口.2种钾矿经风干、磨细后过100目筛备用.

活化钾矿的制备方法:分别称取上述钾矿20g,加入质量分数为5%的QN活化剂,再加入2mL蒸馏水,混合研磨5min,风干、磨细,过100目筛备用.其中,QN活化剂为含Na⁺、不含K⁺的无机活化剂.

浸提剂分别为10mmol·L⁻¹的NH₄Cl和NaCl.

1.2 方法

准确称取钾矿及活化钾矿0.5000g于离心管中,分别加入50mL不同的浸提剂溶液,对照加入去离子水(H₂O),摇匀,在振荡机上振荡15min,取出后5000r·min⁻¹离心.倒出全部上清液,用火焰光度法测定溶液钾的含量.残渣中分别加入50mL上述溶液,重复浸提步骤,钾长石、活化钾长石连续提取10次,页岩、活化页岩连续提取15次.每个处理设3个重复.上述提取次数均根据实际浸提过程中到达平衡附近的时间确定.

1.3 释放动力学模型

一级动力学模型: $y = a - ae^{-bx}$,

双常数模型: $y = ax^b$,

扩散模型: $y = a + bx^{0.5}$,

Elovich模型: $y = a + b\ln x$.

上述模型中,x为浸提时间,y为钾矿的累积释钾量,a、b为模型常数^[13-16].

1.4 数据处理方法

数据的处理、分析和制图分别采用Excel、Spss13.0、Matlab7.1等软件.

2 结果与分析

2.1 连续振荡条件下活化钾矿的钾释放

如图1所示,各浸提剂浸提钾矿的释放均表现为前期快速,之后缓慢释放的变化趋势,其中NH₄Cl浸提时,钾矿及活化钾矿在30min左右即完成了快速释放,进入了缓慢释放阶段.NH₄Cl和NaCl在浸提钾长石、活化钾长石时,均在45min左右达到了缓慢释放阶段;H₂O在浸提富钾页岩、活化页岩时,快速释放阶段为0~90min,90min之后为缓慢释放阶段,而NaCl浸提到45min左右时,富钾页岩、活化页岩即进入了缓慢释放阶段.

连续浸提的过程中,活化钾矿与钾矿表现出一致的浸提规律.初始阶段,钾长石、活化钾长石的钾释放量表现为: $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{H}_2\text{O}$,随着浸提时间的延长,释钾量逐渐减少,到达释钾平衡附近时,3种浸提剂的累积释钾量表现为: $\text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl} \approx \text{H}_2\text{O}$;富钾页岩、活化页岩的整个动态释钾过程均表现为: $\text{H}_2\text{O} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl}$.

对钾矿及其活化钾矿的累积释钾量分析可知,在 H_2O 、 NH_4Cl 、 NaCl 浸提下,活化钾长石的累积释钾量分别是钾长石的 2.3、2.0 和 1.7 倍,活化页岩的累积释钾量分别是富钾页岩的 2.5、3.3 和 2.5 倍,所以活化钾矿的累积释钾能力大于钾矿.由图 1 还可以看出,富钾页岩的累积释钾能力大于钾长石、活化页岩的累积释钾能力大于活化钾长石.

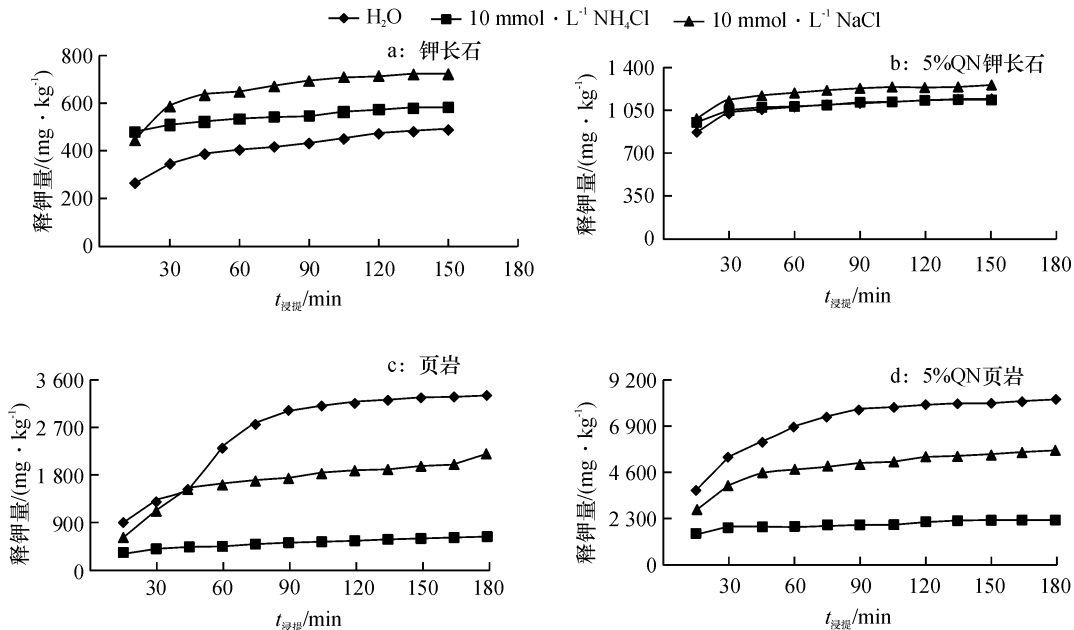


图 1 不同浸提剂下活化钾矿的钾释放变化
Fig.1 Variations of K releases of activated insoluble potassium ores with different cation solutions

2.2 钾矿的释钾动力学模型

由图 1 中钾矿释钾的动态数据,建立不同浸提剂钾矿的钾释放动力学模型,拟合结果如表 1 所示.其中,模型拟合的优劣取决于拟合性,即计算值与实测值的符合程度,常用相关系数(R)和标准差(S)来评定, R 越大, S 越小拟合性越好.由表 1 可以看出,除钾长石的一级动力学拟合方程 R 达显著水平外,其余拟合方程的 R 均达到极显著水平,相关系数在 0.698 6~0.997 3 之间.累积释钾量的计算值与实测值之间的 S 在 11.35~295.90 之间,表明 4 个模型均能很好的拟合钾矿及活化钾矿的动态释钾过程.

双常数模型、一级动力学模型、扩散模型和 Elovich 模型拟合钾长石的累积释钾量,拟合 R 的平均值分别为 0.971 3、0.832 2、0.953 3 和 0.978 2;拟合 S 的平均值分别为 15.48、22.99、19.49 和 13.30,双常数模型和 Elovich 模型两者间的 R 和 S 基本没有差别,所以,钾长石的最优释放动力学模型是 Elovich 模型或双常数模型.

对于活化钾长石,4 种模型拟合 R 的平均值分别为 0.948 4、0.920 1、0.900 3 和 0.958 1;拟合 S 的平

均值分别为 22.35、26.28、31.07 和 20.50,与钾长石的结果类似,活化钾长石的最优释放动力学模型亦为 Elovich 模型或双常数模型.

对页岩,4 种模型拟合 R 的平均值分别为 0.979 4、0.906 4、0.974 6 和 0.981 7; S 的平均值分别为:64.68、88.84、72.36 和 51.36,钾的释放动力学模型拟合性表现为:Elovich 模型 > 双常数模型 > 扩散模型 > 一级动力学模型.所以,页岩的最优释放动力学模型为 Elovich 模型.

对活化页岩,4 种模型拟合 R 的平均值分别为 0.974 3、0.849 7、0.956 2 和 0.981 6; S 的平均值分别为 126.70、194.30、169.11 和 95.79,动力学方程拟合性:Elovich 模型 > 双常数模型 > 扩散模型 > 一级动力学模型.所以,活化页岩的最优释放动力学模型是 Elovich 模型.

4 种模型拟合时, H_2O 、 NH_4Cl 、 NaCl 浸提钾长石的方程 S 均表现为: $\text{NaCl} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_4\text{Cl}$,活化钾长石亦表现出相同规律.一级动力学模型拟合时,3 种浸提剂之间的 S 相差不大,说明除了一级动力学模型,其他 3 种动力学模型拟合钾长石、活化钾长石

时,NH₄Cl 浸提下的模型拟合性均优于 NaCl. 4 种模型拟合页岩时浸提剂间的 *S* 均表现出:H₂O > NaCl > NH₄Cl,浸提活化页岩时亦表现出相同规律,说明 4 种模型拟合下,NH₄Cl 浸提页岩、活化页岩的拟合性均优于 NaCl.

表 1 连续振荡条件下活化钾矿释钾的动力学模型¹⁾
Tab. 1 The kinetics model of K release of activated potassium ores with successive extraction

钾矿	浸提剂	双常数模型			一级动力学模型		
		方程	<i>R</i>	<i>S</i>	方程	<i>R</i>	<i>S</i>
钾长石	H ₂ O	$y = 149.81x^{0.240}$	0.987 7	10.96	$y = 463.80 - 463.8e^{-0.047x}$	0.933 9	25.09
	NH ₄ Cl	$y = 382.69x^{0.084}$	0.990 8	4.47	$y = 556.16 - 556.16e^{-0.130x}$	0.698 6	23.58
	NaCl	$y = 311.49x^{0.180}$	0.951 7	26.48	$y = 706.53 - 706.53e^{-0.062x}$	0.965 7	22.40
活化钾长石	H ₂ O	$y = 710.48x^{0.099}$	0.944 3	26.42	$y = 1\,111.36 - 1\,111.36e^{-0.099x}$	0.935 4	28.39
	NH ₄ Cl	$y = 807.64x^{0.071}$	0.960 1	15.39	$y = 1\,110.01 - 1\,110.01e^{-0.120x}$	0.891 9	25.97
	NaCl	$y = 805.85x^{0.092}$	0.936 6	29.31	$y = 1\,224.48 - 1\,224.48e^{-0.100x}$	0.948 2	26.58
页岩	H ₂ O	$y = 434.21x^{0.397}$	0.930 4	305.90	$y = 3\,514.22 - 3\,514.22e^{-0.018x}$	0.983 9	149.40
	NH ₄ Cl	$y = 155.84x^{0.271}$	0.994 5	10.95	$y = 621.58 - 621.58e^{-0.029x}$	0.851 0	55.07
	NaCl	$y = 374.87x^{0.338}$	0.964 3	118.40	$y = 2\,150.71 - 2\,150.71e^{-0.023x}$	0.961 7	122.60
活化页岩	H ₂ O	$y = 2\,479.21x^{0.235}$	0.947 8	426.00	$y = 8\,155.79 - 8\,155.79e^{-0.033x}$	0.987 3	212.60
	NH ₄ Cl	$y = 1\,096.22x^{0.137}$	0.981 9	40.29	$y = 2\,129.17 - 2\,129.17e^{-0.073x}$	0.744 4	141.90
	NaCl	$y = 1\,861.36x^{0.216}$	0.966 6	213.10	$y = 5\,523.43 - 5\,523.43e^{-0.038x}$	0.955 0	246.70

钾矿	浸提剂	扩散模型			Elovich 模型		
		方程	<i>R</i>	<i>S</i>	方程	<i>R</i>	<i>S</i>
钾长石	H ₂ O	$y = 201.75 + 24.98x^{0.5}$	0.973 9	15.93	$y = 17.30 + 95.26\ln x$	0.994 3	7.46
	NH ₄ Cl	$y = 442.38 + 11.93x^{0.5}$	0.992 8	3.95	$y = 358.62 + 44.47\ln x$	0.987 8	5.13
	NaCl	$y = 408.18 + 29.03x^{0.5}$	0.913 8	35.03	$y = 178.39 + 114.36\ln x$	0.968 5	21.47
活化钾长石	H ₂ O	$y = 847.26 + 26.63x^{0.5}$	0.898 3	35.28	$y = 635.94 + 105.02\ln x$	0.953 7	24.15
	NH ₄ Cl	$y = 920.25 + 19.45x^{0.5}$	0.920 7	22.41	$y = 768.28 + 76.15\ln x$	0.968 8	14.23
	NaCl	$y = 953.36 + 27.25x^{0.5}$	0.879 9	39.73	$y = 731.59 + 108.78\ln x$	0.947 4	26.76
页岩	H ₂ O	$y = 390.03 + 227.00x^{0.5}$	0.919 7	327.70	$y = -1\,947.82 + 1\,031.05\ln x$	0.963 1	224.60
	NH ₄ Cl	$y = 228.03 + 30.72x^{0.5}$	0.997 3	7.72	$y = -52.59 + 131.71\ln x$	0.980 9	20.41
	NaCl	$y = 493.97 + 125.55x^{0.5}$	0.951 9	137.00	$y = -764.90 + 562.77\ln x$	0.982 5	82.31
活化页岩	H ₂ O	$y = 3\,573.17 + 360.32x^{0.5}$	0.911 5	549.60	$y = -276.08 + 1\,666.87\ln x$	0.973 7	304.50
	NH ₄ Cl	$y = 1\,421.57 + 61.02x^{0.5}$	0.975 8	46.51	$y = 841.71 + 266.52\ln x$	0.979 2	43.08
	NaCl	$y = 2\,659.1 + 230.06x^{0.5}$	0.936 5	291.7	$y = 274.52 + 1\,048.27\ln x$	0.984 0	148.50

1) *x*:浸提时间,*y*:累积释 K 量;钾长石和活化钾长石浸提 10 次,*R*_{0.01} = 0.765,*R*_{0.05} = 0.632;页岩和活化页岩浸提 15 次,*R*_{0.01} = 0.762,*R*_{0.05} = 0.641.

2.3 动力学模型参数与钾矿释钾关系

由上述分析可知,双常数模型、一级动力学模型、扩散模型和 Elovich 模型均具有较好的拟合性,模型中的参数对于活化钾矿中钾素在盐溶液持续作用下的释放特征具有重要的意义.

拟合方程的参数见表 2. 双常数方程的参数 *a* 表示释放过程的初始瞬时速率^[17-18],*a* 值越大,钾矿释钾的初始瞬时速率越大. 通过比较双常数方程的 *a* 值可以看出,活化钾矿的钾初始释放速率显著高于未活化钾矿,在 H₂O、NH₄Cl 和 NaCl 的浸提条件下,活化钾长石的钾初始释放速率分别比钾长石增加了 3.7、1.1 和 1.6 倍;活化页岩的钾初始释放速率分别

比富钾页岩增加了 4.7、6.0 和 4.0 倍.

对 Elovich 方程求导,可得到 Elovich 速率方程:*y* = *b*/*x*,由 *b* 值可以求出任一时间的释放速率^[17, 19-20].*b* 值越大,钾矿释钾的速率越大. 表 2 可以看出,NH₄Cl 浸提钾矿及活化钾矿的 *b* 显著小于其他浸提剂,表明 NH₄Cl 浸提的钾释放速率远小于其他浸提剂. 比较钾长石和活化钾长石的 *b* 发现,除了 NaCl 浸提活化钾长石的 *b* 小于钾长石, H₂O 和 NH₄Cl 浸提活化钾长石的 *b* 分别比钾长石增加了 10.3% 和 71.2%. H₂O、NH₄Cl 和 NaCl 浸提活化页岩的 *b* 分别比页岩增加了 61.7%、102.4% 和 86.3%.

一级动力学方程的 *a* 值表示释放过程的最大平

http://xuebao.scau.edu.cn

衡释放量^[16,22-23],由表 2 可以看出, H₂O、NH₄Cl 和 NaCl 连续浸提活化钾长石钾的一级动力学方程的 *a* 分别比钾长石增加了 139.6%、99.6% 和 73.3%;活化页岩钾的 *a* 分别比富钾页岩增加了 1.3、2.4 和 1.6 倍.

动力学参数的分析可以看出,活化后钾矿中钾的初始释放速率、平均释放速率以及最大平衡释放量均有所提高.其中,初始释放速率增大是活化钾矿中钾的最大平衡释放量增多的主要原因.

表 2 活化钾矿的动力学模型拟合参数
Tab.2 The kinetics model fitting parameters of activated potassium ores

钾矿	浸提剂	双常数模型		一级动力学模型		扩散模型		Elovich 模型	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
钾长石	H ₂ O	149.81	0.240	463.80	0.047	201.75	24.98	17.30	95.26
	NH ₄ Cl	382.69	0.084	556.16	0.130	442.38	11.93	358.62	44.47
	NaCl	311.49	0.180	706.53	0.062	408.18	29.03	178.39	114.36
活化钾长石	H ₂ O	710.48	0.099	1 111.36	0.099	847.26	26.63	635.94	105.02
	NH ₄ Cl	807.64	0.071	1 110.01	0.120	920.25	19.45	768.28	76.15
	NaCl	805.85	0.092	1 224.48	0.100	953.36	27.25	731.59	108.78
页岩	H ₂ O	434.21	0.397	3 514.22	0.018	390.03	227.00	-1 947.82	1 031.10
	NH ₄ Cl	155.84	0.271	621.58	0.029	228.03	30.72	-52.59	131.71
	NaCl	374.87	0.338	2 150.71	0.023	493.97	125.55	-764.90	562.77
活化页岩	H ₂ O	2 479.21	0.235	8 155.79	0.033	3 537.17	360.32	-276.08	1 666.90
	NH ₄ Cl	1 096.22	0.137	2 129.17	0.073	1 421.57	61.02	841.71	266.52
	NaCl	1 861.36	0.216	5 523.43	0.038	2 659.10	230.06	274.52	1 048.30

3 讨论与结论

各浸提剂下,钾矿的累积释钾能力及动力学参数均表现出了富钾页岩大于钾长石、活化页岩大于活化钾长石,说明矿物类型不同,其释钾能力差异较大.这可能与矿物结构有关,钾长石矿物结构为无水架状结构铝硅酸盐矿物,钾原子的位置位于晶格内部,钾原子落在 10 个氧原子所组成的穴中,与 6 个氧原子相距 0.285 nm,因此阻碍了钾的释放^[10].页岩结构较为复杂,如辽宁省朝阳地区的页岩包含了多种以独立矿物形式出现的含钾矿物,主要成分是钾长石,约 80% 的钾赋存于钾长石中,其次为白云母、伊利石等,约 20% 的钾赋存于云母类矿物中^[24],而长石类与云母类相比,由于钾离子处在相邻四面体的空隙中,释钾较为困难^[15].

本研究结果表明,钾长石、活化钾长石的钾初始释放量表现为: NH₄Cl > NaCl > H₂O, 累积释钾量表现为: NaCl > NH₄Cl ≈ H₂O. 一开始, NH₄⁺ 的提取能力强于 Na⁺, 之后提取能力减弱, 这可能是因为与 Na⁺、Ca²⁺ 等水化半径较大的离子相比, NH₄⁺ 与 K⁺ 有几乎相同的离子半径和水化能^[25-26], 甚至在电性、化合价、释放与固定机制等多方面都具有相似之处^[27], 故 NH₄⁺ 更容易置换矿物表面及边缘、楔形位点吸附的钾, 当矿物的速效钾含量较高时, 交换能力最强^[28]. 随着浸提时间的延长, 矿物表面和边缘处吸

附的钾较少, 水化半径较大的 Na⁺ 提钾能力大于 NH₄⁺, 这是因为 Na⁺ 虽然因其水化半径较大不易置换楔形位点上吸附的 K⁺, 但能置换一部分矿物晶层表面吸附的 K⁺^[29-30]; Na⁺、Ca²⁺ 等水化半径较大的盐离子可以撬开矿物晶层, 使得一部分易释放的非交换性钾释放出来^[28]. 本试验中, H₂O 浸提下页岩、活化页岩的累积释钾量大于 2 种盐溶液, 这可能是因为页岩复杂的结构中存在大量的层状结构, K⁺ 通过直接的扩散而不需要离子交换就可以释放出来.

通过动力学模型来拟合钾矿释钾的过程并描述其释钾规律鲜见报道. 王瑾等^[15]研究发现用不同有机酸连续浸提黑云母、正长石等钾矿, 其释放的最优动力学模型为双常数模型或 Elovich 模型. 为了准确、定量地描述某种元素的动态释放过程, 有必要建立或引用各种数学模型, 吕晓男等^[30]通过多个动力学模型拟合电超滤方法下土壤钾释放的动态过程发现, Elovich 方程的参数 *b* 和双常数方程的参数 *a* 与土壤速效钾和大麦相对产量之间存在显著或极显著相关. 本试验建立了活化钾矿的释放动力学模型, 同时对动力学模型的参数进行了比较, 发现活化后钾矿的钾初始释放速率、平均释放速率、最大平衡释放量均显著增大, 并从动力学角度定量评价了活化后钾矿的释钾效果. 至于参数能否作为评价其生物有效性的指标还需进一步的研究.

本试验得到如下结论: 1) 浸提剂浸提活化钾长

石的钾初始释放量表现为: $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaCl} > \text{H}_2\text{O}$; 累积释放量表现为: $\text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl} \approx \text{H}_2\text{O}$; 浸提活化页岩的整个动态释钾过程均表现为: $\text{H}_2\text{O} > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl}$. 在盐溶液的连续振荡浸提下, 活化钾矿的累积释钾能力大于钾矿, 富钾页岩及活化页岩的累积释钾能力大于相同处理下的钾长石. 2) 钾长石、活化钾长石钾的最优释放动力学模型是 Elovich 模型或双常数模型; 页岩、活化页岩的最优动力学模型是 Elovich 模型. 除了一级动力学模型拟合钾长石、活化钾长石时, NH_4Cl 、 NaCl 浸提剂间拟合性无差异外, 其他情况时, NH_4Cl 浸提下的模型拟合性均优于 NaCl . 3) 通过动力学模型参数比较, 从动力学角度定量评价了钾矿的 QN 活化效果, 结果表明, 活化后钾矿的钾初始释放速率、平均释放速率以及最大平衡释放量均有显著提高.

参考文献:

[1] 孙爱文, 张卫峰, 杜芬, 等. 中国钾资源及钾肥发展战略[J]. 现代化工, 2009, 29(9): 10-14.

[2] 顾汉念, 王宁, 杨永琼, 等. 不溶性含钾岩石制备钾肥研究现状与评述[J]. 化工进展, 2011, 30(11): 2450-2455.

[3] 庾莉萍. 积极解决我国钾资源短缺的问题[J]. 磷肥与复肥, 2007, 22(6): 7-11.

[4] 张发莲, 王晓波, 刘万平, 等. 我国难溶性钾资源制肥工艺研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2013(9): 51-53.

[5] 姚卫棠, 韩效钊, 胡波, 等. 论钾长石的研究现状及开发前景[J]. 化工矿产地质, 2002, 24(3): 151-156.

[6] 商照聪, 刘刚, 包剑. 我国钾资源开发技术进展与展望[J]. 化肥工业, 2012, 39(4): 5-8.

[7] 廖宗文, 毛小云, 刘可星. 养分有效性概念的思考与促释新技术的开拓[J]. 中国农业科学, 2011, 44(18): 3918.

[8] 王俊, 刘辉, 张俊涛, 等. 不同理化处理对钾长石中钾的促释效果研究[J]. 土壤通报, 2012, 43(2): 451-454.

[9] 鄢海印, 刘可星, 廖宗文, 等. 化学及生物活化钾长石的释钾效果比较[J]. 华南农业大学学报, 2013, 34(2): 149-152.

[10] 沈钦华, 王火焰, 周健民, 等. 含钾矿物中钾的释放及其与溶液环境中离子种类的关系[J]. 土壤, 2009, 41(6): 862-868.

[11] 范钦桢. 铵对土壤钾素释放、固定影响的研究[J]. 土壤学报, 1993, 30(3): 245-252.

[12] 王瑾. 几种主要含钾矿物的钾素释放特征研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2012.

[13] SPARKS D L, CARSKI T H. Kinetics of potassium exchange in heterogeneous systems [J]. Appl Clay Sci, 1985, 1(1): 89-101.

[14] 刘代欢, 杜立宇, 梁成华, 等. 长期定位施肥蔬菜保护地土壤 K^+ 吸附解吸动力学研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(1): 177-181.

[15] 王瑾, 李小坤, 鲁剑巍, 等. 不同酸提取条件下几种含钾矿物中钾释放动力学研究[J]. 中国农业科学, 2012, 45(22): 4643-4650.

[16] 龙怀玉, 蒋以超, 李韵珠. 褐土和潮土 K^+ 吸附动力学研究[J]. 土壤学报, 2000, 37(4): 563-568.

[17] 汪家权, 沈燕华, 马玉萍. 巢湖流域岩源磷释放的动力学研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(5): 979-984.

[18] 冯晨. 持续淋溶条件下有机酸对土壤磷素释放的影响及机理研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2012.

[19] 邢世和, 周碧青. 不同连续提取条件下土壤 K 素的释放速率[J]. 福建农业大学学报, 2000, 29(1): 69-73.

[20] 陈苏, 孙丽娜, 晁雷, 等. 不同浓度组合的镉、铅在不同污染负荷土壤中的吸附-解吸动力学行为[J]. 应用基础与工程科学学报, 2007, 15(1): 32-44.

[21] 龙怀玉, 李韵珠, 蒋以超. K^+ 浓度对潮土和褐土钾吸附动力学的影响[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 226-234.

[22] SPARKS D L. Potassium dynamics in soils [J]. Adv Soil Sci, 1987, 6: 1-63.

[23] 刘杰. 富钾页岩钾赋存状态及提钾过程机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.

[24] CHAPPELL M A, EVANGELOU V P. Influence of added K^+ on inducing ammonium fixation and inhibiting nitrification [J]. Soil Sci, 2000, 165(5): 420-426.

[25] WELCH L F, SCOTT A D. Availability of nonexchangeable soil potassium to plants as affected by added potassium and ammonium [J]. Soil Sci Soc Am J, 1961, 25(2): 102-104.

[26] 陈小琴, 周健民, 王火焰, 等. 铵钾施用次序和比例对油菜生长和氮钾养分吸收的影响[J]. 土壤, 2008, 40(4): 571-574.

[27] 刘宏鸽, 王火焰, 周健民, 等. 不同有效钾提取方法的原理与效率比较[J]. 土壤, 2012, 44(2): 242-252.

[28] RAHMATULLAH B Z, GILL M A, Salim M. Bioavailable potassium in river-bed sediments and release of interlayer potassium in irrigated arid soils [J]. Soil Use Manage, 1994, 10(1): 43-46.

[29] LOPEZ-PINEIRO A, NAVARRO A G. Potassium release kinetics and availability in unfertilized vertisols of south-western Spain [J]. Soil Sci, 1997, 162(12): 912-918.

[30] 吕晓男, 陆允甫. 土壤钾解吸的动力学方程和大麦反应的关系[J]. 土壤学报, 1995, 32(1): 69-76.

【责任编辑 周志红】