

烟气脱硫石膏农业资源化利用研究进展

姜瑜 (重庆市环境监测中心, 重庆 400020)

摘要 简述燃煤电厂烟气脱硫石膏的生产过程、性质和工业应用情况, 在此基础上, 着重阐述烟气脱硫石膏对酸性和碱性土壤的改良研究现状, 并展望脱硫石膏农业资源化利用研究的前景。

关键词 脱硫石膏; 农业; 土壤; 改良

中图分类号 X701.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)28-08950-02

Research Advance of Agricultural Resource Utilization of Hue Gas Desulfurization Gypsum

JIANG Yu (Environmental Monitoring Center of Chongqing City, Chongqing 400020)

Abstract The production process, characteristics and industrial application of flue gas desulfurization gypsum from coal-fired power plants were reviewed briefly. On this foundation the research status of improving acidic and basic soils with flue gas desulfurization gypsum was stated by emphasis and the prospect of agricultural resource utilization research of desulfurization gypsum was expected.

Key words Desulfurization gypsum; Agriculture; Soil; Improvement

在众多烟气脱硫工艺中, 湿式石灰石—石膏法因其技术成熟、稳定高效等特点而被广泛应用^[1]。为完成电力行业SO₂排放总量控制指标, 预计“十一五”期间我国将有大量燃煤电厂采用石灰石—石膏法实施烟气脱硫。与此同时, 随着石灰石—石膏法的推广应用, 将会产生大量烟气脱硫副产物。此副产物主要是CaSO₄和CaSO₃等的混合物, 性质与天然石膏相似(通称脱硫石膏), 并含有丰富的钙、硫、硼、钼、硅等植物必需或有益的矿质营养^[2]。若这些副产物处置不当, 不仅浪费了大量可利用的矿质营养资源, 而且也易引起二次污染和土地占用问题。因此, 寻求烟气脱硫石膏的综合利用途径、实现废物资源化已迫在眉睫。烟气脱硫石膏的工业应用尤其是在建筑材料生产方面的应用已有较多报道^[3]。为拓广其综合利用途径, 最大限度地实现废物资源化, 促进循环经济发展, 笔者着重阐述烟气脱硫石膏在农业资源化利用方面的研究现状及其前景。

1 烟气脱硫石膏的基本特征

烟气脱硫石膏和天然石膏无论从化学成分还是从其矿物组成上都和天然石膏极为相似, 两者的主要成分都是二水硫酸钙晶体(CaSO₄·2H₂O)。烟气脱硫石膏的生产过程为: 石灰石经破碎、制粉、配制浆液进入吸收塔; 在吸收塔内烟气中的SO₂首先被浆液中的水吸收, 再与浆液中的CaCO₃反应生成CaSO₃, CaSO₃氧化后经旋流分离、洗涤和真空脱水, 最终生成石膏晶体CaSO₄·2H₂O。作为工业副产品, 烟气脱硫石膏与天然石膏又有一定的差异, 具有再生石膏的一些特性, 其品质总体上优于大多数天然石膏^[4]。经过洗涤和滤水处理的烟气脱硫石膏一般含有10%~20%游离水, 颗粒细小松散均匀, 粒径主要集中在30~60 μm, 纯度高, 含碱量低, 有害杂质少^[5-6]。

2 烟气脱硫石膏的工业利用

目前脱硫石膏的工业利用途径主要有: 在建筑材料业中生产建筑石膏、粉刷石膏、石膏砌块、纸面石膏板、石膏空心板、水泥缓凝剂、路基回填材料和充填尾砂胶结剂等。在国外, 脱硫石膏的工业化生产和使用已超过20年, 在美国、欧洲及日本都得到高度重视和发展^[7]。日本、德国是世界上脱

硫石膏的主要生产和利用国, 脱硫石膏利用率高达80%~90%, 其次为美国、英国、奥地利、荷兰。德国是烟气脱硫石膏工业化研究开发和应用最发达的国家, 几乎所有的德国石膏企业都使用脱硫石膏, 主要用于生产建筑制品和水泥缓凝剂。国内对脱硫石膏的工业应用也已有十多年的历史, 如: 重庆珞璜电厂和重庆发电厂曾将脱硫石膏加工成石膏球和半水石膏, 作为制作水泥和建筑材料的原料, 运往石膏制品厂、水泥厂及相关建筑单位加以利用; 杭州半山电厂将脱硫石膏供应给附近中小纸面石膏板厂和石膏空心砌块生产企业使用。

3 脱硫石膏农业资源化利用研究现状

3.1 脱硫石膏对酸性土壤的改良

3.1.1 对植物的促进生长效应方面。美国在酸性土壤改良方面的研究起步较早, Clark等^[8]在1992年最早研究了烟气脱硫废弃物对美国酸性土壤上种植的饲料作物或玉米的影响, 结果表明, 脱硫石膏能够增加饲料作物的产量。Chen^[9]研究了烟气脱硫石膏改良酸性土壤的效果, 种植作物为紫花苜蓿, 结果表明, 经改良后的土壤上紫花苜蓿产量有所增加。Grews等^[10]还对酸性森林土壤施用脱硫石膏后的改良情况进行了试验, 所选作物为橡树, 结果表明, 烟气脱硫石膏能促进橡树的生长。在国内, 广东生态环境与土壤研究所在这方面也进行了大量研究工作。徐胜光等^[11]通过盆栽试验, 以花岗岩红壤、砂页岩及赤红壤等典型南方酸性土壤为供试土壤, 研究脱硫石膏对萝卜营养作用及机理, 结果表明, 适量施用条件下脱硫石膏的活性钙组分对萝卜有较高的生物有效性, 可消除酸性土壤上常见的萝卜缺钙导致的养分吸收生理障碍, 增强萝卜对养分的吸收, 从而促进萝卜生长, 提高产量。李淑仪等^[12]研究了在酸性土壤上施用脱硫石膏对豆科作物的影响, 结果显示, 以大豆、花生为代表的豆科作物适量施用脱硫石膏后, 植株高度和主根长度普遍受抑制, 而结实率、生物量和籽实干质量则普遍提高, 即脱硫副产物有矮化植株、减少消耗、提高产量的作用。脱硫石膏促进植物生长的可能原因在于脱硫石膏中富含酸性土壤中普遍缺乏的有效性钙、硫、硼、钼、硅等作物需求的营养元素, 在一定程度上有调节土壤营养作用; 同时脱硫石膏的施用显著地增加了酸性土壤的pH, 降低了酸性土壤上Al和Mn的毒性。

3.1.2 施用脱硫石膏对土壤环境安全及农作物品质的影响方面。当脱硫石膏施用于土壤时,伴随而来的问题是,脱硫石膏是否有潜在的对环境和农作物污染的风险。虽然脱硫石膏富含植物所必需的一些营养元素,但与此同时也富含一些微量重金属(如As、Se、Hg),如果农作物对这些重金属元素产生富集,则会通过食物链使得其危害逐级放大。因此,生态环境安全性评估成为该领域研究的重要热点之一。Wendel等^[13]利用脱硫石膏改良美国阿巴拉契亚地区的酸性土壤,研究了在酸性土壤上施加脱硫石膏的效果,研究侧重于施加前后植物中各种金属元素含量的变化。Stehouwer等^[14]的研究表明,脱硫石膏中绝大部分微量元素来自于飞灰。污泥毒性浸出试验表明:即使脱硫石膏中的飞灰高达40%,脱硫石膏中的As、Ag、Ba、Cd、Cr、Pb、Hg、Se也不会超过美国环保局(EPA)农用污泥标准。李淑仪等^[15]分别对辽宁、广东、山东3个省的烟气脱硫中的重金属元素进行了分析测定,结果显示供试石膏中不仅重金属含量均在我国有关农用粉煤灰中污染物控制标准以下,而且所有取样点供试石膏中的总N、总G甚至在我国土壤环境质量标准值二级以下,个别省份的总Cd和总Cr更甚至在土壤自然背景值以下。通过进一步的盆栽试验还表明,施用烟气脱硫石膏后,其收获物花生的重金属含量均低于我国无公害食品卫生标准。

3.2 脱硫石膏对碱性土壤的改良 盐渍土(盐碱土)是指土壤中含有钾、钠、钙、镁的氯化物、硫酸盐和重碳酸盐等;另外,青藏高原有硼酸盐,吐鲁番盆地有硝酸盐类;或者是土壤含盐量虽少,但土壤交换性钠占阳离子交换量达到了一定比例。盐土与碱土以及各类盐化、碱化土壤统称盐渍土或盐碱土。世界上各大洲干旱、半干旱地区均有不同程度的盐碱土分布,主要分布在亚欧大陆、北非、北美西部等。石膏(CaSO_4)是改良盐碱地的适宜改良剂,国际上用石膏改良碱性土壤的研究可追溯到200多年前^[16]。土壤胶体粒长期与盐碱土中的 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaCl 等接触,成为含 Na^+ 胶体粒子。含 Na^+ 胶体粒子在土壤中水化度较大,有较好的分散性,能散布在土壤颗粒之间的细缝中,形成致密、不透水的板结土层。不易透水的含 Na^+ 板结土层中掺入石膏后,因 Ca^{2+} 比 Na^+ 对土壤中胶体粒的吸附能力强,原已吸附的 Na^+ 会和土壤溶液中的 Ca^{2+} 发生离子交换。而含 Ca^{2+} 胶体微粒的外层不吸附水分子,胶体微粒自己能互相靠近而聚团,土壤就不会板结^[17-18]。水分子渗入微粒之间时会使微粒团膨胀,然后在干燥过程中使土层龟裂。这过程反复进行后,土壤就形成团粒结构,从而有利于农作物根系生长和吸收水分、养分,同时 Na^+ 被置换下来后形成的 Na_2SO_4 可随水移动排除出土壤,进而降低碱化土壤的pH。任坤等^[19]通过室内土柱混合置换试验探讨了不同 CaSO_4 浓度水平下土壤淋溶液的理化性质的变化规律,结果显示碱化土壤经过不同浓度的 CaSO_4 溶液淋溶,土壤的pH值、电导率和饱和水力传导度均得到了不同程度的降低,同时 CaSO_4 溶液浓度高的淋溶效果要比浓度低的变化明显,碱化土壤改良效果显著。但是采用天然石膏来改良土壤,成本太高,影响了其实际推广应用。用烟气脱硫副产物改良盐碱土壤最早由S Chun于20世纪90年代初提出。因脱硫副产物成本低,利用其富含 CaSO_4 的特点改

良盐碱地,不仅避免了副产物贮存过程中的二次污染,而且开辟了盐碱地改良技术的新途径,引起了国内外许多农业土壤学者的关注。日本东京大学曾经与沈阳市土肥工作站、沈阳农业大学合作,于1996~1997年在我国东北沈阳市的康平县进行田间试验^[20],研究脱硫石膏对碱化土壤的改良效果,结果表明,加入0.5%~1.0%的脱硫石膏能显著提高玉米的产量。在印度某盐碱地的试验也表明,脱硫石膏的加入使土壤pH值由8.8降为7.5,从而使坚果的产量增加近3倍。在国内,王金满等^[21]分别通过土柱淋洗和盆栽试验研究脱硫石膏对碱化土壤的改良效果。土柱淋洗试验表明,施加烟气脱硫石膏能显著降低碱化土壤的代换性钠、碱化度(ESP)、钠吸附比(SAR)和pH值,同时高烟气脱硫石膏施加水平的碱性土壤改良效果要好于低施加水平的土壤;盆栽试验表明,适量施加烟气脱硫石膏可增加苗期向日葵的出苗率,同时降低碱化土壤的ESP、pH和全盐量(TDS),但过量施加脱硫石膏则会抑制作物的出苗和生长。陈欢等^[22]在内蒙古托克托县以玉米为种植作物,进行碱化土壤脱硫石膏改良试验示范工作,两年多的田间试验表明,处理区土壤的各项理化指标如ESP、pH均有所降低,经过施加不同用量的脱硫石膏改良后,不同碱化类型的土壤理化性质接近,土壤差异减少。与此同时,改良区的玉米产量均高于对照区,改良效果显著。

4 研究展望

在今后相当长的一段时间内,我国以煤电为主的电源结构不可能会有显著变化。随着我国电力行业的迅猛发展和环保法规逐步加严,预计到2010年末,全国年产烟气脱硫石膏将达850万吨左右^[23]。脱硫石膏的综合利用将直接影响火电厂的经济效益和环境效益,成为政府和公众关注的热点之一。烟气脱硫石膏农业资源化是实现其综合利用的一个非常有前景的方向,根据国内外的研究现状和经验,今后脱硫石膏农业资源化利用应继续加强以下几个方面的研究:一是烟气脱硫石膏促进农作物生长的机理研究。应结合盆栽试验和田间试验,进一步掌握脱硫石膏对农作物的促生长机理,着重分析不同脱硫石膏品质对农作物生长过程的影响,在此基础上建立农用脱硫石膏品质标准体系。二是烟气脱硫石膏化学成分数据库的建设。通过选择典型地区、典型脱硫工艺下的脱硫石膏进行化学组分测定,建立较为完善的脱硫石膏化学成分数据库,并实现与全国土壤化学成分数据库的衔接,以指导不同地区的土壤改良。三是加强烟气脱硫石膏与其他工业废弃物或生活污水等联合施用对土壤改良的研究,以解决单独施用脱硫石膏可能出现的某些营养元素(Mg、K等)比例失调问题。四是建立烟气脱硫石膏改良酸、碱土壤的典型优化利用技术。包括土壤背景值测定、脱硫石膏用量的计算与选取、土地的平整与耕翻、脱硫石膏施放、灌溉淋洗、田间管理以及生态环境安全影响评估等一整套集成技术。

参考文献

- [1] 姜健. 湿式石灰石—石膏法烟气脱硫的发展及展望[J]. 节能技术, 2006(5): 450-454.
- [2] 徐胜光, 李淑仪, 廖新荣, 等. 花生施用燃煤烟气脱硫副产物研究初报[J]. 土壤与环境, 2001, 10(1): 23-26.
- [3] 陈云嫩. 石灰石—湿法脱硫副产物综合利用途径[J]. 中国资源综合利用

(上接第8951页)

- 用,2003(9):11-13.
- [4] 张荫济,徐强,叶蓓红,等.湿法“石灰石—石膏”烟气脱硫(FGD)技术及烟气脱硫石膏应用的分析研究[J].粉煤灰,2003(2):22-24.
- [5] 张方,马彦涛,胡将军,等.国内外火电厂烟气脱硫石膏的特点利用及处置[J].粉煤灰综合利用,2003(4):50-51.
- [6] 陈云嫩.烟气脱硫副产物的综合利用[J].环境科学技术,2003,23(6):43-45.
- [7] 吴晓琴,吴忠标.烟气脱硫石膏资源化利用现状及展望[J].重庆环境科学,2003,25(11):192-195.
- [8] CLARK R B, ZETOS K, RITCHEY K D, et al. Growth of forages on acid soil amended with flue gas desulfurization byproducts[J]. Fuel, 1997, 76(8):771-775.
- [9] CHEN L. Flue gas desulfurization byproducts additions to acid soil: Alfalfa productivity and environmental quality[J]. Environmental Pollution, 2001, 114(2):161-168.
- [10] CREWS J T, DICK W A. Liming acid forest soils with flue gas desulfurization byproduct: Growth of northern red oak and leachate water quality[J]. Environmental Pollution, 1998, 103(1):55-61.
- [11] 徐旭常,陈昌和,廖新荣,等.燃煤烟气脱硫副产物对萝卜营养的作用及其机理研究[J].生态科学,2003,22(3):232-236.
- [12] 李淑仪,蓝佩玲,徐胜光,等.燃煤烟气脱硫副产物在酸性土壤上施用的效果——以豆科作物为例[J].生态环境,2003,12(3):263-268.
- [13] WENDELL R R. High calcium flue gas desulfurization products reduce aluminum toxicity in an Appalachian soil[J]. Journal of Environmental Quality, 1996, 25(6):1401-1410.
- [14] STEHOUWER R C, SUTTON P, DICK W A. Fenspat and plant uptake of soil-applied dry flue gas desulfurization by products[J]. Soil Science, 1996, 161:562-574.
- [15] 李淑仪,蓝佩玲,徐胜光,等.燃煤烟气脱硫副产物在酸性土上的农用研究[J].土壤通报,2004,35(4):441-448.
- [16] SHAINBERG I, SUMNER M E, MILLER W P, et al. Use of gypsum on soils: a review[J]. Advances in Soil Science, 1989, 9:1-11.
- [17] 徐旭常,陈昌和,王淑娟,等.西部燃煤电站开发与生态环境[J].节能与环保,2003(5):5-7.
- [18] 耿春女,钱华,李小平,等.脱硫石膏农业利用研究进展与展望[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(12):15-19.
- [19] 任坤,任树梅,杨培岭,等. CaSO_4 在改良碱化土壤过程中对其理化性质的影响[J].灌溉排水学报,2006,25(4):77-80.
- [20] 李焕珍,徐玉佩,杨伟奇,等.脱硫石膏改良强度苏打盐渍土效果恶毒研究[J].生态学杂志,1999,18(1):25-29.
- [21] 王金满,杨培岭,张建国,等.脱硫石膏改良碱化土壤过程中的向日葵苗期盐响应研究[J].农业工程学报,2005,21(9):33-37.
- [22] 陈欢,王淑娟,陈昌和,等.烟气脱硫废弃物在碱化土壤改良中的应用及效果[J].干旱地区农业研究,2005,23(4):38-42.
- [23] 田贺忠,郝吉明,赵吉吉,等.燃煤电厂烟气脱硫石膏综合利用途径及潜力分析[J].中国电力,2006,39(2):64-69.