

油页岩栽培基质脱盐技术及其效果研究

伏耀龙¹, 王永健¹, 王益权^{1*}, 喻建波^{1,2}, 徐海¹, 王金贵¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 陕西省农业厅, 陕西 西安 710003)

摘要: 油页岩有机矿藏含有大量有机质和作物生长所需的矿质养分,但因较高水溶性盐分含量成为它在农业或园艺作物生产中作为栽培基质利用的重要限制因素。试验对油页岩进行了不同洗盐处理,以获得最佳脱盐措施,达到脱盐标准。通过用不同水量冲洗(水样比 0:1,1:1,2:1,3:1,4:1,5:1,6:1,7:1,8:1,9:1 和 10:1)及在不同水温(40℃,50℃,60℃,70℃,80℃,90℃和 100℃)下进行脱盐处理后,测定油页岩的酸碱度、电导率、水溶性盐总量和离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+)组成等变化情况,确定出合理的冲水定额及处理措施,探明了各离子淋失规律。试验结果表明:采用 5:1 的水样比处理,即每千克油页岩冲水定额为 5 L 水时脱盐效率高,用水量经济;油页岩经过洗盐处理后,pH 从 5.2 可升高到 6.58,其盐分含量从 7.69 g/kg 降低为 1.18 g/kg,脱盐率为 84.66%,其盐分含量以及酸碱度均达到了大部分栽培作物生长的要求;对洗盐用水适当加温可以取得更好的脱盐效果。

关键词: 油页岩;栽培基质;水溶性盐;脱盐率
中图分类号: S143.91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7601(2009)06-0223-05

油页岩是由粉沙、淤泥和低等生物残体腐解的有机质沉积形成的。它含有大量的有机质和作物生长所需的营养元素,是一种天然的肥料资源。油页岩的综合开发利用是当前资源环境领域内研究的重要内容之一。近两年已有不少学者提出了油页岩的农业利用途径与措施,为高效、洁净、经济、合理的有机矿藏资源利用开辟了一条新路^[1,2]。研究证明油页岩使用能改良土壤,使农作物增产 20%~63%,特别在水稻、蔬菜、水果等经济作物中使用效果尤为突出;油页岩还能够作为栽培基质和营养土的主要组分广泛地应用于园艺花卉和设施蔬菜栽培中;或者用油页岩作为载体,配合无机化肥生产新型的有机无机复合肥料^[3]。油页岩农业利用的最大优势是富含有机碳、腐殖酸等有机营养成分,而最大限制性

因素之一是水溶性盐分含量较高,一般达到高度盐渍化标准,使用前进行脱盐处理是非常必要的。本研究正是针对生产上亟待研究和解决的实际问题,开展了油页岩的脱盐技术及其效果的相关研究,确定出合理的冲洗比例,探求在冲洗过程中盐分的变化规律,为油页岩在农业上广泛利用提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

本实验以陕西铜川地区油页岩为供试材料,根据栽培基质的基本要求,经过粉碎并通过了 2 mm 的筛。试验材料基本性状见表 1。经测定得出该油页岩中盐分主要为氯化物—硫酸盐型,其中硫酸根离子含量最高,决定着油页岩的 pH 值较低。

表 1 供试油页岩的基本性状
Table 1 Characteristics of oil shale

pH	EC (mS/cm)	水溶盐总量 Total dissolved salts capacity (g/kg)	有机质 Organic matter (g/kg)	阳离子 Cations (g/kg)				阴离子 Anions (g/kg)			
				Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}
5.2	4.14	7.69	472	1.09	1.52	0.36	2.13	0	0.09	0.18	2.32

收稿日期: 2009-06-15
基金项目: 陕西省科技厅科技计划(2005K-G16)
作者简介: 伏耀龙(1983—),男,陕西扶风人,硕士研究生,主要从事有机栽培基质理论与应用方面的研究。E-mail: fuyalong2008@163.com。
* 通讯作者: 王益权(1957—),男,陕西旬邑人,教授,博士生导师,主要从事土壤物理与改良方面教学科研工作。E-mail: soilphysics@163.com。

1.2 试验方案

1.2.1 冲洗定额试验 冲洗定额是指将单位数量的基质从某一含盐量水平冲洗到适宜的不危害作物生长的标准所需要的水量,冲洗定额越小越好。为了探求油页岩脱盐的冲洗定额,本试验分别设置了水样(重量)比分别为 0:1(无冲洗),1:1,2:1,3:1,4:1,5:1,6:1,7:1,8:1,9:1 和 10:1 等处理,在水温为 15℃ 和室温条件下震荡 30 min,并过滤脱盐,经脱盐后基质在经风干后研磨称样,并以水样比为 5:1 浸提,测定其总盐分含量、pH、EC 及各类水溶性盐离子含量等,每个处理均重复 3 次。

1.2.2 水温度与洗盐关系试验 提高温度有助于增加盐分的溶解,提高脱盐效率,基于此目的,试验采用调配成水温分别为 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 100℃ 的水,且以 5:1 水样比与样品一起混合,在室温条件下震荡 30 min,过滤脱盐,后经风干研磨以水样比 5:1 浸提,测定其盐分总量、pH、EC 值及各类水溶性盐离子含量,每个处理均重复 3 次。

1.3 测定方法

1.3.1 水溶性盐总量的测定 采用残渣烘干质量法、电导率(EC25)采用 5:1 水样比浸提,电导仪测定法(选用 DDS-11A 型电导率仪)。

1.3.2 水溶性阴、阳离子的测定 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的测定选用双指示剂—中和滴定法; Cl^- 的测定选用硝酸银滴定法; SO_4^{2-} 的测定选用 EDTA 间接络合滴定法。 Na^+ 和 K^+ 的测定采用火焰光度法; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的测定选用 EDTA 络合滴定法。

1.3.3 酸碱度的测定 采用 5:1 水样比浸提,电位测定法(选用 pHs-25 型酸度计)。

1.3.4 有机质的测定 重铬酸钾容量法—外加热法^[4~7]。

2 结果与分析

2.1 水样比对油页岩的脱盐效果及其盐分组成的影响

含盐量过高是油页岩作为栽培基质在农业上广泛应用的主要限制性因子。由表 1 可知,供试油页岩总盐含量达到 7.69 g/kg,根据我国盐碱土的分级标准,已经达到重盐土的含盐等级(5.0~10.0 g/kg),必须进行脱盐处理。为了除去基质内所含多余盐分,用清水反复冲洗称之为“洗盐”,“洗盐”是盐渍化土壤改良的有效方法之一。应用此方法的关键技术在于确定出将油页岩中含盐量降到不危害栽培作物生长的水平所需要的水量,即冲洗定额,这不仅是可以获得了去除油页岩盐分的有效方法,而且尽

可能地达到节约用水的目的^[8~11]。

由于盐分溶解能力差异很大,一般随用水量的增加,盐分溶解淋失得越多,脱盐效果也越好。从图 1 可以看出,在水样比小于 5:1 的范围内,随水样比增加,样品 EC 值均明显递减,油页岩 EC 值从 4.41 mS/cm 降低到 0.38 mS/cm。盐分残留量从到原样的 7.69 g/kg 降低到脱盐后的 1.18 g/kg,其脱盐率达到 84.66%(图 2),其盐分含量属于轻度盐渍化。而在水土比为 5:1 到 10:1 的范围内,油页岩 EC 值变化却不明显,水样比 10:1 处理后油页岩 EC 值为 0.34 mS/cm。样品中残留盐分含量变异在 1.14~1.40 g/kg 之间。由此不难看出对油页岩洗盐处理时,选用水样比为 5:1 是较为科学的,可以达到栽培基质的基本要求。尽管样品含盐量仍然属于弱盐渍化水平,但依据基质配置要求,再配合一定量的其他物质,会对油页岩中盐分有一定的稀释作用,确保不再对栽培作物生长产生危害性。

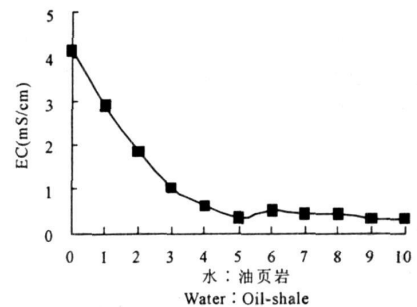


图 1 不同冲水量处理油页岩基质 EC 变化

Fig. 1 Change of EC in oil shale under different water volumes

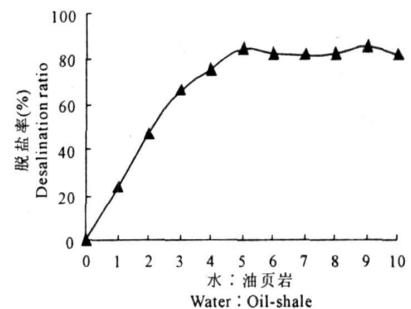


图 2 不同冲水量处理油页岩脱盐率变化

Fig. 2 Change of desalination ratio under different water volumes

油页岩的强酸性是制约其农业利用的又一个限制因子,其原因主要是油页岩中硫酸根离子含量较高的缘故。由表 1 得知,油页岩原样的 pH 为 5.2。在脱盐过程中,由于硫酸根离子被去除,直接影响到油页岩基质的酸碱性。图 3 为不同冲洗处理基质的 pH 变化曲线。由图 3 可知,洗盐对油页岩 pH 影响

也十分明显。随着冲水量的增加,油页岩 pH 明显增大,其中在 0:1~5:1 水样比范围内,pH 从起始的 5.2 提升到 6.33;水样比从 5:1 到 10:1 范围内,由于油页岩脱盐率变化不大,其 pH 变化也很不明显,其变化范围仅在 6.2~6.33 之间,呈显弱酸性,基质 pH 在这个范围基本上可以满足大部分作物生长要求^[12]。试验结果表明,需要样品重 5 倍的水对油页岩进行淋洗,就能既达到明显的脱盐效果,又能满足适宜的 pH 范围。

盐分组成也是影响作物生长的关键因素之一。一般情况下对于作物而言,复盐的危害性小于单盐,在脱盐过程中盐分组成变化及其平衡特征的研究也是极为重要的内容。由于盐分离子类型不同,其溶解性不同,在洗盐过程基质中各中离子的脱去速率必然有所不同。对基质经过淋洗脱盐后水溶性盐组成进行了分析,其结果详见图 4。

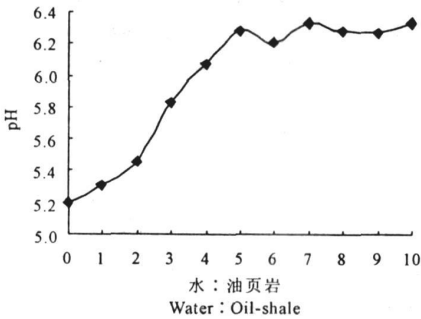


图 3 不同冲水量处理 pH 变化曲线

Fig.3 Change of pH under different water volumes

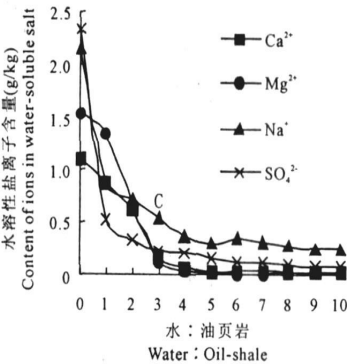


图 4 不同冲水量处理油页岩各水溶离子变化曲线

Fig.4 Change of ions content in water-soluble salt under different water volumes

油页岩原样的水溶性离子含量由大到小依次是 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$, 几乎无 CO_3^{2-} (详见表 1), 其中 SO_4^{2-} 含量最高, 达到 2.32 g/kg, 占总盐分的 30.2%。其次是钠离子含量为 2.13 g/kg, 占总盐分的 27.8%。 Mg^{2+} 含量为 1.52

g/kg, 占总盐分的 19.8%。 Ca^{2+} 含量为 1.09 g/kg, 占总盐分的 14.2%。 K^+ 、 Cl^- 和 HCO_3^- 含量较低, 在整个实验的水样比处理范围内, 变化也不明显。图 4 显示盐分各离子的含量均随着水样比的加大呈现明显的逐渐减少趋势。尤其在 0:1~5:1 水土样范围内, 油页岩中水溶性离子变化十分显著, 其中, SO_4^{2-} 在 0:1~1:1 水样范围内含量减少幅度明显大于其它水溶性离子, 从 2.32 g/kg 降低到 0.51 g/kg。油页岩中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在 0:1~4:1 水土比范围内变化明显, 分别从 1.09 g/kg 降低到 0.075 g/kg 和从 1.52 g/kg 降低到 1.03 g/kg, 以后更多的水冲洗, 两者含量均趋于平衡, 变化幅度不大。油页岩中 Na^+ 总体变化趋势同钙、镁离子相似, 在 0:1~4:1 水样比范围内其含量迅速降低, 5:1 水土比时含量降到 0.3 g/kg, 水土比 10:1 冲洗后含量为 0.25 g/kg。

2.2 水温对油页岩洗盐效果的作用与影响

油页岩的盐分主要为硫酸盐型, 而硫酸盐的溶解度与温度关系较为密切, 试图通过增加水温, 提高盐分的溶解度, 达到提高脱盐效率, 减少用水量, 节约水资源目的。为此用水样比为 5:1 的相同水量、而用不同温度的水冲洗油页岩, 其 EC 值的变化曲线详见图 5。从图 5 可以得出, 随着洗盐水温的升高, 洗盐后油页岩的 EC 值呈现出波动式降低趋势, 用 50℃ 水洗盐后油页岩的电导率最大为 0.58 mS/cm, 用 90℃ 水温洗盐后油页岩的电导率最低为 0.38 mS/cm。在水温 40℃~90℃ 范围内, 其 EC 值波动幅度为 0.2 mS/cm, 其原因可能在于随温度的增加一方面有助于盐分溶解, 另一方面温度影响了离子的活性, 导致基质电导率的波动性变化。用不同水温洗盐后油页岩的盐分残留量在 40℃ 时为 3.84 g/kg, 90℃ 降低到 1.26 g/kg, 在水温 40℃~90℃ 范围内油页岩脱盐率是持续增加, 在水温 90℃ 达到最高为 84% (见图 6)。

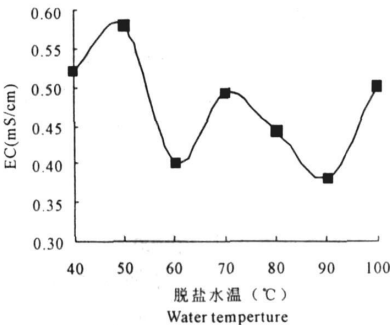


图 5 不同水温冲洗油页岩 EC 变化曲线

Fig.5 Change of EC under different water temperatures

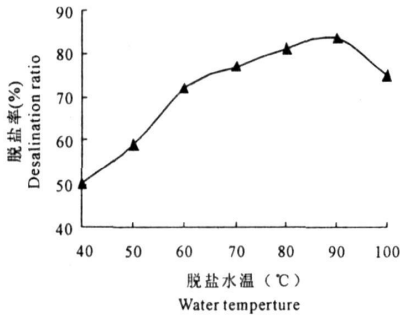


图 6 不同水温冲洗油页岩脱盐率变化曲线

Fig.6 Change of desalination ratio under different water temperatures

用相同的水量不同温度的水洗盐后油页岩的 pH 变化趋势见图 7。从图 7 可知,油页岩 pH 随着水温的增加而降低,变异幅度在 0.2 个单位以内。40℃温度水分处理后,油页岩 pH 为 6.58,90℃温度水分处理后,其 pH 为 6.40,100℃温度水分处理后,其 pH 为 6.41,变化幅度不明显。从油页岩 pH 的变化趋势不难看出,在 40℃到 100℃水温范围内对油页岩进行脱盐处理后,其酸碱度却在逐渐递减,而非随脱盐率增加而升高,其 pH 范围均在大部分栽培作物生长的适宜范围内。

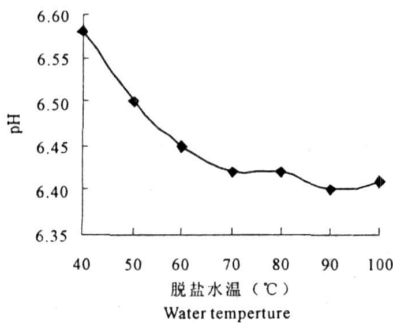


图 7 不同水温冲洗油页岩 pH 的变化

Fig.7 Change of pH under different water temperatures

不同水温洗盐后油页岩电导率、脱盐率和 pH 等变化特征应当归结于对其盐分离子活度影响情况。用热水洗盐过程中,对各盐基离子的溶解度影响程度有所不同,其脱盐率和 pH 也会随之有所变化。图 8 是用不同温度水冲洗油页岩后,其中 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 含量的变化过程图。由图 8 可以看出, Ca^{2+} 含量在 40℃~90℃ 范围内变化不明显,呈平缓降低的趋势,在 90℃ 时的钙的含量仅为 0.052 g/kg; Na^+ 含量随水温增大变化也不大,变化在 0.27 g/kg 至 0.34 g/kg 之间。而 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 则随着水温的升高波动性明显,油页岩种 SO_4^{2-} 在 70℃ 水处理后含量最高,为 0.48 g/kg,40℃ 含量最

低,为 0.24 g/kg。 Mg^{2+} 波动幅度较 SO_4^{2-} 大,50℃ 含量最高,为 0.44 g/kg,90℃ 含量最低,为 0.1 g/kg, SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 剧烈波动是导致油页岩中电导率波动和 pH 减小的主要原因,至于油页岩中 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 离子在不同温度水中变异性机理有待进一步探求。

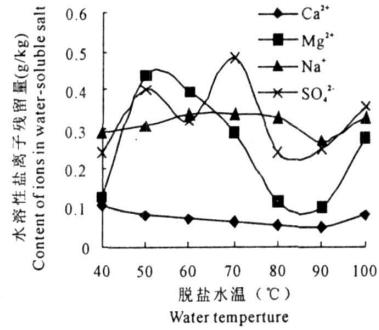


图 8 不同水温冲洗油页岩各水溶性盐的变化

Fig.8 Change of ions content in water-soluble salt under different water temperatures

3 结果与讨论

1) 试验表明有机矿藏油页岩中水溶性盐离子主要有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 等,依据其含量盐分离子由大到小依次是 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$,无 CO_3^{2-} ,其中硫酸根离子含量最高,达到 2.32 g/kg,占总盐分的 30.2%,其次是钠离子含量为 2.13 g/kg,占总盐分的 27.8%。水溶性总盐含量高达 7.69 g/kg,pH 值较小是直接影响到油页岩在农业中利用的障碍因素,当应用油页岩作为栽培基质时,必须进行脱盐处理和调整 pH。

2) 洗盐是消除盐分危害的一种有效方式,经过试验得出在常温条件下采用 5:1 的水样比就能使基质含盐量减少到 1.18 g/kg,脱盐率达到 85%,pH 值也提升到 6.33,基本能满足作物生长要求。

3) 在洗盐过程中,在相同范围内水溶性离子以 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 变化幅度较大。在 0:1 到 5:1 水土比范围内,油页岩中水溶性离子变化十分显著,其中, SO_4^{2-} 在 0:1 到 1:1 水土比范围内含量减少幅度明显大于其他水溶性离子,从 2.25 g/kg 降低到 0.51 g/kg。

4) 水温对于油页岩脱盐的效果也表现出随温度的提高脱盐率逐渐递增的规律性,但是,其基质 pH 值却随脱盐率增加而减小;在相同用水量情况下即水样比为 5:1 时,用常温水洗盐效果却比用高温

水效果好,分析其原因可能在于油页岩形成期间,有机质在沉积过程中对盐分产生了包蔽作用,影响了盐分的溶解性,导致测定结果比实际含盐量低。随着水温的提高,油页岩中有机质溶解,释放出了所包蔽的盐分,才使其 pH 降低,比较图 8 与图 4 可以得到启发。其真实情况与机理另文再做讨论。

参 考 文 献:

[1] 李 鹏,王益权,喻建波,等.陕西省泥炭油页岩草炭三种有机矿藏资源基本性状及农业利用的可行性分析[J].干旱地区农业研究,2007,25(6):198—199.
[2] 高会议,王益权,郭胜利,等.渭北泥炭资源在栽培基质中的应用研究[J].干旱地区农业研究,2009,27(1):26—31.
[3] 陈应泰,刘文斌.国外油页岩综合利用进展[J].地球科学进展,1992,7(2):48—50.
[4] 谢嘉霖,刘荣华,叶启芳,等.无土栽培基质电导率和 pH 值测

定条件的研究[J].安徽农业科学,2006,34(3):415—416.
[5] 卢 芸.采用电导法测定土壤中水溶性盐技术[J].土壤肥料,2007,9(2):22—23.
[6] 鲍士旦.土壤农化分析[M](第三版).北京:中国农业出版社,2000:178—200.
[7] И.И.利什特万,И.Т.科罗利.泥炭的基本性质及其测定方法[M].北京:科学出版社,1989.
[8] 杨建军,沈根祥,姚 政,等.灌水洗盐对设施农业中土壤养分的影响[J].上海农业学报,2004,20(2):63—66.
[9] 单巧玲,罗金华,夏玉琳.土壤水溶性盐离子测定中应注意的问题[J].宁夏农林科技,2003,(3):45—46.
[10] 陈 冰,蒋平安.不同灌水量对碱化土的影响[J].干旱区地理,2005,28(2):104—105.
[11] 行胜志,许正强,吴永华,等.盐性大白土淋溶洗盐技术研究[J].西北林学院学报,2005,20(2):90—92.
[12] 江胜德.现代园艺栽培介质选购与应用指南[M].北京:中国林业出版社,2006.

Oil shale culture mediums desalination technology and its effect

FU Yao-long¹, WANG Yong-jian¹, WANG Yi-quan^{1*}, YU Jian-bo^{1,2},
XU Hai¹, WANG Jin-gui¹

(1. College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;
2. Agricultural Department of Shaanxi Province, Xi'an, Shaanxi 710003, China)

Abstract: Oil shale deposits contain a large number of organic matter and mineral nutrients needed for crop growth, but a higher water-soluble salt content is a key barrier factor in agriculture or horticulture as cultivating substrate. Different desalination treatments (under water/sample ratio 0:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 10:1 and water temperature 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 100℃)were designed in the test, thereby achieving the desired effect. Through measuring oil shale pH, conductivity, the total amount of water-soluble salt and the composition of anion-cation (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) in different treatments, we wanted to find the proper fixed flushing and measures, also the rule of ions leaching. The results showed that; The efficiency of desalination was higher and water consumption was the lowest in the 5:1 ratio of water and soil treatment. After being desalinated, the pH of oil shale increased from 5.2 to 6.58, and its salt content reduced from 7.69 g/kg to 1.18 g/kg, with a desalination rate of 84.66%, and its salt content and pH had met the growth requirements of most cultivated crops; If increasing temperature of water properly, the effect of desalination would be better.

Keywords: oil shale; culture matrix; water-soluble ions; desalination ratio