

脱硫灰与钾矿石复合生产钾钙硅镁硫肥料研究

石 林

(华南理工大学环境科学与工程学院工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘 要 对脱硫灰与钾矿石复合生产钾钙硅镁硫肥的研究意义、反应原理、生产流程、环境安全性能以及施肥方法等进行了介绍和评估,并对其应用前景进行了展望。研究结果表明:利用脱硫灰与钾矿石复合生产钾钙硅镁硫肥在理论上可行;生产出的产品中硫酸钾的含量达 10.34% ~ 12.0%, 枸溶氧化钙 19.06% ~ 32.28%, 枸溶二氧化硅 10.98% ~ 14.46%, 枸溶氧化镁 1.46% ~ 1.82%。产品的 pH 值从原脱硫灰的 10.65 下降到 9.60。重金属含量低于农用粉煤灰国家标准,生产过程中不会产生 SO_2 等有害气体污染。肥料的生产成本低于 350 元/t,该肥料不但可以增加土壤中钾、钙、硅、镁和硫等中微量元素的含量,而且可以提高或改善农作物的产量和品质。达到变废为宝,促进循环经济发展之目的。

关键词 脱硫灰 钾矿石 钾钙硅镁硫肥 生产过程 环境安全性能

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)10-2339-04

Study on a compound fertilizer with K, Ca, Si, Mg, and S elements by calcing a mixture of FGD residue and potassic ore

Shi Lin

(The Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract The study significance, reaction principle, manufacturing process, environmental safety assessment and applying method about manufacturing a compound fertilizer with K, Ca, Si, Mg and S elements by calcing a mixture of FGD residue and potash ore were introduced and evaluated in this paper. Meanwhile, its application prospect was also revealed. The research results showed that this process is feasible on theory completely. The manufactured fertilizer using this process contained 10.34% ~ 12.0% K_2SO_4 , 19.06% ~ 32.28% CaO in citric acid, 10.98% ~ 14.46% SiO_2 in citric acid, 1.46% ~ 1.82% MgO in citric acid. The pH value in manufactured fertilizer decreased 9.60 from 10.65 in the crude FGD residue. The heavy metal concentrations in the fertilizer were far lower than that of control standards of pollutants in fly ash for agricultural use. There was not a SO_2 and other harmful gaseous pollutants generated in the manufacturing process. The manufacturing cost was below 350 yuan per ton. This fertilizer could enhance medium-mass elements content of K, Ca, Si, Mg and S in soil, and promote or meliorate crop yield or quality. It would also achieve an objective to change waste into valuable, promote recycled economics development.

Key words FGD residue; potassic ore; K, Ca, Si, Mg and S compound fertilizer; manufacturing process; environmental safety assessment

按照国家《现有燃煤电厂二氧化硫治理“十一五”规划》的要求,到 2010 年,现有燃煤电厂二氧化硫排放总量将从 2005 年的 1 300 万 t 下降到 502 万 t,降幅 61.4%^[1]。在二氧化硫消减过程中采用的脱硫剂 95% 以上为钙基化合物。因此,随着烟气脱硫工程的进一步实施,一种新型工业固体废弃物——钙基脱硫灰将大量产生。截止 2005 年底,全国安装脱硫设施的总装机容量已达 53 GW,烟气脱硫灰的年产量超过 6.5×10^6 t,而 2010 年将达 200 GW,届时脱硫灰将达 40×10^6 t^[2]。在产出的脱硫灰中,除湿式石灰(石)-石膏法(WFGD)的副产物脱

硫石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)成分相对单一,可用作建筑制品和水泥缓凝剂外,其他方法所产生的脱硫灰却难以利用,尤其是干法半干法脱硫技术,包括循环流化床(CFB)、炉内喷入石灰石和氧化钙活化脱硫(LIFAC)、新式整体脱硫(NID)、炉内喷钙和多级燃烧器(LIMB)、旋转喷雾干燥(SDA)、荷电干式烟气

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20877026);广东省重大节能减排项目资助(2009A080303002)

收稿日期:2009-08-23; **修订日期:**2009-11-27

作者简介:石林(1963~),男,博士,教授,主要研究方向:工业固体废弃物农业资源化利用。E-mail: celshi@scut.edu.cn

脱硫系统(CDSI)以及简易石灰石-石膏法等等^[3]。

因为这类脱硫灰中不但含有脱硫过程中所产生的二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),而且还含有未完全氧化的半水亚硫酸钙($\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$),未反应的脱硫剂(CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaO)以及粉煤灰组分,其中包括石英、长石、莫拉石、赤铁矿、卤化钙、未燃烬的炭粒、空心微珠及玻璃体等等^[4]。从目前的情况来看,这类灰渣只能作为路基料、大坝垫层料、矿坑和低洼坑地回填料等加以利用,而更多的干脆抛弃或就地堆积。这不仅造成了巨大的资源浪费,占用了大量的可耕地,还会对环境造成潜在的二次污染。

与此同时,我国又是一个钾肥资源异常短缺的国家,全国可耕农田中约有60%缺钾,广东省的水稻土壤有95.3%缺钾,旱地土壤94.6%缺钾。国内可开采用作钾肥的矿产只有青海省察尔汗和新疆罗布泊等地,年产量以 K_2O 计仅有277万 $\text{t}^{[5]}$,每年进口量仍高达400~500万 t 。虽然我国用做钾肥的可溶性钾资源异常短缺,但国内以钾长石(KAlSi_3O_8)为主的不溶性钾矿资源却异常丰富,截止2005年底,不溶性钾资源的查明资源量为46.41亿 $\text{t}^{[6]}$ 。广泛分布于全国23个省区,赋存于岩浆岩、变质岩以及碎屑沉积岩中。除钾长石外,常见的含钾矿物还有海绿石、白榴石、霞石、金云母、白云石、黑云母等;含钾岩石有富钾火山凝灰岩、富钾浅粒岩、钾微斜长石伟晶岩、碱性岩或中性岩、酸性岩、霞石正长石等岩浆岩或变质岩。此外,由于某些原因常会形成一些富钾沉积岩,如钾长石砂岩、富钾页岩、富钾泥灰岩、富钾粘土岩和富钾泥岩等。

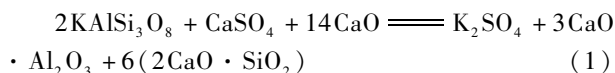
为此,本课题组从2005年开始,开展了利用脱硫灰与钾矿石复合生产钾钙硅镁硫肥料的研究工作,目前已完成了实验室小试和工厂扩大试验,生产出了理想的钾钙硅镁硫肥料产品,并完成了该项目的省级技术成果鉴定,鉴定结论为:该项研究成果具有创新性,达到了国内领先水平。以下就对其生产过程、环境安全性能、肥效作用及施用方法等内容作概要介绍。

1 生产过程

1.1 反应原理

众所周知,干法半干法脱硫灰的化学成分主要由二类钙基化合物组成。一类为 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO ,它们在1000℃以下的焙烧过程中均会发生脱碳和脱水反应,其中 CaCO_3 的分解温度大致在898℃,而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解温度大致在580℃。总之,脱硫灰在1000℃以下的焙烧条件下将转化成 CaO ;另一类钙基化合物为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_3

· $1/2\text{H}_2\text{O}$,半水亚硫酸钙在450~600℃的氧化气氛下,将氧化成 CaSO_4 。因此,干法半干法脱硫灰在1000℃以下的氧化焙烧气氛下将转变成 CaO 与 CaSO_4 二种钙基化合物,与钾长石掺合后,将转变成钾长石- CaSO_4 - CaO 体系。有关钾长石- CaSO_4 - CaO 反应体系前人以及我们均做过大量的研究工作^[8~11],得出化学反应方程式如下:



通过计算^[11],该反应的吉布斯自由能 $\Delta G_{1300\text{K}}^\circ = -698.893\text{ kJ/mol}$,而反应表观活化能 $E_a = 128.92\text{ kJ/mol}$ 。因此,通过脱硫灰与钾矿石的定量焙烧过程,反应产物将转变成以硫酸钾、枸溶性氧化钙和二氧化硅以及少量氧化镁和硫酸根等植物营养组分组成的弱碱性钾钙硅镁硫肥料。

1.2 生产流程

反应物料中钾长石采自山东烟台,呈肉红色块状结构。过200目(0.074 mm)孔径标准筛,筛分样品做硅酸盐成分全分析,结果表明:钾长石中的氧化钾含量为16.15%,三氧化二铝18.34%,二氧化硅64.53%,并含有少量氧化钠、三氧化二铁等成分。而干法半干法脱硫灰样品采自广州恒运集团公司循环流化床锅炉出灰口。该脱硫灰为灰白色,干燥时表面疏松,粒度较细, $\text{pH} = 10.65$ 。采用X-射线荧光光谱熔片法(XRF),对其化学成分进行了分析,结果表明:样品中三氧化硫高达20.47%,氧化钙37.51%,氧化镁5.48%,三氧化二铝7.82%,二氧化硅9.89%,三氧化二铁1.04%,并含有少量氧化钠、氧化钾、氯离子和氟离子等组分。

其生产流程如下:首先,将钾长石粉碎至200目,并与脱硫灰、添加剂1/2按反应(1)的摩尔配比定量掺和,进入球磨机中球磨,球磨均匀后入干燥窑内烘干,并连续进入焙烧炉内焙烧,待固相反应完全后迅速骤冷,得到的焙烧产品重新干磨、造粒,生产出理想的钾钙硅镁硫肥料。其工艺流程见图1。

从焙成产品的成分来看:由于钾长石的大量分解,物料中原有的钾长石以及灰渣中的 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、 CaSO_4 和 CaSO_3 将反应生成 K_2SO_4 、硅酸钙和硅铝酸钙。其中 K_2SO_4 的含量达10.34%~12.0%,枸溶氧化钙19.06%~32.28%,枸溶二氧化硅10.98%~14.46%,枸溶氧化镁1.46%~1.82%,并含有多种微量元素。产品的 pH 值也从原来脱硫灰的10.65下降到9.60。

若以年产钾钙硅镁硫肥10万 t 进行计算,每吨的生产成本低于350元(见表1),而每吨的销售价格应高于600~700元,因为从种植实验结果来看,其施用效果优于目前市场销售的价格为700元/ t 的

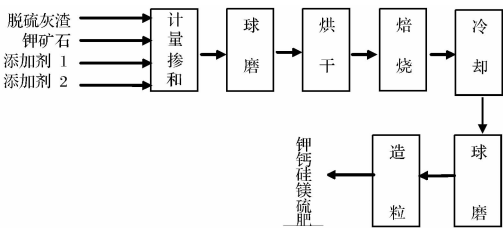


图 1 脱硫灰与钾矿石掺合生产钾钙硅镁硫肥的工艺流程
Fig. 1 Manufacturing process flow of K, Ca, Si, Mg and S compound fertilizer by calcining a mixture of FGD residue and potassic ore

土壤改良剂,除去销售成本和其他费用,每吨净利润应在 150 元左右,年利润约 1 500 万元,从而产生较好的经济效益、社会效益和环境效益。

表 1 每生产 1 t 脱硫灰钾钙硅镁硫肥的生产成本分析
(按年产 10 万 t 计)
Table 1 Analysis of manufacturing cost of K, Ca, Si, Mg and S compound fertilizer per ton
(calculated by 10⁵ tones annually)

物料名称	物料消耗	单位价格	成本(元)
钾矿石	0.40 t	400 元/t	160
添加剂 1/2	0.03 t	800 元/t	24
原煤	0.08 t	1 000 元/t	80
电	55 kW · h	0.65 元/(kW · h)	36
人工	20 人	2000 元/(人 · 月)	4.5
设备耗损			20
运输费			20
每生产 1 t 肥料的费用			344.5
预计销售价格			600 ~ 700

2 安生性能评价

2.1 SO₂ 的逸出问题

当干法半干法脱硫灰暴露在潮湿的空气中, CaSO₃ 会逐渐氧化成 CaSO₄, 氧化气氛下的焙烧过程更是如此,一般在温度 $T < 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时将完全氧化成 CaSO₄。王玉慧等^[12]、王宏等^[13]的研究结果表明:在焙烧温度 $T \leq 1\text{ }150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的氧化气氛下,脱硫灰中的 CaSO₃ 均会氧化成 CaSO₄, 不会出现 SO₂ 的逸出现象。因为在氧化气氛下以及灰渣中含有的过渡型金属离子如 Fe³⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺ 和 Zn²⁺ 的催化氧化作用下, CaSO₃ 很快会被氧化。从我们所做的实验结果也可以看出:在焙烧温度 $T \leq 1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的氧化气氛下,1 g 脱硫灰在通气量 4 ~ 6 L/min。的条件下,焙烧 1 h 逸出的 SO₂ 浓度仅为 101.4 mg/m³, 远远低于国家二类地区标准 850 mg/m³, 也低于广东省二类地区第二时段大气污染地方排放标准 850 mg/m³。CaSO₃ 氧化率高达 99.2%。由于焙烧

温度均在 1 000 ℃ 以下的氧化气氛中进行,NO_x 的排放量很小,通过对实验室管式炉系统 NO_x 的测定,NO_x 的排放量只有 70 mg/m³ 以下,从而生产车间的环境质量和烟气排放完全可以达到国家二类地区标准。

2.2 重金属污染问题

由于脱硫灰中的主要成分为脱硫副产物硫酸钙和亚硫酸钙以及未反应完的吸收剂碳酸钙、氢氧化钙、氧化钙,而在灰渣中重金属含量较高的粉煤灰,由于一般在脱硫前均有各种除尘装置,除尘后的烟气粉尘含量一般小于 300 mg/m³。因此,粉煤灰成分在脱硫灰中所占比例很低,脱硫灰中的重金属含量不会很高,而钾长石中一般不含重金属,因此,掺合后焙烧所得的烧成物中,重金属含量是很低的。

从我们生产的目标产物钾钙硅镁硫肥料中重金属的含量来看:重金属含量远低于国家标准,危害较大的 Cd、As 和 Cr 含量均小于 10 μg/kg,其他元素如 Ni、Cu、Mo、Se 和 Pb 则在 1 ~ 21 μg/kg(见表 2)。完全符合农用粉煤灰中污染物控制标准(GB8173-87)。

表 2 国家农用粉煤灰中重金属污染物控制标准(GB8173-87)与测定值比较

Table 2 Comparison of control standards of heavy metals in fly ash for agricultural use(GB8173-87) and measured values

项 目	在酸性土壤上最高允许 国家标准含量 (pH < 6.5)	钾钙硅镁硫 肥测量值
总镉(以 Cd 计,μg/kg)	5	0.12
总砷(以 As 计,μg/kg)	75	1.3
总钼(以 Mo 计,μg/kg)	10	1.2
总硒(以 Se 计,μg/kg)	15	2.55
总镍(以 Ni 计,μg/kg)	200	5.87
总铬(以 Cr 计,μg/kg)	250	6.4
总铜(以 Cu 计,μg/kg)	250	12.6
总铅(以 Pb 计,μg/kg)	250	20.4
pH 值	10.0	9.60

3 肥效作用及施用方法

目前,我国大部分地区土壤的钾和其他中微量元素处于“缺乏”和“中等缺乏”的水平。由于氮肥以及磷肥的超量和长期使用,使得钾和其他中微量元素的缺乏程度进一步加深。有针对性地施用钾钙硅镁硫肥料,是提高土壤中中微量元素水平、实施平衡施肥的重要措施,也是提高肥料利用率、提高或改善农作物产量和品质,减少病害发生的重要手段。从我们对水稻、高粱、玉米、木薯、甘蔗和水果等南方作物的种植试验结果来看:施用该类脱硫灰钾钙硅镁硫肥料,农作物均有一定的增产效果。一般可达

到5%~15%,尤其是中、低产田和酸性土壤效果更为明显。农产品的品质大为改善,有效降低了农产品中亚硝酸盐的含量。作物品质尤其是蛋白质、糖、维生素、微量元素等含量升高,口味更好。同时还有效地提高氮肥以及磷肥的利用率,减少了因肥料流失产生的环境污染,对环境保护起到积极的作用。本产品可广泛应用于水稻、玉米、小麦等粮食作物,以及蔬菜、花卉、果树、烟草、草坪、园林苗木及药用植物等经济作物。其可作为基肥(底肥)撒施,每年开春施一次,南方地区可春秋各施用一次。也可与泥炭、有机肥等酸性肥混施,效果更好。根据土壤肥力和栽种农作物的不同,施用量在300~1200 kg/hm²之间。通常在475 kg/hm²左右。本产品属绿色产品,不含亚硝酸盐、激素和生长调节剂等有害物质,产品中的重金属含量低,是发展无公害农业、绿色农业、有机农业的首选肥料。使用这种矿物肥料能显著增强农作物的抗性,包括抗病、抗虫害、抗旱、抗寒、抗倒伏的性能,从而大大减少农药的用量。同时还能提高氮肥的利用率,降低总氮的用量,这不仅可能降低农民的化肥和农药的成本,还可能降低农产品中农药和硝酸盐的残留量,以达到提高农产品品质的目的。

由于该类矿物肥料显弱碱性,特别适用于酸性土壤。建议对于弱碱性土壤最好与泥炭等酸性肥混合施用。本矿物肥料是一种缓释长效肥,其肥效十分缓慢,应注意其对于第二茬作物的后续效果。如果希望加快其肥效的释放,则可以考虑适当施用一些增效剂,如光合菌肥、黄腐酸、腐殖酸和柠檬酸等等。

4 结 语

本研究可使目前利用率较低的大量、面广的干法半干法脱硫灰得以充分的资源化利用,解决脱硫后该类灰渣难以利用的技术瓶颈,促进脱硫技术的健康发展。同时,生产的钾钙硅镁硫肥料可弥补我国大部分地区土壤中微量元素缺乏、改良土壤普遍酸化的现状。这项研究也突破了前人单一使用脱硫灰作为土壤调理剂时碱性强、有效组分含量低、还有可能造成土壤盐碱化的弊端。通过与钾矿石掺和焙烧,其有效组分大大提高。因为生产原料为工业固

体废弃物,廉价易得,大大降低了生产成本。生产的钾钙硅镁硫肥料不会对土壤带来二次污染,特别是重金属污染,焙烧过程中也不会产生二氧化硫和其他有害气体污染。从而产生较大的经济效益、社会效益和环境效益。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国国家发展和改革委员会 & 国家环境保护总局. 现有燃煤电厂二氧化硫治理“十一五”规划. 中国环境报, **2007-03-29**
- [2] Wang S. J., Chen C. H., Xu X. C., *et al.* Amelioration of alkali soil using flue gas desulfurization by products: Productivity and environmental quality. *Environmental Pollution*, **2008**, 151(1): 200~204
- [3] 郝吉明, 王书肖, 陆永琪, 编著. 燃烧二氧化硫污染控制技术手册. 北京: 化学工业出版社, **2001**. 300~331
- [4] 王文龙, 崔琳, 马春元, 等. 干法半干法脱硫灰的特征与综合利用研究. 电站系统工程, **2005**, 21(9): 27~29
- [5] 王孝峰. 新形势下我国钾盐行业发展战略分析. 中国钾盐, **2009**, (4): 22~26
- [6] 李刚. 中国钾盐产业现状与发展. 2009 中国钾盐(钾肥)产业发展论坛暨中国无机盐工业协会钾盐行业分会年会, 北京, **2009**
- [7] 胡波, 韩效钊, 肖正辉, 等. 我国钾长石矿产资源分布、开发利用、问题与对策. 化工矿产地质, **2005**, 27(1): 25~32
- [8] Bakr M. Y., Zatout A. A., Mouhamed M. A. Orthoclase, gypsum and limestone for production of aluminum salt and potassium salt. *Interceram*, **1979**, 28(1): 34~35
- [9] Fang Wuwei, Ma Hongwen. Thermodynamic analysis and experiments of thermal decomposition for potassium feldspar at intermediate temperatures. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **2004**, 32(7): 789~799
- [10] 石林, 陈定盛. 钾长石-硫酸钙-碳酸钙体系的热力学分析. 华南理工大学学报(自然科学版), **2007**, 35(5): 94~99
- [11] 石林. 钾长石-石膏-石灰(石)热分解体系研究. 矿物岩石, **2007**, 27(5): 1~7
- [12] 王玉慧, 钱枫. 喷钙脱硫渣中硫酸盐的稳定性研究. 北京轻工业学院学报, **2001**, 19(2): 32~35
- [13] 王宏, 钱枫, 张湊芳. 喷钙脱硫灰在高温条件下的稳定性研究. 环境污染与防治, **2002**, 24(2): 87~89