

经验交流

用电厂粉煤灰试制枸溶性磷肥的研究

程水源 白天雄 孙裕生*

赵 迎

(河北轻化工学院环境工程系, 石家庄 050018)

(河北省电力试验研究所)

摘要 本文对用粉煤灰制肥料的可行性进行了研究, 选用磷矿石、助熔剂、添加剂和粉煤灰以适当的比例混合后熔融, 使混合物料中的非枸溶性成分转化成能被植物吸收的枸溶性成分。经上百次熔融实验, 对物料的配比及工艺条件进行筛选, 确定出最佳配料参数和工艺操作条件。所研制肥料的吃灰量可达 40%, 并具有复合肥的作用和较好的肥效。

关键词 粉煤灰, 肥料, 熔融, 枸溶率。

粉煤灰是燃煤电厂排出的废渣, 我国电厂每年粉煤灰排放量约 5000 万吨, 贮灰场占地面积 20 多万亩, 粉煤灰的排放量将随着工业的发展呈上升趋势, 到本世纪末年排放量可增加到 1.6 亿吨, 累计占地可达 50 万亩。粉煤灰的贮存不仅占用了大量的农田, 而且干灰质轻粒细, 随风飘扬, 既污染大气环境、影响人体健康, 又会使植物叶片孔堵塞、影响光合作用, 降低农作物产量。

我国对粉煤灰综合利用的研究取得一定成效, 已成熟的综合利用技术有 20 多项, 粉煤灰的综合利用率已达 25%。本课题是根据我国不少地区土壤缺磷这一特点, 参照钙镁磷肥的生产方法, 用粉煤灰代替其部分原料, 使磷矿石、粉煤灰、助熔剂、添加剂以适当的比例混合后熔融, 让物料中的磷、硅、铁等转化为枸溶性成分, 能被植物所吸收。经过上百个配方的筛选, 对原料配比、操作条件进行探索, 最后试制出的粉煤灰肥料各成分枸溶率及肥效均达到了预期的目标。

一、实验部分

(一) 实验工艺及设备

1. 工艺流程

采用与我国钙镁磷肥生产相同的小试工艺方案, 把所需要的各原料破碎、通过 100 目筛、与粉煤灰按合适的比例混合、高温熔融、骤冷、干燥。熔融温度范围为 1180—1400℃, 具体工艺流程见图 1。

2. 主要实验设备

本实验所需要的主要设备有: 球磨粉碎机、KJ-11 型快速升温箱式炉、石墨坩埚、坩埚钳、标准筛等。

(二) 实验原理

磷矿石、助熔剂、添加剂与粉煤灰按一定比例混合均匀, 在高温下熔融, 将不易被植物吸收的氟磷灰石的晶格破坏, 磷酸盐与硅酸盐相互作用经骤冷后可转化

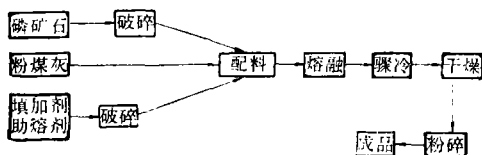
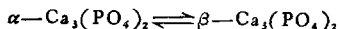


图 1 工艺流程简图

为易被植物吸收的无定型玻璃体, 即



$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 有同素异性体的可逆变化, 其温度转折点为 1180℃。在实际生产过程中, 由于粉煤灰的加入改变了磷矿石各成分的比例, 并要求熔融体具有一定的流动性, 因此, 转折温度要高于 1180℃。

据资料报道, 活性硅的转化是粉煤灰中的部分 SiO_2 在高温状态下, 和混合物料中的 Al_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 MgO 反应生成 KAlSiO_4 、 $\text{K}(\text{AlFe})\text{SiO}_4$ 、 K_2CaSiO_4 等活性硅。 Fe_2O_3 在熔融过程中也有部分转化成硫酸亚铁、螯合态铁等活性铁。

(三) 实验内容

实验的主要内容是对各原料的最佳配比及操作工艺参数的筛选, 使物料中有效磷的转化率最高。

1. 不同吃灰量对磷枸溶率的影响

粉煤灰含有硅、铁、铝、镁、钙和少量的微量元素。 SiO_2 可作为硅源对磷矿石速效磷的转化起促进作用。在研制的肥料中, 粉煤灰添加量要有一个适当的比例, 吃灰量过大会降低物料的碱度, 使熔融温度升高、流动性差、粘度增大, 从而影响磷的枸溶率。吃灰量过低, 不能达到综合利用粉煤灰的目的, 同时, 也会导致物料碱度增高, 影响磷的枸溶率。

图 2 给出了在混合物料中, 不同粉煤灰添加量对

收稿日期: 1991 年 10 月 25 日

* 环境工程专业 90 届毕业生

磷构溶率的影响情况。物料吃灰量的最佳范围为20—40%。

2. 助熔剂添加量的筛选

助熔剂的主要作用是调节配料的碱度、降低物料熔点、起助熔的效果,碱度太高或太低不仅会使熔融温度增加,燃料消耗增加,而且也影响熔融体的流动性及磷的构溶率,因此,助熔剂添加量的筛选,也是影响肥效和经济效益的主要因素之一。

图3给出了混合物料中助熔剂的不同含量对磷构溶率的影响。

从图3可以看出,磷的构溶率随着助熔剂加入量的增加而增高,当助熔剂投加量达40%时,磷的构溶率开始下降。

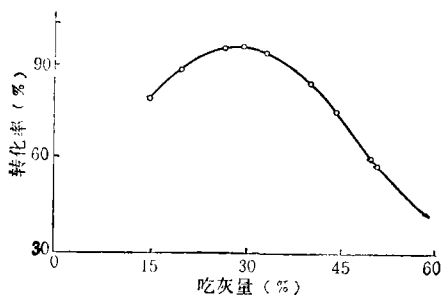


图2 吃灰量对磷的构溶率的影响

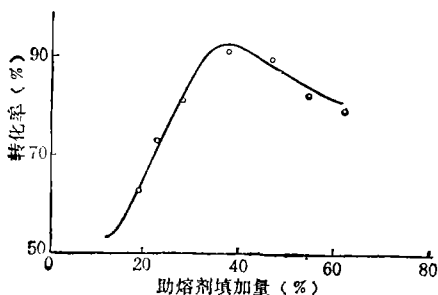


图3 助熔剂对磷的构溶率的影响

从助熔剂投加量的筛选结果来看,最佳投加量范围为30—40%。

3. 熔融时间的选择

为了让物料熔融体在炉中具有较好的流动性,需要一定的熔融时间,使熔融体充分混合,实现晶格转变,图4给出磷构溶率随熔融时间变化曲线。

熔融时间短,熔融体不能很好的混合,磷的构溶率较低,熔融时间过长,物料中的有效磷会蒸发、扩散、损失较多,因而,肥料中有效磷含量会降低。图4的实验结果显示,熔融时间在15—20分钟范围内磷的构溶率较高。

4. 不同粉煤灰对磷构溶率的影响

为掌握不同煤种粉煤灰对磷构溶率的影响,分别取河北省马头电厂和石家庄电厂两种粉煤灰进行对比

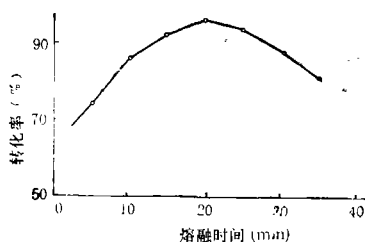


图4 熔融时间对磷构溶率的影响

实验。从表1给出的两种粉煤灰各主要成分含量来看,除 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 外其它成分基本相同。依据两种粉煤灰各成分含量进行反复对比实验发现,马头电厂粉煤灰含铁量较高,不易熔融,需适当多加入些助熔剂才能使物料完全熔融,并具有一定的流动性,磷的构溶率才会较高,因此,在肥料制作过程中,对含铁量高的粉煤灰应适当多加入些助熔剂,让物料很好的熔融,以增加磷的构溶率。

(四) 实验结果

根据粉煤灰、磷矿石和助熔剂的主要成分含量,经过上百次熔融实验和测试分析实验,最后确定出最佳配料参数范围,结果见表2。

表3给出了几个吃灰量不同的配方及磷、硅和铁的含量。

表1 两种粉煤灰各主要成分含量(%)

成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TO_2, K_2O Cu, Zn等
灰类						
马头电厂粉煤灰	46.88	23.28	14.51	6.65	0.74	7.94
石家庄电厂粉煤灰	48.47	32.76	9.77	5.37	1.64	1.99

表2 各配料参数(均为摩尔比)

钙硅比	镁硅比	镁磷比	钙磷比
1.2—2.5	0.5—1.0	2.5—6.0	5.0—12.0

表3 不同配方的有效成分含量*

项目	配料(%)			有效成分含量(%)			
	磷矿石	助熔剂	粉煤灰	速效磷	全磷	速效硅	速效铁
1#	20	40	40	4.5	5.2	18.8	0.51
2#	30	35	35	6.9	7.7	18.2	0.68
3#	30	40	30	7.1	7.8	16.3	0.53
4#	45	35	20	12.2	14.1	13.1	0.39

* 1#、2#、3#配方所用磷矿石全磷含量均为27.9%; 4#配方为34.8%。各有效成分的分析方法采用国家专业标准(ZBG21014-87)。

(下转第59页)

间上都有明显改进,故而运行费可大幅度下降。在环境效益方面,经氯化消毒的出水中存在三卤甲烷类有害物质是目前人们所关心的问题。本实验未在这方面作深入研究,但可以肯定本法在控制 THM 生成方面也有良好的效果。国内外研究表明,三卤甲烷的生成量不仅与投氯量有关,还与时间有关(还与被处理水中母体物的含量有关)^[8]。如图 8 所示,在污水处理

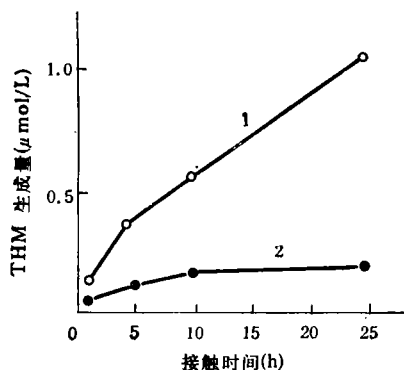


图 8 氯化出水中 THM 生成量^[10]

1. 40mg/L 2. 20mg/L

中,接触时间为 10 小时,投氯量为 40mg/L 和 20mg/L 时,出水中 THM 的含量分别为 0.5 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.15 $\mu\text{mol/L}$;另接触时间越长则 THM 的生成量也越多。传统法由于氯与目标微生物接触不良,接触时间长,使大部份有效氯与其它有机物反应,一方面降低了杀菌效率,另一方面生成了三卤甲烷,造成了二次污染。快

速混合法则可防止或削弱 THM 的生成,具有良好的环境效益。

四、结 论

1. 使用固定混合器作为快速混合装置,可在投氯量为 0.5mg/L、接触时间为 5s 以内,获得 99.99 % 以上的 *E. Coli* 灭活效率。

2. 快速、均匀、充分的混合条件是获得良好灭菌效果的关键。混合强度到达一定程度时,投氯量及接触时间对灭菌效果的影响并不重要。

3. 与传统法相比,快速混合法可充分利用有效游离态氯的高效灭菌作用,降低处理费用,防止 THM 生成,具有良好的环境经济效益。

4. 本法处理出水中的大肠杆菌再生问题有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 沈耀良. 城镇供水. 1985,5(2): 17
- 2 沈耀良. 西南给排水. 1986,6(2): 13
- 3 Page T et al. *Science*. 1976, 193(4247): 55
- 4 Rice R G et al. *Handbook of Ozone Technology and Applications*, Ann Arbor Science Publications, Inc., 1982.
- 5 Grabow W O K et al. *Appl. and Environ. Microbol.*, 1983, 46(3): 619
- 6 Collins H F et al. *Jour. of the Sanit Engrg. Div., Proc. of the ASCE*, 1971, 97(SA5): 549
- 7 张大川. 给水技术. 1986,1(1): 1
- 8 Chow B M et al. *Jour. of the Environ. Engrg. Div., Proc. of the ASCE*. 1981, 107(EE4): 609

(上接第 90 页)

二、结 语

(一) 用电厂粉煤灰生产含磷复合肥料技术可行,粉煤灰的掺加量在 20—40% 范围内,磷的构溶率可达 90% 以上,所生产的肥料含有多种有效成分。

(二) 本生产工艺方案与我国高炉法钙镁磷肥的生产方法相同,所用的主要原料也基本相同,但所生产的粉煤灰肥料可节约 20—40% 的矿物原料(蛇纹石、硅石)。另外,粉煤灰含碳量一般在 10% 左右,因此,每生产一吨该肥料至少可节约焦炭(或煤) 20 公斤,这对于能源和资源紧张的今天,具有重要的实际意义。同时达到综合利用粉煤灰的目的。故具有明显的经济效益和环境效益。

(三) 经情报检索查新可知,用本方案制肥料在国内外还未发现,因此,具有新颖性。在我国应尽快进行放大试验,以推广该粉煤灰肥料的大批量生产,满足农业生产的需要,从而起到粉煤灰综合利用、变废为宝的作用。

环境工程专业 90 届毕业生董文增、李海峰、宋玉梅、田欣参加了实验工作。

参 考 文 献

- 1 乔关根等, 高炉法钙镁磷肥生产. 北京: 化学工业出版社, 1960, 40—48, 129—133, 149.
- 2 曾亚斌. 化工环保. 1990, 10(3), 169
- 3 评论员文章. 中国建材报. 1990 年 6 月 2 日
- 4 陈冀宇. 粉煤灰综合利用. 1990, (2) 17

or maceration was obviously higher than that of the cells treated with control soil ($F > F_{0.01}$, $P < 0.01$). The results show the pollution of the land in the suburbs of the two cities.

Key words: micronucleus test, *vicia faba* cell, soil pollution.

Pragmatized Statistics for Data Processing in Radioactivity Measurement of Environmental Samples. Han Shouling (Liaoning Institute of Labour and Hygiene, Shenyang.): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(3), 1992, pp. 77—80

Comprehensive discussions and analysis were performed on the processing of data from the determination of the content of radioactive nuclei in environmental samples, including the judgement of experimental results, detection limit, treatment of the data for samples with extremely low levels of radioactivity and the uncertainty of the measurement results. Taking the new theories for data treatment and analysis into consideration, the paper proposed several functional data processing approaches.

Key words: radioactivity determination, statistical analysis.

Environmental Quality Assessment and Countermeasures for Pollution Control, Fluorine Pollution Sources in Shanghai Zhu Wenjiang, Zhang Yongming, Pan Liangyin (Shanghai Agricultural College, Shanghai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(3), 1992, pp. 81—85

Fluorine contents of atmosphere, river water, soil, and plants were surveyed in the surrounding areas of fourteen major fluorine pollution sources in Shanghai. All the data obtained from the survey were treated with statistical method, the reasonable weighted values calculated based on the serial complex method, and the environmental quality was classified according to the index range. By using the figure of comprehensive assessment of environmental quality, the extent of influence of each major pollution source on its surrounding area were evaluated. The results show that the sequence of the extent of pollution of the sources are freon-producing chemical works, iron and steel works and enamelware factory, glass factory, and phosphorus fertilizer works with the last one having mildest environmental impacts. As for the brick and tile factories, some had severe and some had mild influence on their surrounding environment. Therefore, the countermeasures for pollution control for each pollution

source should be varied according to its own pollution conditions. These counter measures include moving the factory away, stopping the manufacture of old product, reducing the amount of pollutants, reforming production processes, enforcing environmental management, and improving the distribution of agriculture.

Key words: fluorine Pollution, environmental quality assessment, environmental quality control.

Analysis of Factors Affecting Background Values of Hg in soils of Dalian. Wang Xin (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(3), 1992, pp. 86—88

The paper mainly discusses different environmental factors, such as soil type, parent rocks, texture, organic matter, land-use types and landform, which affect background values of mercury in soils of Dalian. Through calculation of variable coefficient of each environmental factor, it was found that the background values of Hg in soils are mainly affected by land-use type and parent rock. The natural background values of Hg in soils of Dalian was also obtained. The background values of Hg in soils of Dalian are higher than those in Liaohe River Plain because of different parent rocks and industrial or agricultural activities.

Key words: background values in soil, Hg, Dalian.

A Study on Manufacturing Manure with Fine Coal Ash in Power Station. Cheng Shuiyuan, Bai Tianxiong, Sun Yusheng (Department of Environmental Engineering, Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, Shijiazhuang), Zhao Ying (Electricity and Trial Institute of Hebei Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 13(3), 1992, pp. 89—90

A feasibility study on manure manufacturing with fine coal ash was performed. After the apatite fluxing agent and additives were mixed with fine coal ash in appropriate proportion and melted, non-dissoluble components in the mixture were changed into dissoluble elements which could be absorbed by plants. The formulation of materials and technological conditions were screened through hundreds of fusion experiments and the optimal burden parameters and technological conditions were obtained. The content of the fine coal ash in the studied manure could reach to 40%. The manure has the function of compound manure and therefore has good effect on plant growth.

Key words: fine coal ash, manure, fusion, apatite.

(上接第 93 页)

图。在该图中,关键是有有一个得力的执法部门按照总量控制实施流程行使监督和管理权力,并能作到秉公

执法。在我国,这样的行政管理机构就是各级环境保护局。