

聚合氯化铝工业废渣生产硅肥实验研究

高红莉, 赵风兰, 王钰涵, 胡军周, 郭雷, 李洪涛

(河南省科学院地理研究所, 河南 郑州 450052)

摘要:以聚合氯化铝废渣为原料,采用单因素实验和正交设计研究了焙烧温度、焙烧时间、添加剂配比等因素对聚合氯化铝废渣中二氧化硅活化效果的影响,确定了利用聚合氯化铝废渣生产硅肥的工艺技术条件。结果表明,3个因素对聚合氯化铝废渣焙烧产品的有效硅含量和废渣中硅活化率影响显著性大小为:活化剂用量>焙烧温度>焙烧时间。其中活化剂用量和焙烧温度对聚合氯化铝废渣焙烧产品中的有效硅含量有明显影响,而焙烧时间对聚合氯化铝废渣焙烧产品中的有效硅含量没有明显影响。随着活化剂用量的增加,所得产品中有效硅含量增加,活化剂用量达到41%以后,有效硅含量趋于稳定,活化剂用量与有效硅含量的相关系数达到0.9829;随着焙烧温度的升高,所得产品中有效硅含量增加,达到1250℃以后,有效硅含量达到峰值;焙烧时间对废渣中有效硅含量和硅活化率的影响不显著。温度为1240~1270℃、时间为30~40 min、活化剂用量为41%~45%时,所得产品中有效硅含量较高,达到30%左右。

关键词:聚合氯化铝废渣;正交实验;硅肥;有效硅含量

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.003

中图分类号:TD982;X5 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2022)05-0015-05

聚合氯化铝(polyaluminum chloride, PAC)是废水处理中的高效絮凝剂,广泛应用于悬浮物、有机物、金属离子、磷酸盐、色度^[1-2]等的去除。国内外生产PAC的方法很多^[3-5],常用方法是铝矾土、铝酸钙粉酸溶两步法。PAC废渣是铝矾土或铝酸钙粉与酸液反应后经自然沉淀产生的粘稠胶状弱酸性泥渣,每生产1 t含10%氧化铝的液体PAC就会产生150 kg废渣,废渣产生量巨大,若直接堆放填埋,不但造成环境污染,而且浪费大量的资源。目前有关聚合氯化铝废渣综合利用的相关研究大都集中在利用聚合氯化铝废渣生产聚合氯化铝絮凝剂、聚合硫酸铝絮凝剂和聚合硫酸铝铁絮凝剂^[6-7]、以及用于污泥脱水等^[8],这些方法并不能做到废渣全部资源化利用,容易产生二次废渣。课题组曾经利用粉煤灰进行了聚硅酸铝铁絮凝剂的生产研究^[9-10],发现粉煤灰中的硅经过一定的生产工艺处理以后,可以转化为能被土壤作物吸收的有效硅。聚合氯化铝废渣主要成分(干

基)与粉煤灰、赤泥等硅肥原料接近,主要是二氧化硅、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁等,硅含量较高。利用PAC废渣生产硅肥,不仅可以解决工业废渣环境污染问题,还能够解决废渣资源化利用问题,拉长产业链条,实现提质增效。本文根据聚合氯化铝废渣的化学成分和物理性状,通过单因素实验和正交实验,对聚合氯化铝废渣进行高温活化处理,然后经过物理和机械处理,将其中的二氧化硅转变成为能被土壤作物吸收的有效硅,这种处理方法,可以用于处理炼铝灰渣、高炉瓦斯灰渣、铝土矿浮选尾矿、赤泥、粉煤灰等化学成分相近的废渣,具有广阔的应用前景。

1 实验原料与仪器设备

1.1 实验原料

聚合氯化铝废渣,取自聚合氯化铝生产厂家,主要成分见表1。盐酸、氢氟酸、氯化钾、氢

收稿日期:2021-07-18

基金项目:河南省科学院基本科研费项目(200601074);河南省科学院科技开放合作项目(210901007);河南省科学院杰出青年人才项目(210401011)

作者简介:高红莉(1969-),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为环境化学。

氧化钠均为分析纯, 活化剂。

1.2 仪器设备

SFG-7L 智能温控马弗炉, HSY-B-400 水浴恒温

振荡器, 粉碎机, AA-7020 原子吸收分光光度计, 5110 等离子体发射光谱仪等。

表 1 废渣主要成分和重金属含量以及相关标准

Table 1 Main components and heavy metal content of waste residue and relevant standards

含量	聚合氯化铝废渣	粉煤灰	硅肥 (NY/T 797-2004) (≥)	硅钙钾镁肥 (GB/T 36207-2018)	肥料中砷、镉、铅、铬、汞 生态指标GB/T 23349-2009 (≤)
SiO ₂ /%	43.5~61.1	47.8~53.6	20.0 (以SiO ₂ 计)	≥9.0 (以硅计)	
CaO/%	1.45~1.54	2.43~7.13		≥20.0 (以钙计)	
MgO/%	0.79~0.90	0.72~0.97		≥2.0 (以镁计)	
Al ₂ O ₃ /%	11.5~15.9	28.1~30.5			
Fe ₂ O ₃ /%	3.05~3.15	3.37~5.32			
K ₂ O/%	1.04~1.55			≥3.0 (以K ₂ O计)	
Na ₂ O/%	0.60~0.72				
Pb/(mg·kg ⁻¹)	5.19~6.02		≤ 200	≤ 200	200
Cd/(mg·kg ⁻¹)	未检出		≤ 10	≤ 10	10
Cr/(mg·kg ⁻¹)	20.1~30.5		≤ 500	≤ 500	500
Hg/(mg·kg ⁻¹)	未检出		≤ 5	≤ 5	5
As/(mg·kg ⁻¹)	未检出		≤ 50	≤ 50	50
Cu/(mg·kg ⁻¹)	1.38~2.70				
Ni/(mg·kg ⁻¹)	6.43~8.69				

2 实验设计

采用单因素实验和正交设计对影响聚合氯化铝废渣中二氧化硅活化效果的因素进行研究, 考查焙烧温度、焙烧时间、聚合氯化铝废渣和活化剂配比等因素对废渣中二氧化硅活化效果的影响。用 Univariate 多因素单变量方差分析方法对不同影响因素各水平之间对有效硅含量的影响进行分析, 除特殊说明, 所有分析方法的置信度都为 95%。所有分析均是通过 Microsoft Excel 2010 和 SPSS19 统计软件完成。

为保证数据的有效性和可比性, 利用“硅肥 (NY/T 797-2004)”进行废渣有效硅含量的测定, 硅活化率为有效硅含量占全硅含量的百分比; 利用“硅钙钾镁肥 (GB/T 36207-2018)”进行废渣中硅、钙、镁、铝、铁等成分含量的测定; 利用“肥料和土壤调理剂 砷、镉、铬、铅、汞含量的测定标准 (GB/T 39229-2020)”进行重金属含量的测定, 利用“肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标 (GB/T 23349-2009)”判断聚合氯化铝废渣中重金属含量是否超标, 综合考虑经过处理后的废渣中有效硅含量来判断其能否作为硅肥使用。

从表 1 可以看出, 废渣中的硅含量在 43.5%~61.1%, 满足硅肥 (NY/T 797-2004) 对硅含量的要求; 重金属含量比较低, 满足“肥料中砷、镉、

铅、铬、汞生态指标 (GB/T 23349-2009)”要求, 可以利用聚合氯化铝废渣硅肥生产。

3 结果与讨论

3.1 单因素实验研究

3.1.1 焙烧温度对废渣中二氧化硅活化效果的影响

固定焙烧时间为 30 min, 活化剂用量为 44 %, 焙烧温度从 1180~1310℃ 进行实验, 考查焙烧温度对废渣中二氧化硅活化效果的影响, 结果见图 1。

由图 1 可见, 随着焙烧温度的升高, 焙烧产品中有效硅含量增加, 达到 1250℃ 焙烧以后, 焙烧产品中有效硅含量达到峰值, 继续提高焙烧温度, 焙烧产品中的有效硅含量提高不明显。

3.1.2 活化剂用量对废渣中二氧化硅活化效果的影响

固定焙烧时间为 30 min、焙烧温度为 1250℃, 活化剂用量从 33.3% 到 50.0% 进行实验, 考查活化剂用量对废渣中二氧化硅活化效果的影响, 结果见图 2。

由图 2 可见, 随着活化剂用量的增加, 焙烧产品中有效硅含量增加, 活化剂用量达到 41% 以后, 焙烧产品中有效硅含量趋于稳定, 活化剂用量与有效硅含量的相关系数达到 0.9829。

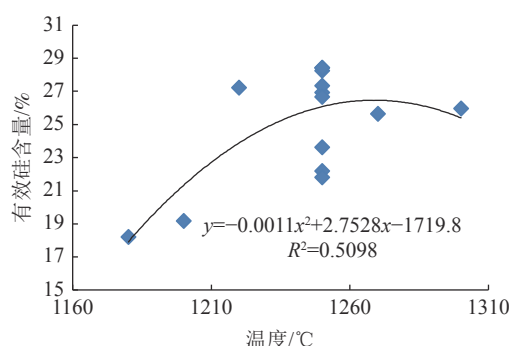


图1 焙烧温度与有效硅关系
Fig.1 Relationship between calcinations temperature and effective silicon

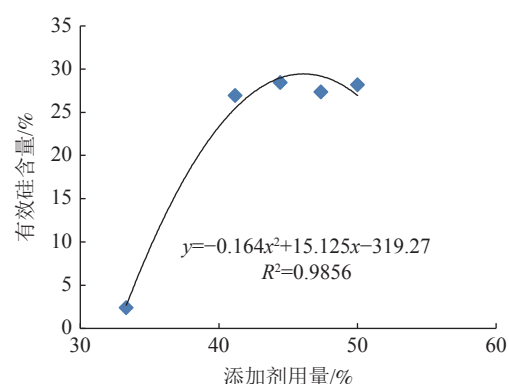


图2 活化剂用量与有效硅关系
Fig.2 Relationship between the amount of activator and effective silicon

3.1.3 焙烧时间对废渣中二氧化硅活化效果的影响

固定焙烧温度为 1250℃，活化剂用量为 44%，焙烧时间从 20~50 min 进行实验，考查焙烧时间对废渣中二氧化硅活化效果的影响，结果见图 3。

由图 3 可见，随着焙烧时间的增加，焙烧产品中有效硅含量逐渐增加，焙烧时间 30 min 以

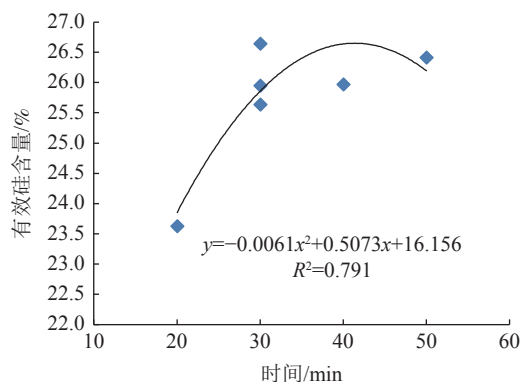


图3 焙烧时间与有效硅关系
Fig.3 Relationship between calcination time and effective silicon

后，焙烧产品中有效硅含量趋于稳定，继续增加焙烧时间，焙烧产品中有效硅含量变化不大。

3.2 正交实验结果

利用正交设计对聚合氯化铝废渣处理工艺参数进行较优设计，进一步研究焙烧温度、焙烧时间、活化剂用量等因素对聚合氯化铝废渣中的硅活化效果的影响，确定较佳工艺条件。正交实验因素水平见表 2，结果见表 3、4。

表2 正交实验因素水平 L27 (3¹³)

Table 2 Orthogonal experimental factor level L27(3 ¹³)			
水平	因素A 焙烧温度/℃	因素B 焙烧时间/min	因素C 活化剂用量/%
1	1180	20	50.0
2	1240	35	41.2
3	1300	50	33.3

表3 正交实验结果

Table 3 Orthogonal experimental results					
实验号	A/℃	B/min	C/%	有效硅/%	硅活化率/%
1	1	1	1	16.6	54.4
2	1	1	2	17.7	49.8
3	1	1	3	9.3	22.8
4	1	2	1	17.1	56.1
5	1	2	2	19.7	55.2
6	1	2	3	9.4	23.0
7	1	3	1	19.0	62.2
8	1	3	2	20.5	57.5
9	1	3	3	10.6	26.0
10	2	1	1	22.4	73.4
11	2	1	2	24.2	68.0
12	2	1	3	9.7	23.9
13	2	2	1	28.3	92.6
14	2	2	2	30.5	85.4
15	2	2	3	10.9	26.6
16	2	3	1	29.0	95.0
17	2	3	2	31.1	87.2
18	2	3	3	11.2	27.4
19	3	1	1	26.7	87.2
20	3	1	2	30.0	84.0
21	3	1	3	11.6	28.4
22	3	2	1	28.8	94.3
23	3	2	2	30.9	86.8
24	3	2	3	12.4	30.3
25	3	3	1	27.7	90.6
26	3	3	2	31.0	86.9
27	3	3	3	11.6	28.4
k _{a1}	15.6	18.7	24.0		
k _{a2}	21.9	20.9	26.2		
k _{a3}	23.4	21.3	10.7		
R _a ¹⁾	7.5	2.6	15.5		
k _{b1}	45.2	54.7	78.4		
k _{b2}	64.4	61.1	73.4		
k _{b3}	68.5	62.4	26.3		
R _b ²⁾	23.3	7.7	52.1		

¹⁾ k_{a1}, k_{a2}, k_{a3}, R_a以有效硅含量为考查指标。²⁾ k_{b1}, k_{b2}, k_{b3}, R_b以硅活化率为考查指标。

由表 3 可知,随着活化剂用量的增加,焙烧产品中有效硅含量显著提高,聚合氯化铝废渣中硅元素的活化率显著增加,达到最高值以后开始变化不明显,甚至有下降的趋势;焙烧温度从 1180~1240℃ 时,焙烧产品中的有效硅含量明显增加,聚合氯化铝废渣中硅元素的活化率明显提高,温度进一步升高则变化不明显。焙烧时间对废渣中有效硅含量和硅活化率的影响不显著,随着焙烧时间的延长,焙烧产品中的有效硅含量和聚合氯化铝废渣中硅活化率都没有明显增加。

由表 4 可知,3 个因素对聚合氯化铝废渣焙烧产品中有效硅含量和废渣硅活化率影响显著程度为:活化剂用量 > 焙烧温度 > 焙烧时间。其中活化剂用量和焙烧温度对聚合氯化铝废渣焙烧产品中有效硅含量和聚合氯化铝废渣中硅活化率有显著影响 ($P < 0.05$),焙烧温度对聚合氯化铝废渣焙烧产品中有效硅含量有一定影响 ($P < 0.100$),而焙烧时间对聚合氯化铝废渣焙烧产品中有效硅含量和聚合氯化铝废渣中硅活化率没有明显影响 ($P > 0.100$)。

表 4 正交实验模型统计分析结果
Table 4 ANOVA for orthogonal experimental

因素	设计条件	有效硅 /%		<i>F</i>	<i>P</i>	硅活化率/%		<i>F</i>	<i>P</i>
		平均值	标准差			平均值	标准差		
焙烧温度/℃	1180	15.6 b	4.5	2.659	0.091	45.2	16.3	2.033	0.153
	1240	21.9 a	9.0			64.4	30.0		
	1300	23.4 a	8.8			68.5	29.8		
焙烧时间/min	20	18.7 a	7.6	0.251	0.780	54.7	25.3	0.196	0.824
	35	20.9 a	8.9			61.1	29.6		
	50	21.3 a	8.7			62.4	29.2		
活化剂用量/%	50.0	24.0 a	5.2	31.3	0.000	78.4	17.0	41.0	0.000
	41.2	26.2 a	5.6			73.4	15.7		
	33.3	10.7 b	1.1			26.3	2.6		

4 结 语

(1) 通过聚合氯化铝废渣中的硅活化条件的优化研究,确定了利用聚合氯化铝废渣制备硅肥的较优工艺条件,该制备条件可节省药耗和能耗,且所得产品中有效硅含量和聚合氯化铝废渣的硅活化率都很高。

(2) 活化剂用量对焙烧产品中有效硅含量和聚合氯化铝废渣中硅活化率影响最大,其次为焙烧温度,在实验设计的焙烧时间范围内焙烧时间对焙烧产品中有效硅含量和聚合氯化铝废渣中硅活化率的影响不明显。

参考文献:

- [1] 李柏林,梁亚楠,张程琛,等.粉煤灰-铝土矿改性制备铝铁复合混凝剂的除磷性能及混凝机理研究[J].环境科学学报,2016,36(7):2503-2511.
- LI B L, LIANG Y N, ZHANG C C, et al. Preparation of monohydrallite-coal ash composite flocculant: phosphorus removal performance and flocculation mechanism[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(7): 2503-2511.

- [2] 杨茹霞,孙慧芳,张国栋,等.聚合氯化铝靶向混凝去除焦化废水难降解有机物的研究[J].工业用水与废水,2017,48(6):16-21.

- YANG R X, SUN H F, ZHANG G D, et al. Removal of hard-degradable organic matters from coking wastewater by polyaluminum chloride targeted coagulation[J]. Industrial Water & Wastewater, 2017, 48(6):16-21.

- [3] 李沛伦,胡真,王成行,等.酸改性粉煤灰的制备及其降解选矿废水 COD 研究[J].矿产综合利用,2019(2):103-108.

- LI P L, HU Z, WANG C X, et al. Experimental study on preparation of acid modified fly ash and its degradation of COD in mineral processing wastewater[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):103-108.

- [4] 刘三军,刘永,李向阳,等.用铝土矿选矿尾矿制备聚合氯化铝及污水处理实验研究[J].湿法冶金,2020,39(6):539-542.

- LIU S J, LIU Y, LI X Y, et al. Preparation of polyaluminum chloride using bauxite tailings and its application in wastewater treatment[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(6):539-542.

- [5] 李凡修,陈武.聚合氯化铝制备技术的研究现状和进展[J].工业水处理,2003,23(3):5-8.

LI F X, CHEN W. Recent development in preparation of polyaluminium chloride[J]. *Industrial Water Treatment*, 2003, 23(3):5-8.

[6] 闫玉兵. 改性粉煤灰对含磷废水的处理研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):34-44.

YAN Y B. Research on modified fly ash treats for phosphorus wastewater[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):34-44.

[7] 郭庆, 陈书文, 张军红, 等. 微波强化赤泥制备 Fe-Al 基絮凝剂工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):117-121.

GUO Q, CHEN S W, ZHANG J H, et al. Study on preparation of Fe/Al-base flocculant from red mud by microwave[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):117-121.

[8] 李晴淘, 张淳之, 周吉峙, 等. 改性聚铝废渣对污泥脱水性能的影响[J]. *工业水处理*, 2019, 39(12):79-81.

LI Q T, ZHANG C Z, ZHOU J Z, et al. Improvement of sludge dewatering capability with modified polyaluminium chloride residue[J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(12):79-81.

[9] 高红莉, 李洪涛, 张璐, 等. 不同前处理方法对粉煤灰有效成分提取率的影响[J]. *煤炭科学技术*, 2016, 44(S1):205-209.

GAO H L, LI H T, ZHANG L, et al. Effect of different pretreatment methods on extraction rate of effective components of fly ash[J]. *Coal Science and Technology*, 2016, 44(S1):205-209.

[10] 高红莉, 李洪涛, 郭雷, 等. 粉煤灰聚硅酸铝铁絮凝剂对含磷废水处理效果的研究[J]. *河南科学*, 2017, 35(6):985-989.

GAO H L, LI H T, GUO L, et al. Treatment effect of fly ash based polysilicate-aluminum-ferric flocculant on phosphorus wastewater[J]. *Henan Science*, 2017, 35(6):985-989.

Experiment on Production of Silicon Fertilizer from Polyaluminum Chloride Industrial Waste Residue

Gao Hongli, Zhao Fenglan, Wang Yuhan, Hu Junzhou, Guo Lei, Li Hongtao

(Institute of geography, Henan Provincial Academy of Sciences, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: Using polyaluminum chloride residue as raw material, the effects of roasting temperature, roasting time, additive ratio and other factors on the activation effect of silicon dioxide in polyaluminum chloride residue were studied by single factor experiment and orthogonal design, and the technological conditions for producing silicon fertilizer from polyaluminum chloride residue were determined. The results show that the significant influence of three factors effective silicon content and the activation rate of silicon in polyaluminum chloride waste residue is as follows: activator dosage > calcination temperature > calcination time. The amount of activator and calcination temperature have obvious influence on the content of effective silicon in the calcined product, while the calcination time has no obvious influence on the content of effective silicon in the calcined product. With the increase of the amount of activator, the effective silicon content in the product increases. When the amount of activator reaches 41%, the effective silicon content tends to be stable, and the correlation coefficient between the amount of activator and the effective silicon content reaches 0.9829; with the increase of calcination temperature, the effective silicon content in the product increases, and reaches the peak after 1250℃, when the temperature is 1240~1270℃, the time is 30~40 min and the dosage of activator is 41%~45%, the content of effective silicon in the product is the highest, reaching about 30%.

Keywords: Waste residue of polyaluminum chloride; Orthogonal test; Silicon fertilizer; Effective silicon content