



## 脱硫副产物在碱化土壤改良中的应用

王 昶<sup>1</sup>, 黄晓明<sup>1</sup>, 酒井裕司<sup>2</sup>, 夏 琳<sup>1</sup>

(1.天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457, 中国;  
2.工学院工学部环境化学工学科, 东京 192-0015, 日本)

**摘 要:** 通过分析在不同脱硫副产物施用量下土壤理化性质的变化规律,对脱硫副产物改良碱化土壤进行理论研究,探寻改良碱化土壤的优化利用模式.采用宁夏银川和内蒙古鄂尔多斯四种土样,每种土样分别加入 4 个水平(施用量分别为土样质量的 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%)的脱硫副产物,观察改良效果.结果表明:脱硫副产物能降低土壤 pH 和碱化度,改善土壤理化性质,从而达到改良碱化土壤的作用;碱化土壤的改良效果在一定的范围内(0~2.0%)与脱硫副产物的用量呈正相关,超过这一范围,不但不能提高改良效果,而且还会有大量的盐分累积,增加改良的难度;脱硫副产物改良碱化土壤的最佳用量范围为 0.5%~1.0%.

**关键词:** 脱硫副产物; 碱化土壤; 土壤理化性质

中图分类号: S156.4

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2009)01-0039-05

## Application of By-Product from Flue Gas Desulfurization in Reclamation of Sodic Soils

WANG Chang<sup>1</sup>, HUANG Xiao-ming<sup>1</sup>, Yuji SAKAI<sup>2</sup>, XIA Lin<sup>1</sup>

(1.College of Marine Science and Engineering,Tianjin University of Science & Technology,Tianjin 300457,China;  
2.Department of Environmental Chemical Engineering,Kogakuin University,Tokyo 192-0015,Japan)

**Abstract:** The change of soil physical and chemical properties with different amount of by-product from flue gas desulfurization (FGD) applied was researched. The effect of sodic soils reclamation was investigated using by-product from FGD and searched for the optimal quantity of soil amendment due to the improvement of sodic soils. The effect of soil reclamation was observed by using four soil samples from Yinchuan of Ningxia and Ordos of Inner Mongolia at four levels (i.e.the amount of by-product from FGD is 0.5%,1.0%,1.5% and 2.0%). As a result,soil pH and ESP decreased and this result indicates that by-product from FGD has the effect of improving sodic soil physical and chemical properties. In the certain range of 0~2.0%, the amelioration effect of sodic soil presents positive correlation with the applied amount of by-product from FGD. If the amount exceeds the range,the better effect of the soil reclamation could not be attained and a great deal of salt will be accumulated in soil and it will be more difficult to improve the sodic soil. In terms of this experiment result,the optimum range of applied amount is 0.5%~1.0%.

**Keywords:** by-product from flue gas desulfurization; sodic soil; physical and chemical properties of soil

我国是世界上唯一以煤为主要能源的大国,我国的 SO<sub>2</sub> 排放量占到世界总排放量的 15.1%,其中煤燃烧所释放 SO<sub>2</sub> 占到全国排放量的 87%.大量燃煤排放的 SO<sub>2</sub> 已经严重威胁到我国 13 亿人口的健康和 1 亿多公顷耕地的保护<sup>[1]</sup>.2005 年 1 月 27 日,国家环保总

局要求使用高硫煤炭的燃煤电厂必须安装脱硫装置.石灰石/石膏法脱硫设备每处理 1 吨 SO<sub>2</sub> 产生脱硫石膏 2.7 吨.随着我国火电厂装机容量的逐年递增,预计到 2010 年,每年产生的脱硫废弃物将超过 300 万吨<sup>[2]</sup>.这些废弃物若处置不当,将占用大量的土

收稿日期: 2008-05-27; 修回日期: 2008-10-26

基金项目: 国际合作日本丰田汽车公司科技项目(205JTMJE054)

作者简介: 王 昶(1958—),男,江苏人,教授,博士, wangc88@163.com.

地用于堆放,不仅造成土地资源的浪费,还会通过降雨及地表径流进入水体和土壤圈造成二次污染<sup>[3]</sup>.当前,废物资源化因其巨大的优越性日益受到重视,因此,研究脱硫废弃物的性能和应用途径对于脱硫石膏的再生资源化利用开发工作具有重要意义.

我国约有盐碱地 0.27 亿公顷,其中 0.06 亿公顷耕地,0.21 亿公顷盐碱荒地,主要分布在东北、华北、西北内陆地区以及长江以北沿海地带<sup>[4]</sup>.盐土和碱土一般是以交换性钠离子百分率(碱化度,ESP)和 pH 为划分标准的.碱土(碱化土壤)是指 pH>8.5,ESP>15%的土壤.受多种因素的影响,次生盐渍化土壤面积还在不断扩大,人类在控制土壤次生盐渍化和改良利用原生盐碱土方面还没有取得根本性进展.随着粮食需求的日益高涨,以及耕地资源的愈趋匮乏,盐渍土地的改良利用为众多国家或地区所高度重视.

脱硫副产物中含有部分植物必需或有益的矿质营养,在土壤改良上有广阔的前景.利用燃煤烟气脱硫废弃物改良碱化土壤,不仅可以解决脱硫灰渣的处置问题,促进燃煤烟气脱硫技术的推广应用,而且可以改良大面积的碱化土壤,使之适合农作物的种植,促进中国农业的发展.在国际上,虽然用石膏改良碱化土壤已经有多年的历史<sup>[5-9]</sup>,但因石膏的来源以及成本等原因,在推广上有一定难度,但随着近年脱硫废弃物的利用,使得工业废弃物综合利用对盐碱土壤的化学改良方法更显重要,引起了人们的极大关注.

本文旨在通过室内分析实验,获得不同类型盐碱土在不同脱硫副产物施加水平下,碱化土壤主要理化性质(pH、ESP、含盐量)的变化规律,结合宁夏盐碱地

实地改良结果,为脱硫副产物改良碱化土壤的推广提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试土壤有四种:1#土样为采自宁夏银川市贺兰县暖泉农场的高碱化土壤,其物理性状很差,土体紧实,水力传导性弱;2#土样为采自内蒙古鄂尔多斯海拔 1 399 m 处的风沙土壤,其质地粗,细砂粒占土壤矿质部分质量的 80%~90%,而粗砂粒、粉砂粒及粘粒的含量甚微;3#土样为采自鄂尔多斯海拔 1 392 m 处的盐土,土壤呈分散状况并且土壤物理性质差,腐殖质含量低,可溶性盐含量过高;4#土样为采自鄂尔多斯海拔 1 394 m 处的沙柳林表层土壤,土壤沙化,水土流失严重,水分含量较低.

土样采样深度均为 0~30 cm,经风干、磨细并通过 1 mm 筛,过筛后的土样充分混匀后装入广口瓶或塑料袋中,附好标签,以供实验使用.

### 1.2 供试脱硫副产物

采用脱硫石膏作为改良剂,由北京首都钢铁厂提供.其主要成分和重金属含量委托中国地质大学(北京)地学实验中心进行检测,分析结果如表 1 和表 2 所示.从主要成分分析可知:CaO 是土壤改良的有效成分,其含量高;而重金属含量远低于土壤的本底值,其中汞含量平均值虽然偏高,但仍然在世界土壤平均值范围内(0.03~0.1 mg/kg)<sup>[8]</sup>.因此,脱硫副产物适用于碱化土壤的改良.

表 1 供试脱硫石膏的物理化学性质

Tab.1 Physical and chemical properties of tested desulfurization gypsum

pH	电导率/( $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	主要化学成分质量分数/%					
		CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
9.60	2 155	37.67	2.16	0.62	51.36	0.58	0.75

表 2 供试脱硫石膏的微量元素含量

Tab.2 Content of trace element of tested desulfurization gypsum

( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Pb	Cd	Cr	Cu	Se	Ni	As	Hg
4.08	< 0.05	9.70	11.4	0.84	7.82	1.08	0.66

### 1.3 方法

本实验考虑二因素:碱化土壤类型(1#、2#、3#、4#)、脱硫石膏的施用量.其中,对脱硫石膏的施用量设计 4 个水平(施用量分别为土样质量的 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%).将一定量的脱硫石膏施加于土样中混合均匀,对其进行物理化学性质检测.

采用烘干法测定土壤水分含量;用酸度计测定 pH;采用离子色谱法测定主要阴离子(即 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)和主要阳离子(即 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>)的含量.

### 1.4 仪器

GT10-2 型高速离心机;101-3BS 型电热恒温鼓

风干燥箱; DDS-11C 数字电导率仪; pH211 型台式酸度计; 戴安 DX-120 型离子色谱仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 处理前后土壤理化性质的变化

土壤背景值又称土壤本底值, 指在各区域正常地质地理条件和地球化学条件下元素在各类自然体中的正常含量。即在未受或少受人类活动影响下, 尚未受或少受污染和破坏的土壤中元素的含量。

表 3 是四种不同类型土壤的背景值数据。四种土

样质地都较轻, 均呈碱性 (pH 均大于 8.5), 都是在渗透性极弱的自然条件下形成的碱化土壤。其中, 采自银川的 1# 土样 pH 最大, 可溶性  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子含量显著高于采自鄂尔多斯土样, 钙和镁含量也较高。该土壤以富  $\text{CaCO}_3$  为特征, 属碳酸盐土。

脱硫副产物能够改善土壤水分物理性状, 降低硬度, 还可以中和土壤碱性, 降低土壤 pH 和碱化度, 从而达到改良碱化土壤的作用。在一定的范围内, 碱化土壤的改良效果与脱硫副产物的用量呈正相关。以脱硫石膏施用量为土样质量 1.0% 为例, 研究四种土样浸出液的理化性质变化规律, 结果如表 4 所示。

表 3 土壤原土浸出液的物理化学性质

Tab.3 Physical and chemical properties of raw soil extract

土壤类型	含水量/%	电导率/ ( $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	pH	阴离子含量/( $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )				阳离子含量/( $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )				ESP/ %
				$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	Cl	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	
1#	2.1	2 350	10.71	23.40	20.39	67.82	16.25	0.62	1.01	0.41	129.06	39.6
2#	0.2	24.9	8.71	0	1.71	0.51	0.51	0.35	0.25	0.04	10.08	6.8
3#	0.5	856	9.43	0	3.61	9.86	17.55	4.04	4.06	1.08	29.24	5.2
4#	0.5	60.6	9.23	0	3.89	9.72	0.33	0.35	0.47	0.20	16.03	9.5

表 4 脱硫石膏施用量为 1.0% 时土壤浸出液的物理化学性质

Tab.4 Physical and chemical properties of soil extract at 1.0% of desulfurized gypsum applied

土壤类型	含水量/%	电导率/ ( $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	pH	阴离子含量/( $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )				阳离子含量/( $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )				ESP/ %
				$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	Cl	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	
1#	2.7	3 130	9.42	3.19	6.38	68.31	67.71	17.94	6.51	0.80	116.34	12.5
2#	0.4	1 635	8.01	0	1.01	0.17	52.86	56.75	6.13	0.28	16.53	0.1
3#	0.7	1 350	8.80	0	1.36	9.51	65.42	45.06	36.98	1.85	32.39	1.1
4#	0.7	1 518	8.23	0	1.74	9.23	49.51	43.50	8.40	0.90	15.25	0.1

由表 3 和表 4 对比可得, 经脱硫石膏改良后的碱化土壤, 物理化学性质得到明显改善, 土壤含水量增加, 土壤硬度降低。这是因为, 施入改良剂后, 土壤胶体发生凝聚、收缩, 使其通气透水性能得到提高, 总空隙度增加, 从而改善土壤的物理结构<sup>[6-7]</sup>; 而且施用脱硫石膏能使土壤全盐含量增加, 土壤 pH 降低, 离子组成中  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  的含量明显降低, 而  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的含量明显增多, 故施用脱硫石膏有使土壤化学性质状况变好的趋势。

### 2.1 不同脱硫石膏施用量对土壤 pH 的影响

土壤 pH 是反映土壤酸碱化程度的主要指标, 是植物生长的重要环境因素, 直接决定土壤中各种养分的有效性。pH > 8.5 会严重影响作物的正常生长和发育, 并可导致作物死亡。在 pH > 10 的土壤上, 一般植物是不能生长的。

图 1 表示不同类型土壤 pH 随脱硫石膏不同施

用量的变化趋势。无论是碱土还是强碱土, 经改良后四种碱化土壤的 pH 均有所下降, 其中碱化度高的土壤 pH 下降幅度最大为 1.6。

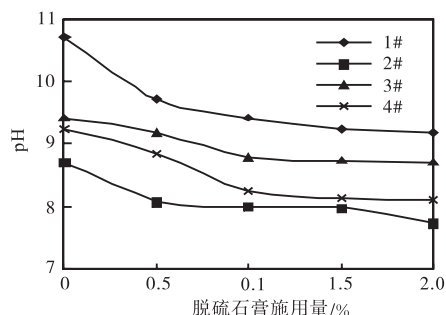


图 1 土壤 pH 随脱硫石膏不同施用量的变化

Fig.1 Change of soil pH with different amount of desulfurization gypsum applied

随着石膏的加入, 土壤交换性  $\text{Ca}^{2+}$  浓度不断增加, 二价阳离子的增加有利于  $\text{Ca}^{2+}$  置换出  $\text{Na}^+$ , 因此

有利于土粒由互相排斥到互相粘结及团粒的形成,进而改善土壤结构,增加总孔隙度,降低硬度.  $\text{Na}^+$ 被代换下来后形成的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  可随水移动排除出土壤,进而降低 pH. 同时,可溶态  $\text{CaSO}_4$  与  $\text{NaHCO}_3$  反应生成  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  也有利于土壤向中性转化.

### 2.2 不同脱硫石膏施用量对土壤 ESP 的影响

钠吸附比(Sodium Adsorption Ratio, SAR)是指灌溉水或土壤溶液中钠离子和钙镁离子的相对数量,土壤溶液或灌溉水水质指标常以 SAR 作为钠含量的参数.

ESP 和 SAR 是划分钠质和非钠质土壤的两个非常重要的参数. 但是对于干旱地区的含有大量碳酸钙和石膏的钠质土壤来说,ESP 的测定是相当困难的,目前还没有一个合适的测定方法. 然而,SAR 的测定不管是何种水土比例,只要测定出提取液中钠离子、钙离子和镁离子的浓度通过计算就可以得出结果,常被人们所采用.

SAR 的计算公式为

$$\text{SAR} = \frac{[\text{Na}^+]}{\sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{2}}} \quad (1)$$

土壤 ESP 与 SAR 存在如下的关系:

$$\text{ESP}/(1-\text{ESP}) = K_G \cdot \text{SAR}$$

该公式中溶液离子的计算是用浓度而不是用活度计算的,所以没有严格的理论基础,实际上是一个经验公式. 美国盐土实验室曾经给出 ESR 与 SAR 之间的回归方程式<sup>[9]</sup>,因此可得 ESP 的计算公式为

$$\text{ESP} = \frac{100 \times (0.01475 \times \text{SAR} - 0.0126)}{1 + (0.01475 \times \text{SAR} - 0.0126)} \quad (2)$$

以 1#土壤(采自银川)和 3#土壤(采自鄂尔多斯)为例,研究土壤碱化度随脱硫石膏不同施用量的变化,如图 2 所示.

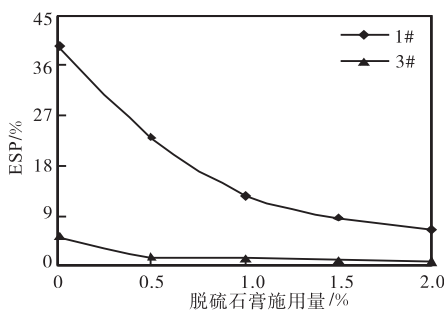


图 2 土壤 ESP 随脱硫石膏不同施用量的变化  
Fig.2 Change of soil ESP with different amount of desulfurization gypsum applied

随着石膏施用量的增加,两种土壤的 ESP 逐渐降低,1#土壤 ESP 下降的幅度显著高于 3#土壤,在石膏施用量为土样质量的 0.5%~1.0%时,土壤 ESP 下降幅度均达到最高. 结果表明高碱化土壤的改良效果要优于碱化土壤. 这主要是因为相同的脱硫石膏施用量对 ESP 值相对高的土壤会收到相对好的效果,而且高碱化土壤的通透性优于碱化土壤的通透性,代换出同样数量的  $\text{Na}^+$ 时,前者比后者更容易淋洗到土壤深层,产生盐分离子富集的量相对较小,代换区域的离子总量减少的速度前者较后者快,因此土壤改良的效果相对更好. 但是施用过多会导致土壤中积累的盐分也越多,所以利用脱硫石膏改良盐碱地时,石膏的施用量应当有一个最适宜的范围(0.5%~1.0%),并不是越高越好<sup>[6-7]</sup>.

### 2.3 不同脱硫石膏施用量对土壤含盐量的影响

土壤水溶性盐是盐碱土的一个重要属性,是限制作物生长的障碍因素. 可溶性盐分在土壤表层富集是盐碱地的特征之一.

盐分是作物生长所必需的,但土壤含盐浓度超过作物正常的耐盐力,将会使作物产生生理干旱,扰乱作物正常的生理代谢,影响作物的生长,从而影响作物产量甚至造成绝产.

图 3 显示的是不同脱硫石膏施用量对土壤含盐量的影响. 从图中可以看出,不同剂量的石膏对土壤水溶性盐含量的变化具有较大影响,四种土壤的含盐量均随石膏施用量的增加而增大.

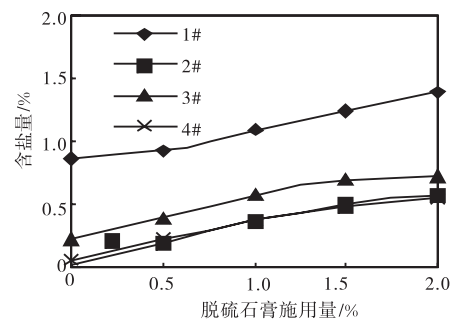


图 3 土壤含盐量随脱硫石膏不同施用量的变化  
Fig.3 Change of soil salinity with different amount of desulfurization gypsum applied

石膏中含有的  $\text{Ca}^{2+}$ 可以交换土壤中的  $\text{Na}^+$ ,改善盐碱土壤的钙质营养条件,起到离子间的拮抗作用,从而减轻水溶性盐的危害,石膏中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 可以降低盐碱土中的  $\text{CO}_3^{2-}$ 和  $\text{HCO}_3^-$ ,从而降低土壤盐含量.

但是,随着石膏施用量的增加,石膏中可溶盐成分也不断增加,土壤中水溶性盐含量增加,故土壤盐分逐渐积累,土壤的含盐量也逐渐增大,所以施用石

膏改良土壤水溶性盐含量时一定要控制好剂量,以免造成土壤恶化。

#### 2.4 应用实例

宁夏银川暖泉农场的土壤盐碱化情况比较严重,未经改造的农田很难生长农作物,为此选择碳酸钠盐的盐碱地作为脱硫石膏改良盐碱地的试验田。

图4和图5表示的是对水稻田和向日葵田施用脱硫石膏进行改良前后,作物生长情况的对比。图4和图5中土壤中糟粕施用量为每公顷15t,而脱硫石膏施用量为每公顷37.5t。由图可知,在试验田施用一定量的脱硫石膏后,当年就可以初见成效,土壤的盐碱化情况得到明显的改善,作物生长情况很好,出苗率显著增加,2006年水稻当年产量达到每公顷4.36t。



图4 脱硫石膏改良水稻田效果对比

Fig.4 Contrast on effect of using desulfurization gypsum to reclaim paddy field

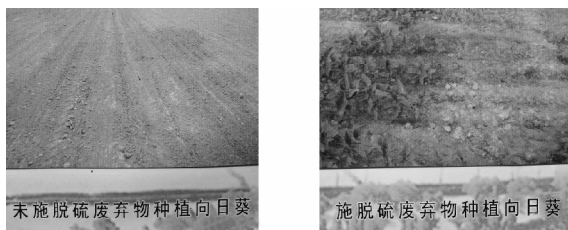


图5 脱硫石膏改良向日葵田效果对比

Fig.5 Contrast on effect of using desulfurization gypsum to reclaim sunflower field

### 3 结论

(1)脱硫副产物具有改善土壤理化性质,促进作物生长发育和提高作物产量的效果。施加脱硫石膏能降低土壤容重,改善土壤结构,增加土壤团粒结构,增加总孔隙度,降低硬度,改善土壤水分物理性状,有利

于土壤生物活动和作物根系生长。脱硫石膏还能中和土壤碱性,降低土壤pH和土壤ESP。

(2)碱化土壤的改良效果在一定的范围内与脱硫石膏的用量呈正相关。脱硫副产物用量过大反而会抑制作物的出苗和生长;不同碱化程度的土壤,脱硫副产物的最宜施用量也不同。超过这一范围,不但不能提高改良效果,而且还会导致土壤中大量盐分积累,增加改良的难度。当脱硫石膏施用量在0.5%~1.0%范围时,碱化土壤的改良效果较好。四种土壤的各项理化指标均符合要求,改良效果显著。

#### 参考文献:

- [1] 王金满,杨培岭,石懿,等. 脱硫副产物对改良碱化土壤的理化性质与作物生长的影响[J]. 水土保持学报, 2005,19(3):34-37.
- [2] 祁晨华,吕志远,杨培岭,等. 脱硫副产物改良碱化土壤综述[J]. 内蒙古农业大学学报:自然科学版,2007, 28(1):201-203.
- [3] 王方群,原永涛,齐立强. 脱硫石膏性能及其综合利用[J]. 粉煤灰综合利用,2004(1):41-44.
- [4] 自由路,李保国,石元春. 基于GIS的黄淮海平原土壤盐分分布与管理研究[J]. 资源科学,1999,21(4):66-70.
- [5] Clark R B,Baligar V C. Growth of forages legumes and grasses in acidic soil amended with flue gas desulfurization products [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis,2003,34(1/2):157-180.
- [6] Yuji Sakai , Satoshi Matsumoto , Yoshitaka Nitta , et al. Alkali soil reclamation in China using gypsum produced in flue gas desulfurization process [J]. Journal of Global Environment Engineering,2002,8(11):55-66.
- [7] Yuji Sakai , Satoshi Matsumoto , Masayoshi Sadakata. Alkali soil reclamation with flue gas desulfurization gypsum in China and assessment of metal content in corn grains [J]. Soil and Sediment Contamination ,2004 , 13(1):65-80.
- [8] 程发良,常慧. 环境保护基础[M]. 北京:清华大学出版社,2002:111-112
- [9] Richards L A. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils [M]. Washington,DC:US Government Printing Office,1954.