

白泥制备硅肥技术研究

薛智勇

中国神华能源股份有限公司哈尔乌素露天煤矿 内蒙古 鄂尔多斯 010300

摘要: 本研究聚焦于内蒙古鄂尔多斯地区,旨在探究白泥制备硅肥的技术研究。通过对白泥原料进行水洗及烘干,降低白泥原料中的氯离子的含量;根据实验方案的优化配比将白泥与碳酸钠、氢氧化钙按不同的比例进行配料及造粒,将成型的颗粒进行晾干,然后通过振筛机进行筛分,并将不合格颗粒返回继续造粒,对成型颗粒的成分及形貌进行分析;采用回转窑设备对成型颗粒进行活化制备硅肥,并对硅肥的有效硅含量、强度以及重金属含量等指标进行分析,并分析了硅肥的成分、物相以及形貌等,硅肥对不同作物具有明显的增产效果,并且具有改善作物品质、提高作物的抗性,同时还具有促进植物肥料吸收以及对土壤改良的作用。

关键词: 白泥;硅肥;造粒;土壤改良

1 引言

位于我国的鄂尔多斯地区及山西北部地区,作为煤炭资源的关键产地,准格尔煤田已探明的煤炭储量高达267亿吨。该地区煤炭的形成得益于其独特的古地理位置和成煤条件,煤炭中富含勃姆石和高岭石等富铝矿物。以该煤种为原料的发电产生的粉煤灰中,氧化铝含量可达到40%-50%,氧化硅含量约40%,同时伴生有镓、锂和铈等有价元素,构成了宝贵的铝和稀贵金属资源。因此,对煤中铝(Al)、伴生的镓(Ga)、锂(Li)以及稀土(REE)等稀贵金属资源的开发与利用,对于提升内蒙古地区煤炭资源的综合经济效益、减轻煤系固废对生态环境的影响、以及增加我国战略金属资源储备,具有重要的现实意义。

自2004年以来,国家能源集团神华准能资源综合开发有限公司坚持自主创新,成功研发了“一步酸溶法”高铝粉煤灰提取氧化铝技术,并经过七次中试验证,计划建设30万吨/年粉煤灰综合利用示范项目。该项目一旦投产,预计每年将产生约17万吨的次级固废——白泥。依据工业和信息化部2013版《铝行业准入条件》的严格要求,新建利用高铝粉煤灰生产氧化铝系统的固体废弃物综合利用率必须达到96%以上。基于对产品和技术的深入市场调研,结合前期的基础研究成果,本研究提出了利用白泥制备高效硅肥(一种矿物源无机土壤调理剂)的创新方案。

硅肥,作为农业发展的重要物质基础,主要涵盖水溶性硅肥与枸溶性硅肥两大类。水溶性硅肥,具备水溶特性,能够被植物直接吸收利用,通过高温化学合成技术制备而成,其施用量相对较少,广泛应用于叶面喷施、冲施及滴灌等农业技术中。而枸溶性硅肥,虽不溶

于水,却能在弱酸环境下溶解,进而被植物吸收,该类硅肥多由矿物质经高温煅烧工艺加工而成,施用量较大(每亩约25-50公斤),适宜于土壤基施。本项研究聚焦于枸溶性硅肥,简称为硅肥。硅肥在国际土壤学界被认定为继氮、磷、钾之后的第四大元素肥料,是一种具有多重功能的新型肥料。研究表明,硅肥不仅能够提供植物所需的养分,还能够作为土壤调理剂,在农田土壤修复、尤其是重金属钝化降活方面展现出卓越的效能。此外,硅肥还具备防病、防虫及减毒的多重功效。鉴于其无毒、无味、稳定性强、不易流失、无公害等显著优势,硅肥已成为推动绿色生态农业发展的高效优质肥料。

2 技术和产品市场调研

2.1 硅肥市场分析

硅肥,作为国际土壤科学界继氮、磷、钾三大元素肥料之后认定的第四大元素肥料,其重要性不言而喻。在国家科技部发布的“九五”国家重点科技成果推广项目清单中,硅肥荣登榜首。依据中国现行的肥料分类标准——大量元素、中量元素、微量元素肥料,硅肥与钙肥等同属于中量元素肥料的范畴。

硅肥作为一种优质的品质肥料、保健肥料以及植物调节性肥料,其多功能性比其他化学肥料所无法比拟的。硅肥不仅能够提供植物所需的养分,还可用作土壤调理剂,改善土壤结构。此外,硅肥还具有防病、防虫和减毒的多重功效。尽管植物所需的硅主要来源于土壤,但土壤中的硅多以结晶态和无定形态存在,可被植物直接吸收利用的硅含量较低。随着农业的快速发展和氮磷肥的大量施用,土壤中有效硅的含量显著下降。据估计,我国约有50%的耕地(约10亿亩)面临硅缺乏的问题,每年对硅肥的需求量达到3500-4000万吨,市场潜力

巨大。

尽管我国在硅肥领域的研究、应用和普及起步较晚，但我国政府高度重视农业基础科学研究和土壤改良工作。据相关调查研究显示，我国长江流域超过八成的土壤存在硅素缺乏现象，黄河、淮海及辽东半岛地区约有五成的土壤也面临同样的问题，且硅素缺乏区域正逐渐扩大。国家测土配方技术标准已将二氧化硅的缺乏纳入考量，2004年6月1日，农业部颁布了硅肥行业标准NY/T 797-2004，由中国农业科学院土壤肥料研究所等单位完

成，为我国硅肥产业的发展提供了坚实的技术支撑，标志着我国硅肥市场的发展已基本成熟。

根据近两年硅肥行业区域市场规模的分析，如表1所示，各区域市场规模均呈现增长趋势，其中华东地区硅肥行业市场规模最大，预计2024年将达到24.11亿元。其他区域的发展相对均衡。当前，国内市场上的硅肥产品种类繁多，质量参差不齐。针对我国的具体国情，开发硅肥新产品、新工艺，提高产品质量的同时降低生产成本，仍需进行大量研究和工作。

表1 2023-2024年硅肥行业国内区域市场规模（亿元）

	华东地区	华南地区	华中地区	华北地区	西部地区
2023年	17.74	14.64	10.85	12.41	14.54
2024年	24.11	19.68	14.92	16.73	19.7

2.2 白泥基硅肥的应用效果

自1926年起，美国农业研究者便提出水稻为喜硅作物的观点；至1930年，日本学者亦开始着手水稻硅营养的研究工作。硅肥的实用化始于20世纪50年代初期的日本，随后的二十年间，美国、东南亚等地区迅速掀起硅肥应用的热潮。至今，硅肥已在韩国、美国、法国、泰国、马来西亚、印度等国家和地区得到广泛推广和应用。现阶段，国内研究机构、土肥站及农场等机构在全国多个省市、不同气候带、不同土壤类型下，对多种农作物进行了广泛的农业试验，取得了显著成效，验证了这一新型矿物肥料的有效性和普遍适用性。其应用效果可概括为以下几点：

（1）通过在不同土壤类型上对作物进行大量试验，结果表明硅肥对多种作物具有不同程度的增产效果。具体而言，水稻的增产率可达10%至26%，小麦为10%至15%，花生为15%至25%，大豆为10%至20%，玉米为12%至20%，棉花为10%至15%，而水果和蔬菜的增产幅度更为显著。

2.3 硅肥制备技术

凡具备为农作物提供必要硅营养之功能，并符合环境保护相关标准，以有效硅含量为主要标识的产品，均可视为硅肥。该肥料以复合硅酸盐为主要成分，构成复杂的混合体系。鉴于满足上述条件的材料种类繁多，目前已有众多产品被开发或正处于研发阶段，市场上亦涌现出丰富多样的硅肥产品。硅肥主要分为水溶性硅肥和枸溶性硅肥两大类：

（1）水溶性硅肥，作为可溶于水且能被植物直接吸收利用的硅肥，主要包括以硅酸钠、硅酸钾、过二硅酸钠和偏硅酸钠等为主要成分的高效硅肥。其生产的基本工艺流程为：以水玻璃为原料，通过高速离心喷雾干

燥设备进行制造；首先对原料水玻璃进行离心脱水处理，随后送入高速离心机进一步脱水，继而采用喷雾热风（温度需严格控制）进行干燥固化，最终形成粉状高效硅肥制品。该工艺所生产的硅肥，其有效硅含量超过50%，然而，由于成本较高，推广面临一定难度。

（2）枸溶性硅肥，即在水中不溶解，但在酸性条件下能够溶解并被植物吸收利用的硅肥，具有长效缓释特性，不易因雨水冲刷而流失。此类硅肥多由炼钢厂废钢渣、粉煤灰、矿石等经过高温焙烧工艺加工而成，通常施用量较大，适宜作为土壤基础施肥使用。

我国对硅肥的研究起步较晚，直至20世纪70年代中期才开始涉足硅肥领域。1990年，蔡德龙博士从日本留学归来，引进了日本先进的硅肥制备技术，从而开启了我国硅肥的工业化生产进程。目前，依据制备原料的不同，我国生产的硅肥大致可分为以下三种类型：

（1）矿石直接活化类产品。本类产品通过将矿石直接活化制备硅肥，目前主要涵盖三大品种。首先，采用高品位含钾岩石，通过高温还原反应制得的硅肥，富含有效硅，同时含有钾、钙、镁、铁、钼、锌、硼、铜、锰等重要微量元素。该肥料含有4%~10%的有效钾，且主要以硅酸钾形式存在，枸溶性钾的特性使其不易流失，利用率高，且通常重金属含量不超标。其次，利用高品位含钾岩石（钾长石）通过水合热法制得的硅肥，与前者类似，但其养分部分为水溶态，总养分含量略低于前者。第三，钙镁磷肥。钙镁磷肥实际上是一种优质的硅肥，过去由于对硅肥认识不足，人们仅重视磷肥，而忽视了钙镁磷肥中有效硅含量及其重要性。钙镁磷肥与前述品种相比，除生产所用矿石原料（磷矿）不同外，其生产工艺具有相似性。

3 白泥制备技术研究

3.1 不同活化剂对白泥活化的影响

为了考察白泥与活化剂焙烧过程中热失重行为，找出适合白泥焙烧的温度区间，采用耐驰公司生产的同步热分析仪STA 449F3（下同）对焙烧活化过程进行了TG-DSC分析。本实验分别对白泥与碳酸钠（质量比1：1）混合料，白泥与碳酸钾（考虑到碳酸钾的活性比碳酸钠低，采用的质量比1：2）混合料，白泥与氧化钙（质量比1：1）混合料以及白泥与氢氧化钠（质量比1：1）混合料进行分析，检测室温至1200℃范围内混合料的质量以及热量变化。实验结果如图1、图2所示。

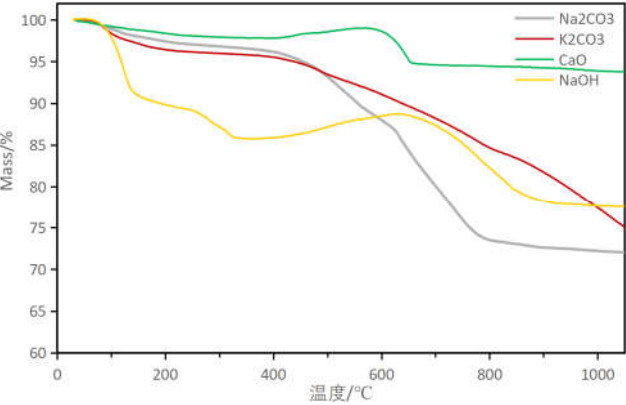


图1 白泥活化过程TG分析图谱

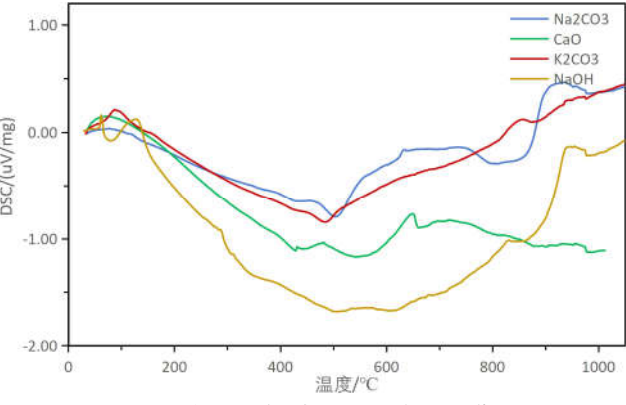


图2 白泥活化过程DSC分析图谱

由TG-DSC分析可知：当焙烧温度为600℃-800℃时，碳酸钠、碳酸钾、氧化钙、氢氧化钠与白泥混合料均有明显的放热峰出现和质量损失发生，其中碳酸钠、氧化钙、氢氧化钠等三种活化剂在800℃左右已基本完成

反应，而碳酸钾作为活化剂时，直至1000℃时，一直有质量损失发生。因此：

碳酸钠作为活化剂时，混合料反应温度在500℃-800℃之间；

碳酸钾作为活化剂时，混合料反应温度在500℃-1000℃之间；

氧化钙作为活化剂时，混合料反应温度在560℃-800℃之间；

氢氧化钠作为活化剂时，混合料反应温度在100℃-800℃之间；

3.2 硅肥产品表征及指标分析

对实验室制备的硅肥样品有效硅、水分以及细度指标进行了分析，结果如表2所示。

表2 焙烧法硅肥样品指标分析

指标	有效硅（%）	水分（%）	细度*（%）
标准要求	≥ 20	≤ 3.0	≥ 80
硅肥样品	28.09	0.1	98.5

*细度为通过250μm标准筛的百分比

从表中可以看出，焙烧法制备的硅肥的有效硅、水分以及细度等指标均高于标准的相关要求。对硅肥样品的粒度分布进行分析，结果如图3所示。

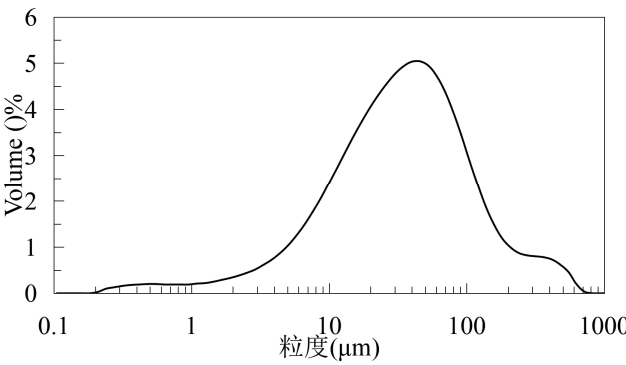


图3 硅肥样品粒度分析结果

激光粒度结果显示，硅肥样品产品粒度较细，其D50 = 37.3μm，Dv90 = 146.0μm。

将硅肥产品进行XRF分析，分析结果如表3所示。

表3 硅肥样品XRF分析结果（w%）

C	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
-	12.42	0.30	8.96	37.00	0.09	0.18	2.39	0.13	34.55	3.24	0.46

由表中数据可知，本研究开发的硅肥样品SiO₂总含量为37.00%，而有效硅含量为28.09%，可见硅肥中仍有部分二氧化硅属于无效型，说明仍有小部分无定形硅未被活化。

将实验室制备的硅肥样品送至清华大学分析检测中心，按照农业部标准NY/T 1978-2010《肥料汞、砷、镉、铅、铬含量的测定》对两个样品进行重金属含量检测，所得结果对比参照国家标准GB/T23349-2009对肥料中五

种重金属的限量要求,结果如表4所示。

表4 硅肥重金属分析结果 (mg/kg)

重金属元素	Cr	As	Cd	Pb	Hg
国家标准*	≤ 500	≤ 50	≤ 10	≤ 200	≤ 5
硅肥样品	18.44	1.35	0.04	3.71	0.02

*GB/T23349-2009《肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标》

由上表数据可知,实验室开发的硅肥产品中汞和镉的含量极少,砷、铬、铅三种重金属元素也均远低于标准限量值,满足生态指标,不会对土壤造成二次污染。

4 结论

通过实验探究,氧化铝中试厂第七次试车的工艺参数进行了白泥的实验室制备研究,所制得的白泥中SiO₂含量可达到64.84%。对白泥样品理化性质表征分析可知,白泥的主要物相以无定形二氧化硅为主,活性较高,白泥成分中SiO₂含量在60%以上,且结构疏松,粒度较细并有丰富的孔隙,而且白泥中铬、铅、镉、砷、汞等重金属含量较低,是制备硅肥的优质原料硅肥的主要原料,分别采用焙烧法和水热法制备硅肥,通过优化,两种方法制备的硅肥有效硅含量均可达到30%以上,且硅肥产品中重金属元素含量均远低于国家标准,作为一种新型多

功能土壤改良剂,具有广阔的应用前景和市场。

参考文献

- [1]赵刚强,李可.煤矸石肥料制备技术研究进展[J/OL].化工矿物与加工,1-16[2024-12-23].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1492.TQ.20241129.1037.006.html>.
- [2]钞晓光.粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝残渣资源化利用研究[J].当代化工研究,2017,(04):24-25.
- [3]姬学良,胡红霞.粉煤灰酸法制取氧化铝“三废”处理技术探讨[J].中国金属通报,2017,(01):68-70.
- [4]艾静,刀静梅,赵勇,等.含硅复合肥不同用量对甘蔗产量及糖分的影响[J].南方农业,2023,17(03):77-81+85.DOI:10.19415/j.cnki.1673-890x.2023.03.017.
- [5]朱云,朱孔志,赵鹏.硅肥对江苏沿海地区不同土壤类型小麦产量及抗病性的影响[J].浙江农业科学,2021,62(12):2405-2406+2409.DOI:10.16178/j.issn.0528-9017.20212180.
- [6]赵风兰,韩琳,米微微,等.硅肥产业现状及发展对策[J].安徽农业科学,2018,46(25):113-115.DOI:10.13989/j.cnki.0517-6611.2018.25.033.
- [7]徐鸿.硅肥在作物中的应用现状及展望[J].乡村科技,2016,(29):75.DOI:10.19345/j.cnki.1674-7909.2016.29.068.