

火电固废基生态土壤的物相和显微结构研究

王 勇 孙俊民 王明荃 李运改 王茂月
大唐同舟科技有限公司 北京 100043

摘 要: 本文以内蒙古某火电企业的固废粉煤灰等为原料, 在实验室条件下添加一定比例的其它富含有机物的固废进行混合构建土壤, 通过对原材料和实验室构建土壤、当地种植土壤、种植林地土壤的物相、微观结构采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)测试分析, 对火电固废构建土壤的过程、机理进行探讨和进一步的明确。研究表明: 以火电固废粉煤灰为主要原料添加适当的有机物构建生态土壤技术上是可行的, 随着构建时间的增加, 构建的生态土壤物相和微观结构发生变化, 逐渐接近常规土壤。

关键词: 火电固废; 土壤; 物相; 微观结构

前言

燃煤火电在我国能源结构中占重要地位, 2022年火电动力煤消耗超过20亿吨, 相应的产生巨量的粉煤灰等火电固废。历史上我国对粉煤灰的处置方法以堆放保存为主, 粉煤灰大量的排放和堆存, 增加了电厂建设的投资和电力生产成本。不仅严重制约了我国电力工业自身的发展, 也影响到国民经济的可持续增长, 这种以堆贮为主的粉煤灰治理方法已经带来了很大的社会问题和环境问题^[1-5]。

相关研究表明, 粉煤灰中含有Si、Al、Mg、Ca、K、B等多种植物所需的营养成分, 施用于土壤可显著提高土壤常量和微量元素的营养水平。前东德曾因土壤缺钙而严重影响农业生产的发展, 施用含CaO为1%~3%的粉煤灰后, 土壤的理化性能大为改观; 美国将粉煤灰用作硫肥和硼肥施入缺硫和缺硼的土壤里; 澳大利亚作为镁肥施用于牧草; 日本人则用粉煤灰制作硅酸钾肥料, 均收到了良好的效果。不良土壤中添加适当的粉煤灰不仅改善其理化性质, 而且作物增产明显^[6-14]。

为充分发挥各原料的成分和结构优势, 并尽可能降低对环境造成的负面影响, 近年来采用若干种固体废弃物配施构建或改良土壤正成为国内外研究的热点。

结合内蒙古当地自然资源, 本文将火电固废粉煤灰作为构建土壤的主体原料, 适当添加生活污水和牛粪等固废。增加构建土壤有机质的同时, 改善土壤的孔隙率和结构组合, 弥补单一粉煤灰保蓄水能力差等缺点。通过对原材料和构建土壤样品的物相和形貌测试, 分析以粉煤灰、污泥、牛粪等固废为原料构建生态土壤的过程和变化规律。

一、实验

1. 实验原料

本实验所用粉煤灰取自内蒙古某电厂粉煤灰仓, 污泥和牛粪来源于该电厂附近药厂和养殖场, 种植林地土壤取自唐山某纯粉煤灰种植林地, 土壤构建10年左右。为便于对比, 取当地农户耕地中的常规土壤进行对比分析。

2. 实验仪器和方法

用GGX-900原子吸收分光光度计和UV 752型紫外可见分光光度计对粉煤灰及土壤的主要矿物成分进行, 用PANalytical X'pert PRO型X射线衍射仪对原料和土壤样品进行物相分析(5~90°), 用ZEISS Sigma 500场发射扫描电子显微镜对原料和各土壤样品形貌进行表征。

3. 实验设计和样品制备

综合考虑原料特点和后期大规模推广实施的可行性, 按照85%粉煤灰+10%污泥+5%牛粪的配比进行均匀混合。为充分模拟自然环境, 将配比好的实验土壤样品放置于室外种植箱内, 上面种植当地常见的花草。为保证样品结果准确, 按照一周、一个月、6个月、12个月的时间间隔取样, 将取出的样品在105℃真空干燥箱中烘干, 之后进行后续检测。

4. 原料和样品成分测试

(1) 无机原料和样品的理化性能

本次实验所涉及的无机原料和样品粉煤灰、种植林地土壤、当地种植土壤的化学成分和PH值如下表1所示:

粉煤灰的主要化学成分是SiO₂和Al₂O₃, 除此之外还含有一定量的CaO、Fe₂O₃和Na₂O等。粉煤灰PH较高, 达到11.46。

种植林地土壤化学构成与粉煤灰对比主要在Al₂O₃

表1 原料理化指标

| 样品名称 | 测试项目 | | | | | | PH |
|-------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------|--------------------------|-------------------------|-------|
| | Al ₂ O ₃ (%) | SiO ₂ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | Na ₂ O (%) | TiO ₂ (%) | |
| 粉煤灰 | 43.88 | 48.46 | 2.79 | 3.18 | 0.62 | 0.51 | 11.46 |
| 种植林地土 | 33.10 | 48.20 | 10.71 | 5.11 | 1.24 | 1.17 | 7.66 |
| 当地种植土 | 8.97 | 72.04 | 2.83 | 5.86 | 0.95 | 0.62 | 7.56 |

和Fe₂O₃含量的不同,经过日晒、雨淋、植物的综合作用PH为7.66已接近中性。

当地种植土壤的元素构成与粉煤灰类似,主要化学成分是SiO₂和Al₂O₃,也含有一定量的CaO、Fe₂O₃和Na₂O等。但当地土壤中SiO₂含量较粉煤灰高23.58,Al₂O₃偏低34.91。当地种植土壤PH为7.56,接近中性。

(2) 污泥和牛粪

污泥和牛粪主要用来为土壤构建提供有机质、氮磷钾等营养元素,对其指标测试结果如下表2所示:

表2 污泥、牛粪营养元素指标

| 名称 | N (mg/kg) | | | P (mg/kg) | K (mg/kg) | 有机质 (g/kg) |
|----|-----------|--------|---------|-----------|-----------|------------|
| | 总量 | 铵态氮 | 硝态氮 | 有效磷 | 速效钾 | 浸提法 |
| 污泥 | 292.532 | 90.766 | 201.766 | 141.845 | 11969.035 | 136.390 |
| 牛粪 | 774.092 | 61.396 | 712.696 | 75.508 | 13045.301 | 217.626 |

上述数据表明污泥和牛粪当中富含粉煤灰中严重缺乏的有机质,其它氮磷钾等营养元素含量也较高,可与粉煤灰形成互补。

二、结果与分析

为更好的研究粉煤灰为原料构建生态土壤过程,按照各样品的形成时间进行逐一物相和形貌分析,即粉煤灰、实验室不同构建时间土壤、种植林土壤、当地种植土壤。

1. 粉煤灰

粉煤灰的物相和SEM图谱如下图1所示:

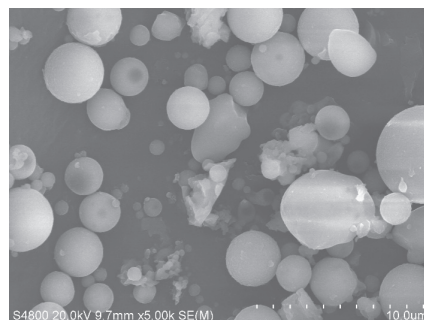
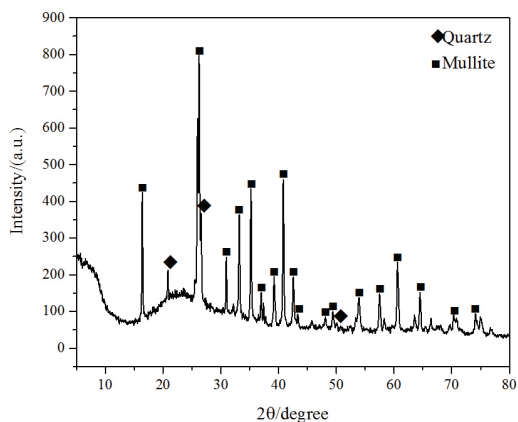


图1 粉煤灰XRD和SEM图谱

由上图可以看出:粉煤灰物相主要由石英(SiO₂)和莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂)组成。粉煤灰呈严格球状,各个颗粒之间离散且表面光滑。

2. 实验室构建土壤

对实验室构建时间12个月的土壤进行物相分析,结果如下图2所示。

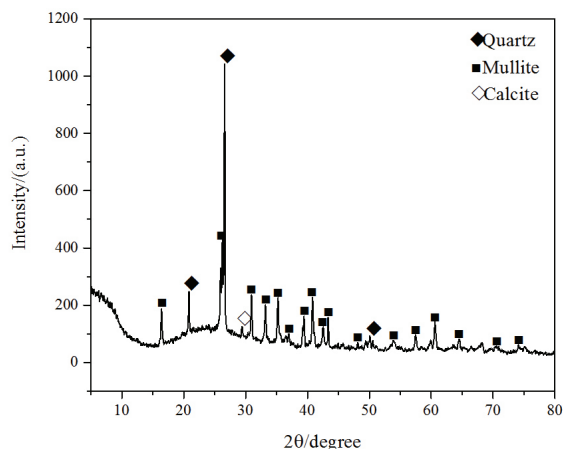


图2 实验室构建土壤XRD图谱

从上述结果可以看出:实验室构建土壤主要由石英(SiO₂)、莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂)、方解石(CaCO₃)相组成。石英和莫来石相为粉煤灰中原有物相,方解石为新增加物相。

对不同时间间隔实验室构建土壤样品进行SEM分析,实验结果如下图3所示,a、b、c、d分别对应构建时间1周、1个月、6个月和12个月土壤SEM。

从图3可以看出:土壤构建1周时间粉煤灰表面开始附着有部分片状或颗粒状突出物,粉煤灰表面变得粗糙;土壤构建1个月时间粉煤灰表面附着物质增多,颗粒表面变得更加粗糙,部分颗粒开始粘连;土壤构建6个月粉煤灰表面附着物质已由层片状长大成为块状,更大区域内的颗粒开始合并粘连;土壤构建12个月大部分粉煤灰颗粒已连接成团,部分成团区域内颗粒长大合并,已与原粉煤灰形貌已有很大区别。

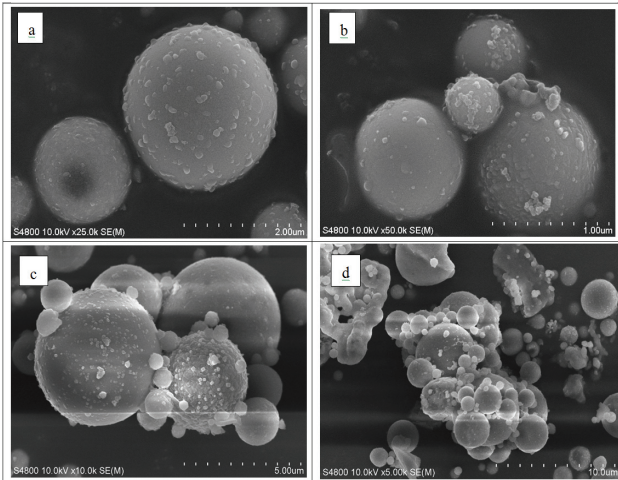


图3 实验室不同时间构建的土壤SEM照片

3. 种植林地土壤

种植林地土壤的物相和SEM图谱如下图4所示：

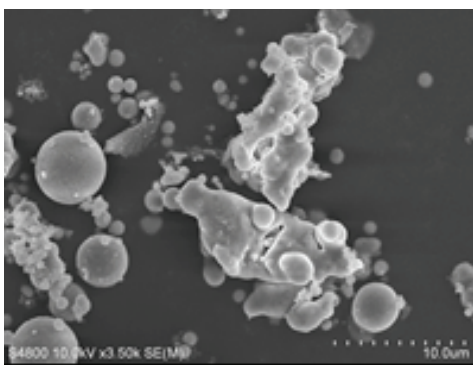
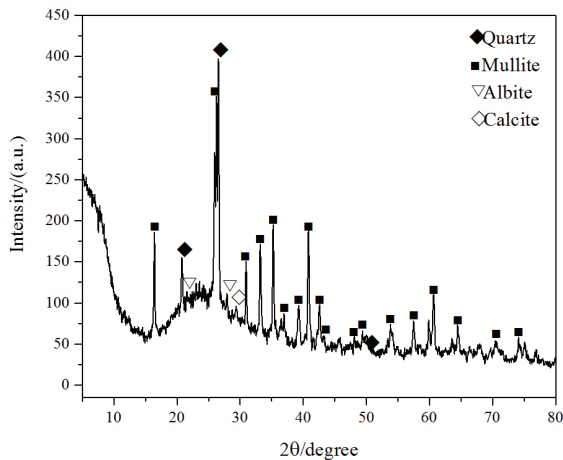


图4 种植林地土壤XRD和SEM图谱

由上图可以看出：种植林地土壤物相主要由石英 (SiO_2)、莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、钠长石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)、方解石 (CaCO_3) 相组成，与构建12个月的实验室样品对比增加钠长石相。

4. 当地种植土壤

当地种植土壤的物相和SEM图谱如下图5所示：

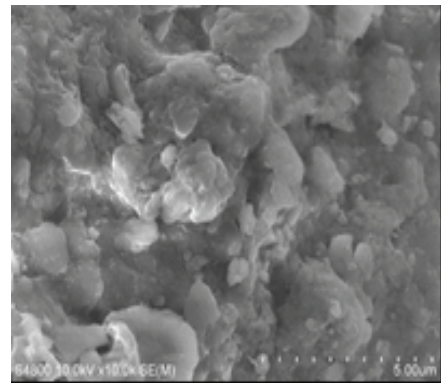
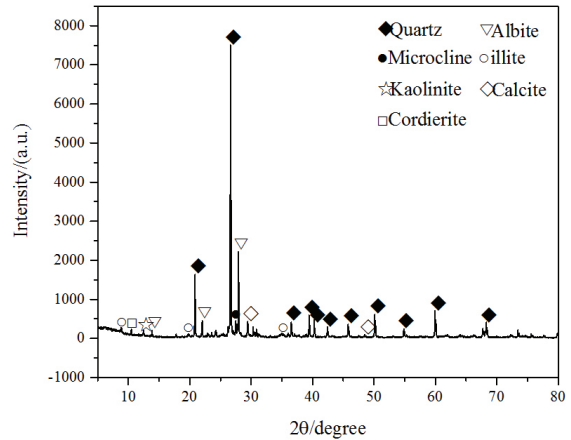


图5 当地种植土壤XRD和SEM图谱

由上图可以看出：当地种植土壤物相主要由石英 (SiO_2)、方解石 (CaCO_3)、伊利石 ($\text{K}_{c_1}\text{Al}_2[\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$)、钠长石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)、高岭石 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、堇青石 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)、钾长石 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) 等相组成，主要仍为各种铝硅酸盐相。表面形貌不规则且表层致密，各颗粒之间相互团聚，粘连。

5. 土壤构建过程分析

(1) 以粉煤灰为主要原料添加适当的有机物构建土壤技术上是可行的，过程中随着构建时间的不同物相会发生变化。实验室构建12个月的土壤较原料粉煤灰的物相增加方解石 (CaCO_3) 相。笔者推断主要是由于原粉煤灰中部分钙元素以离子态存在，经过长时间与空气接触，部分钙与空气中的 CO_2 反应固化生成方解石。 CaCO_3 是土壤中的无机胶结物质，相关研究^[15]表明， CaCO_3 能够将土壤中的细小黏粒连结起来形成微团粒，各微团粒之间进一步粘连合并形成更大的团聚体，从而有效改善土壤结构。构建更长时间的种植林地土壤物相较实验室构建土壤增加钠长石相，具有更加致密结构也验证上述结论。

(2) 以粉煤灰为主要原料添加适当的有机物构建生态土壤过程中土壤的形貌发生变化。总的来说随着构建

时间增加, 实验室构建土壤表面形貌逐渐粗糙, 各粉煤灰颗粒之间逐渐团聚, 种植林地土壤虽仍能看到粉煤灰颗粒, 但大部分区域已经合并长大为一整体, 形成与当地土壤类似的致密团聚体。

(3) 以粉煤灰为主要原料添加适当的有机物构建生态土壤物相和形貌的变化需要较长的时间。构建过程中由于碱性金属的存在和环境的作用, 导致铝硅酸盐发生化学反应, 进而物相发生变化, 而物相和形貌的变化导致构建土壤与当地种植土壤之间必定存在物理化学性质上的较大差异。

三、前景与展望

(1) 以粉煤灰为主要原料添加适当的有机物构建土壤不仅可有效消纳新产生的火电固废, 而且协同利用污泥等固废, 实现“以废治废”, 构建的土壤用来种植作物, 可达到治污、资源综合利用和生态修复的三重效果。

(2) 火电固废构建土壤, 下一步可从传统单一的对土壤养分、结构构建转变为协同利用其它固废对土壤进行准确设计, 协同利用各种固废中有益于植物吸收利用的矿物离子和有机物质构建良好的土壤。

参考文献

- [1] 王福元, 吴正严. 粉煤灰利用手册[M]. 北京: 中国电力出版社, 2004: 14-15
- [2] 向新. 我国粉煤灰利用研究的进展[J], 粉煤灰综合利用, 1999(2): 50-53
- [3] 陈文道. 粉煤灰综合利用技术现状[J], 化工施工技术, 1997(4): 29-35
- [4] 陶恩中. 粉煤灰资源化中的几个问题[J], 粉煤灰综合利用, 1996(1): 55
- [5] 陆善后. 世界粉煤灰排放及利用状况[J], 粉煤灰,

1994(5): 39

[6] 邵靖邦. 欧洲国家粉煤灰利用[J], 粉煤灰综合利用, 1996(2): 43

[7] 郭连杰. 日本煤炭灰渣综合利用简介[J], 粉煤灰综合利用, 1997(3): 105

[8] 肖利, 梁天任. 日本粉煤灰利用的研究与开发[J], 粉煤灰动态, 1996(1): 39

[9] 宋晓红. 日本粉煤灰利用简述[J], 粉煤灰综合利用, 1994(4): 74

[10] 陆善后. 世界粉煤灰排放及利用状况[J], 粉煤灰, 1994(5): 39

[11] Ghodrati M, Sims J.T. Enhancing the Benefits of Fly Ash as a Soil Amendment by Pre-leaching[J]. Soil Science, 1995, 159(4): 244-252

[12] Hongling Zhang, Lina Sun, Tieheng Sun, Guofeng Ma. Principal Physicochemical Properties of Artificial Soil Composed of Fly Ash, Sewage Sludge and Mine Tailing[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2007, 79: 562-565

[13] Gorman, J. M., Sencindiver, J. C., Horvath, D. J., Singh, R. N., & Keefer, R. F. Erodibility of fly ash used as a topsoil substitute in mine land reclamation[J]. Journal of Environmental Quality, 2000, 29: 805-811

[14] Mittra, B. N., Karmakar, S., Swain, D. K., & Ghosh, B. C. (2005). Fly ash a potential source of soil amendment and a component of integrated plant nutrient supply system[J]. Fuel, 84, 1447-1451

[15] Guo Y W, Wang S H, Zhang Y L, et al. Relationship between soil aggregate and calcium carbonate in irrigated farmland of Loess Plateau [J]. Journal of Shenzhen University (Science & Engineering), 2008, 25(3): 314-319