

厩肥对粉煤灰宏观元素释放规律影响的研究

李法虎¹, R Keren²

(1. 中国农业大学, 北京 100083; 2. 以色列土壤、水和环境科学研究所, 特拉维夫 50250)

摘要: 通过淋洗试验研究了粉煤灰中宏观元素的活化过程。试验结果显示, 粉煤灰与厩肥的混合明显地降低了淋出液的 pH 以及 Ca, Al 和 Si 的浓度, 但增大了 EC(电导率)以及 K, Mg, Na, S, P 和 Fe 的浓度。其混合物的孵化处理显著地增大了初始淋出液的 EC 以及 Ca, Mg, K 和 S 的浓度。在 2 个孔隙体积内, 从处理 1~4(即粉煤灰, 粉煤灰与石灰混合物, 粉煤灰、石灰与厩肥混合物及其孵化) 中淋洗出的可溶盐分别占它们各自总淋溶盐量的 29.1%, 53%, 71.8% 和 78.2%。因此, 对粉煤灰与厩肥混合物或其堆肥进行初步淋洗处理后再应用于农田, 将有效地减小粉煤灰处理与应用对水土环境的影响和冲击。

关键词: 粉煤灰; 厩肥; 淋洗; 宏观元素

中图分类号: S132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 - 2043(2004)02 - 0336 - 05

Effects of Cattle Manure on Release of Macro - Elements in Bottom Ash

LI Fa-hu¹, R Keren²

(1. China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. Institute of Water, Soils and Environmental Sciences, Tel Aviv 50250, Israel)

Abstract: Disposal and reutilization of bottom ash from power plant is one of the main problems in environmental conservation. The activation and release process of major elements in bottom ash was studied under leaching conditions. The experimental treatments were: bottom ash; the mixture of bottom ash and lime; the mixture of bottom ash, lime and cattle manure as well as its different incubation periods. The experimental data indicated that the mixture of bottom ash with cattle manure remarkably decreased both pH values, and concentrations of Ca, Al, and Si, but increased EC and concentrations of K, Mg, Na, S, P and Fe in the leachate. Furthermore, the incubation treatment of the mixture greatly increased initial EC and concentrations of Ca, Mg, K, and S in the leachate. Within the first 2 volumes, the released soluble salts in leachate accounted for 29.1, 53, 71.8 and 78.2% of the total dissolved salts in Treatments 1 (4, respectively). Therefore, it may be suggested that the influence and impact of bottom ash application and disposal process on environment be effectively eliminated or reduced, if the mixture of bottom ash with the cattle manure or their compost is preliminarily leached before it is applied to farmland.

Keywords: bottom ash; cattle manure; leaching; macro - elements

作为主要的能源之一, 全世界每年都消耗大量的煤炭, 从而产生大量的固体废弃物——粉煤灰。除少量的作为添加剂而应用在建筑、公路及农业外, 大部分堆填于沉淀池或低洼地带。粉煤灰堆填不仅需要占用大面积的土地, 更为严重的是它的淋洗和渗漏对堆填场地周围的生态环境以及地表水和地下水的污染形成了严重的威胁^[1]。

粉煤灰包含有多种矿物成分, 它的物理、化学和

矿物质特性依赖于燃煤的组成、燃烧条件、搜集设备和类型以及粉煤灰的风化程度等许多因素。施用于农田的粉煤灰可有效地改善土壤的质地和持水能力, 并能增加大多数营养元素的含量^[1], 但过高的 pH 和可溶盐浓度以及某些对动植物有毒性的微量元素特别是 B 的富集是影响其利用的主要原因^[2]。

由于在燃煤过程中的挥发, 粉煤灰中 N、C 含量和微生物含量一般相当低^[2], 从而导致粉煤灰介质中植物营养元素的不足或缺乏, 致使其堆放场地植被的建立和生长较为困难。这在一定程度上影响了粉煤灰在农业生产中的应用, 同时也加大了粉煤灰堆放处理

收稿日期: 2003 - 08 - 18

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金

作者简介: 李法虎(1963—), 男, 博士, 副教授, 主要从事水土环境的研究。E-mail: lifahu@cau.edu.cn

方式对环境的影响程度^[2]。

粉煤灰主要由细小的玻璃质空心颗粒组成,是结晶和非晶体的混合物,具有较大的持水能力^[3]。来源于锅炉底部的粉煤灰比利用烟囱除尘装置收集的粉煤灰具有更大的粗颗粒含量,因此更适宜于禽畜养殖场垫圈之用。这样不仅可以消耗(或处理)掉部分粉煤灰,减小堆积场地,而且也可解决禽畜养殖场垫圈所需的填充料。同时,有机质的加入既可给简单有机化合物提供能源,又可给微生物的生长提供所需的 N,从而促进微生物群体的发展和多样性。经过这样处理后的粉煤灰不仅具有较高的有机质含量,同时也期待利用有机质的某些特性或禽畜废弃物中较高的含水量改善粉煤灰的一些不利因素,以便在农业生产中进一步加以利用或处理。这一应用方式及其影响将在本研究中进行评估。本文仅报道不同的试验处理方式对可溶盐以及宏观元素的影响,而对微观元素的影响将在另篇文章中讨论。

1 实验方法和材料

1.1 样本的准备

试验用的粉煤灰采集于以色列哈塔(Hadera)火电厂的沉淀池中。它主要是收集于锅炉底部的粉煤灰,其粒径组成见表 1。

表 1 粉煤灰颗粒的粒径组成

Table 1 Distribution of particle size in bottom ash used in this study

粒径/mm	<0.25	0.25~0.5	0.5~1	1~2	2~4	4~8	>8
粒组含量/%	15.79	8.26	15.75	22.61	19.95	12.14	5.40

粉煤灰的有机质含量为 2.71%,田间重量持水量为 29%。1:1 水灰比(15 g:15 g)的粉煤灰在往返式振荡器上连续振荡 2 d 后,其提取液的 pH=10.9, EC(电导率)=1.97 dS·m⁻¹。

本研究设计 4 种处理:(1)粉煤灰(处理 1,对比试验);(2)粉煤灰与石灰的混合物(处理 2);(3)粉煤灰、石灰以及厩肥的混合物(处理 3);(4)粉煤灰、石灰以及厩肥的混合物,并经过 45 d 的孵化处理(处理 4)。

将粉碎后的石灰与粉煤灰均匀搅拌,其混合物中的 CaCO₃ 含量为 18.9%;然后将粉煤灰与石灰的混合物均匀地散洒于奶牛场的粪便区;并将粉煤灰、石灰以及粪便废弃物的混合物集中露天堆放 45 d。在以上各个准备阶段分别采集样本,以备在处理 2、处理 3 以及处理 4 中使用。粉煤灰与厩肥混合物中的有机质含量为 7.73%。

1.2 淋洗试验

将以上所收集的样本在 45 °C 的烘箱中烘干,将较大颗粒粉碎并过筛剔除。分别将样本以给定的容重分层均匀地装填于直径为 52 mm、高 120 mm 的有机玻璃圆柱中。在样本的底部垫一个细钢丝网,其上铺设一层粗滤纸。为了避免对试样表层的扰动,在样本的表面也铺设一层粗滤纸。圆柱体中样本高 100 mm,其容重为 1.1 mg·m⁻³。

应用蒸馏水从圆柱体底部对试样进行缓慢的饱和。待试样饱和后,从圆柱体上部连续淋洗试样直到淋出液的电导率趋于稳定为止。淋洗速率为 18.8 mm·h⁻¹。淋洗试验在室内完成,室温大约为 20 °C 左右。

在淋出液接触空气之前测定其 pH 值(pH/离子分析仪 350, Corning)。淋出液由自动样本收集仪采集,然后分别测定各个淋出液样本的体积和电导率(EC meter, TH-2400, El-Hamma),并对它们过滤后进行化学元素分析。通过感应耦合等离子原子发射光谱仪(ICP-AES, Spectro, Germany)确定样本中各种化学元素的浓度。

在本研究中,所有的试验处理均采用 2 个重复。由于重复试验的结果非常相似,因此本文中报道的数据均为 2 个重复试验的平均值。

2 试验结果和讨论

2.1 淋出液的 pH 值

在各种处理条件下,淋出液的 pH 值随淋出液体积的变化见图 1。淋出液的 pH 值在 2 个孔隙体积(2 PV, 115 mm 的淋洗水量)内急剧上升,然后趋于稳定。在处理 1~4 中,淋出液的稳定 pH 值分别为 11.3, 11.1, 9.1 和 8.5。

与粉煤灰淋出液(处理 1)相比,可能由于更大的缓冲能力^[2, 41],石灰的应用稍微降低了淋出液的 pH 值。处理 3 特别是处理 4 显著地降低了淋出液的 pH 值,处理 3~4 的 pH 值比处理 1~2 的降低了大约 2~3 个 pH 单位(图 1)。厩肥的应用及其孵化过程将

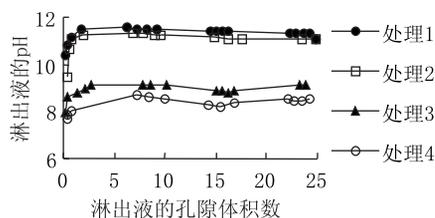


图 1 淋出液的 pH 值随淋出液体积的变化

Figure 1 Variation of pH value versus pore volume of the leachate

粉煤灰的水溶液由强碱性变为弱碱性,这将极大地改变粉煤灰的活化环境及其水化学组成,从而导致许多矿物质可溶性的增加。

微生物的侵袭使厩肥中的有机质分解而产生大量的 CO_2 气体^[5],从而降低了粉煤灰与厩肥混合物淋出液的 pH 值^[6,7]。在孵化过程中, CO_2 气体在粉煤灰与厩肥混合物堆积体内聚积,因此导致了更高的 CO_2 偏压和更低的淋出液 pH 值。

2.2 淋出液的 EC

在所有的试验处理中,淋出液的可溶盐浓度(EC)随淋洗体积的增加急剧地减小,而后逐渐地趋于稳定,见图 2。在处理 1~4 中,淋出液 EC 的最大值分别为 1.61, 3.58, 10.87 和 21.4 $\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$ 。趋于稳定 EC 时的淋出液体积大约为 5~15 PV (PV 为淋出液的孔隙体积数),稳定的 EC 值介于 0.1~0.2 $\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$ 之间。

与处理 1 相比,粉煤灰与石灰的混合增大了初始淋出液中可溶盐的浓度,但降低了稳定状态时的浓度。而粉煤灰与厩肥的混合及孵化处理显著地增大了

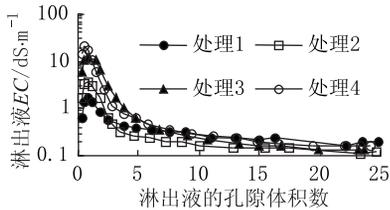


图 2 淋出液中可溶盐浓度(EC)随淋出液体积的变化

Figure 2 Change of EC versus pore volume of the leachate

其初始淋出液中可溶盐的浓度(图 2)。增加的可溶盐可能来源于因 pH 值降低而增强的矿物质溶解^[8]或厩肥本身。在 2 PV 的淋洗期间,从处理 1~4 试样中淋洗出的可溶盐分别占它们各自总淋出盐分的

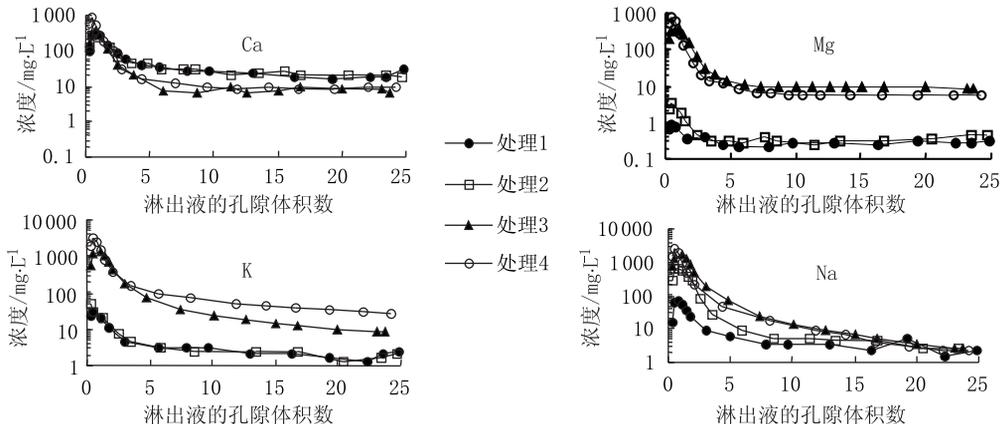


图 3 淋出液中 Ca、Mg、K 和 Na 的浓度随淋出液体积的变化

Figure 3 Concentrations of Ca, Mg, K and Na versus pore volume of the leachate

29.1%, 53%, 71.8% 和 78.2%。经过大约 4 PV (即 230 mm 的淋洗水量) 的淋洗后,所有处理的淋出液 EC 值均小于 $1 \text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$, 低于中等耐盐作物的毒害水平。

这些结果显示,将粉煤灰(处理 1)直接应用于农田在短期内不会对作物的生长产生非常严重的盐危害。对大多数耐盐农作物和植物而言,如果管理措施合理,生长在此种介质中是安全的^[11]。如果利用禽畜养殖场的清洗废水或自然降雨等对粉煤灰和厩肥混合物(处理 3~4)在禽畜养殖场进行适当的淋洗处理后再应用于农田中,将抑制或降低由于长期应用粉煤灰可能对作物和环境带来的不利影响。

2.3 淋出液中化学组成的变化

淋出液中主要的化学元素为 Ca、Mg、K、Na、S、P、Si、Al 和 Fe,其中 Ca、Mg、K、S、P 和 Fe 是植物的重要营养元素。淋出液中主要化学元素的浓度随淋出液体积的变化分别见图 3~5。

2.3.1 Ca、Mg、K 和 Na 的浓度

试验结果见图 3 所示。淋出液中 Ca 的浓度在 2 PV 内快速减小,然后逐渐趋于稳定。粉煤灰与石灰的混合并未引起淋出液中 Ca 浓度的明显改变。然而,除了初始的 2 PV 淋洗之外,粉煤灰与厩肥的混合以及孵化处理明显地降低了整个淋洗过程中淋出液中的 Ca 浓度。

在如此高的 pH 条件下,加入的石灰很难溶解。粉煤灰与厩肥的混合(处理 3)也未能增大 Ca 的初始淋洗浓度。但在粉煤灰与厩肥混合物孵化后,其初始(2 PV 之内)淋出液中的 Ca 浓度显著地增大。最大的 Ca 浓度从处理 1~3 的 $300 \sim 360 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 剧增到 $920 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 增大了 1.5~2 倍。这一结果显示,初始淋出液中的 Ca 主要来源于由于有机质孵化分解而导致的

矿物质溶解, 而由厩肥本身而增大的 Ca 的量相当小。有机质的分解降低了粉煤灰与厩肥混合物水溶液的 pH 值, 从而导致了孵化过程中更多钙质矿物的溶解^[7]。

然而, 由于有机质对 Ca 的吸附, 粉煤灰与厩肥的混合明显地降低了后续淋洗过程 (> 2 PV) 中淋出液的 Ca 浓度。在处理 1~2 以及处理 3~4 的淋出液中, 稳定的 Ca 浓度分别为 19 和 8 mg · L⁻¹。这一结果暗示, 作为一种作物生长介质, 粉煤灰与厩肥的混合物将具有更高的保肥能力。

处理 1~2 淋出液中的 Mg 浓度随淋出液体积的增大而减小并很快趋于稳定。淋出液中的 Mg 浓度一般很低, 其最大浓度分别为 0.9 (处理 1) 和 3.6 mg · L⁻¹ (处理 2), 稳定浓度为 0.2~0.4 mg · L⁻¹。因此, 镁元素来源于较为难溶的矿物。然而, 处理 3 及处理 4 显著地增大了淋出液中的 Mg 浓度。初始的 Mg 浓度在处理 3~4 中分别为 350 和 780 mg · L⁻¹, 它们的稳定浓度分别为 9 和 6 mg · L⁻¹。由于处理 1~2 淋出液中相当低的 Mg 浓度, 因此可以断定所有的 Mg 应来源于由于厩肥应用而引起的含 Mg 矿物的溶解或厩肥本身。

在各种试验处理条件下, 粉煤灰中 K 的活化规律与 Mg 的相似。在处理 1 和 2 中, 淋出液的 K 浓度较低, 其稳定值大约为 2 mg · L⁻¹。除了淋洗初期 (2 PV) 之外, 处理 1 和 2 淋出液中的 K 浓度相当于一般土壤溶液中的浓度 (1~10 mg · L⁻¹)。粉煤灰与厩肥的混合以及孵化处理显著地增大了淋出液中的 K 浓度。在厩肥应用后, 淋出液中最大的 K 浓度由 30~50 mg · L⁻¹ (处理 1 和 2) 增大到 1 350 (处理 3)~3 150 mg · L⁻¹ (处理 4)。因此厩肥的应用及孵化处理促进了粉煤灰中 K 元素的活化。但在试验条件下, 淋出液中的 K 浓度未能达到稳定。在 20 PV 时, 淋出液中的 K 浓度分别为 10 (处理 3) 和 33 mg · L⁻¹ (处理 4)。

淋出液中的 Na 浓度随淋出液体积的增加而快速地减小, 而后其下降速度减缓或趋于稳定。粉煤灰与石灰或厩肥的混合以及孵化处理都显著地增大了初始淋出液中的 Na 浓度。在粉煤灰与厩肥混合以及孵化处理后, 其淋出液中的 Na 浓度在试验条件下未能趋于稳定。K 和 Na 的这一特征可能与有机质对它们的吸附和解吸有关。在处理 1 (4 中, 初始淋出液的 Na 浓度分别为 70、700、1 600 和 2 400 mg · L⁻¹; 而它们在 20 PV 时的浓度值近似相等, 即大约为 2.5 mg · L⁻¹。

2.3.2 S 的浓度

淋出液中 S 的浓度随淋出液体积的变化, 见图 4。S 浓度随着淋出液体积的增加而急剧下降。在试验淋洗量的情况下, 淋出液中的硫浓度未能达到稳定状态。因此, 淋出液中的 S 可能来源于溶解性较高的含 S 矿物。

粉煤灰与石灰的混合明显地降低了淋出液中的 S 浓度, 其浓度比处理 1 中的浓度一般降低 40% 左右。这可能是由于石膏的沉淀引起的。而粉煤灰与厩

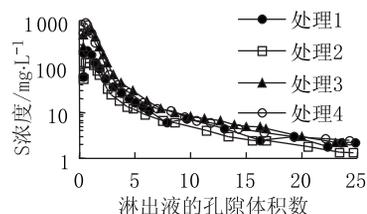


图 4 淋出液中的 S 浓度随淋出液体积的变化

Figure 4 Sulfur concentrations versus pore volume of the leachate

肥的混合以及孵化处理显著地增大了初始淋出液中的 S 浓度。其浓度在淋洗初期时比处理 1 高 4~6 倍而在淋洗末期时只高大约 25% 左右。

2.3.3 Si, P, Al 和 Fe

与 Ca、K、Na 和 S 相比, 处理 1 淋出液中的 Si、P、Al 和 Fe 属于低浓度元素, 它们的浓度一般比上述元素的浓度低 1~3 个数量级。淋出液中 Si、P、Al 和 Fe 的浓度随淋出液体积的变化, 见图 5。

处理 1 淋出液中 Si 和 Al 的浓度随淋洗体积的变化较为相似。在淋洗初期, 硅和 Al 的浓度较小; 随着淋洗量的增加, 硅和 Al 矿物被活化从而导致其浓度随着淋出液体积的增加而增大。这与其它元素的释放规律不同。然而, 在粉煤灰与石灰或厩肥混合后, 其混合物淋出液中 Si 和 Al 的浓度随淋出液体积的增加而减小。在所有的宏观元素中, 淋出液中 Si 的浓度受淋洗水量以及试验条件的影响最小。在试验条件下, 淋出液中 Si 和 Al 浓度的变化范围分别为 2~12 和 0.15~9 mg · L⁻¹ 左右。

与处理 1 相比, 粉煤灰与石灰的混合增大了初始淋出液中 Si 和 Al 的浓度, 而粉煤灰与厩肥的混合以及孵化处理则不同程度地降低了淋出液中 Si 和 Al 的浓度。两个不同的原因分别导致了厩肥应用后淋出液中 Si 和 Al 浓度的降低: (1) 降低的 pH 值减少了 Si 矿物的溶解^[10]; (2) 有机质对 Al 的吸附作用。

淋出液中 P 的浓度随着淋洗体积的增加而降低。除了初始的 2 PV 外, 石灰的应用对淋出液中 P 的

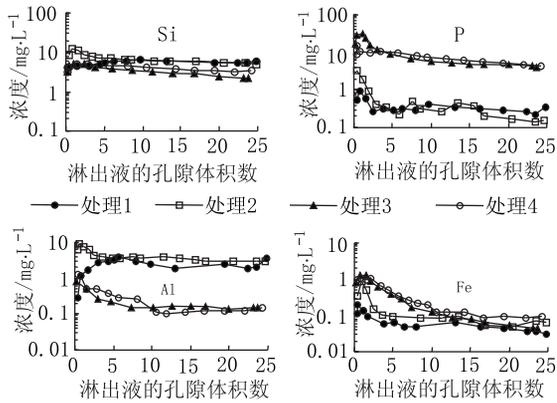


图5 淋出液中 Si, P, Al 和 Fe 的浓度随淋出液体积的变化

Figure 5 Concentrations of Si, P, Al and Fe versus pore volume of the leachate

浓度影响很小。在处理 1 和 2 的情况下, 淋出液中 P 的稳定浓度大约为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这一浓度稍微高于一般土壤溶液中常见的浓度范围 $0.01 \sim 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [9]。但粉煤灰与厩肥混合后, 其淋出液中 P 的浓度显著地增大, 它一般比处理 1 高大约 10~30 倍左右。降低的 pH 增大了含 P 矿物的溶解[1, 9], 而厩肥中的 P 可能也是一个辅助来源。因此厩肥的应用可有效地增加粉煤灰介质中的 P 含量。

处理 1 和 2 中的 Fe 浓度随淋出液体积的增加快速地减小, 然后趋于稳定。处理 1 淋出液中 Fe 浓度的变化范围一般为 $0.04 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 是所有观测元素中最低的, 但远高于温带土壤溶液中 Fe 的浓度 ($< 0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) [9]。粉煤灰与石灰的混合、粉煤灰与厩肥的混合及其孵化处理都明显地增大了淋出液中的 Fe 浓度。降低的溶液 pH 可能是其主要原因[1, 8]。粉煤灰介质中较高的 Fe 含量可有效地弥补作物的 Fe 缺乏。

3 结论

(1) 粉煤灰与石灰的混合增大了初始淋出液的 EC 值以及 Na, Mg, Al, Si, P 和 Fe 浓度, 但降低了 S 浓度。

(2) 粉煤灰与厩肥的混合以及孵化处理显著地改变了粉煤灰中各种矿物的溶解环境和动力学活化模式。厩肥的应用以及粉煤灰与厩肥混合物的孵化处理一般降低淋出液的 pH 值达 2~3 个 pH 单位。

(3) 粉煤灰与厩肥的混合及孵化处理极大地增加了初始淋洗期间可溶盐的释放。在最初的 2 PV 淋洗期间, 处理 1~4 条件下淋出的可溶盐分别占各自总淋溶盐量的 29.1% (对比试验), 53%, 71.9% 和

78.2%。因此, 利用禽畜养殖场的清洗废水或自然降雨等对粉煤灰和厩肥混合物在禽畜养殖场进行适当的淋洗处理后再应用于农田中, 将抑制或降低长期的粉煤灰应用可能对作物和环境带来的不利影响。在各种试验处理条件下, 淋出液的稳定 EC 值 $< 0.2 \text{ dS} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(4) 粉煤灰与厩肥的混合明显地降低了淋出液中 Ca, Si 和 Al 的浓度, 但增大了 K, Mg, Na, S, P 以及 Fe 的浓度。其混合物的孵化处理显著地增大了初始淋出液的 EC 值以及 Ca, Mg, K 和 S 的浓度。在粉煤灰与厩肥混合物的淋出液中, K, Na, Ca, Mg, S 和 P 的浓度 $>$ Si 的浓度 $>$ Al 和 Fe 的浓度。

(5) 在淋洗条件下, 粉煤灰中宏观元素的活化模型一般分为 3 类: ①在淋洗初期, 淋出液中元素的浓度急剧下降, 然后逐渐趋于某一稳定值; ②在淋洗初期, 淋出液中元素的浓度急剧下降, 然后其下降梯度逐渐变小, 但不趋于某一稳定值; ③元素浓度随淋洗体积的增加而加大, 然后趋于稳定。

参考文献:

- [1] Carlson C L, Adriano D C. Environmental impacts of coal combustion residues[J]. *J Environ Qual*, 1993, 22: 227 - 247.
- [2] Adriano D C, Page A L, Elsewi A A, Chang A C, Straughan I. Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review[J]. *J Environ Qual*, 1980, 9(3): 333 - 344.
- [3] Ghodrati M, Sims J T, Vasilas B L. Evaluation of fly ash as a soil amendment for the Atlantic coastal plain: I. Soil hydraulic properties and elemental leaching[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1995, 81: 349 - 361.
- [4] Breeman N V, Wielemarker W G. Buffer intensities and equilibrium pH of minerals and soils: I. The contribution of minerals and aqueous carbonate to pH buffering[J]. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1974, 38: 55 - 60.
- [5] Brady N C, Weil R R. The nature and properties of soil[M]. USA: Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [6] Singer M T, Munns D N. Soils: an introduction[M]. USA: Macmillan Publishing Company, NY, 1987. 141 - 153.
- [7] Li F H. Improving efficiency of sodium - affected soil reclamation by native calcium carbonate. PH. D. dissertation[D]. Israel: Hebrew University of Jerusalem, 2000.
- [8] Mattigod S V, Rai D, Eary L E, Ainsworth C C. Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: I. Review of the major elements[J]. *J Environ Qual*, 1990, 19: 188 - 201.
- [9] Bohn H L, McNeal B L, G A O'connor. Soil chemistry[M]. USA: John Wiley & Sons, 1985.
- [10] Lindsay W L. Chemical equilibrium in soil[M]. USA: John Wiley & Sons, Inc. 1979.