电厂灰水排放对周边土壤化学组分的影响机理

孙亚乔,钱 会,段 磊
(长安大学环境科学与工程学院,陕西 西安 710054)

摘 要:以灞桥电厂灰水为研究对象,分析了电厂灰水排放对周围土壤化学成分的影响。结果表明:黄土比亚砂土对灰水的碱性具有较好的缓冲能力;亚砂土和黄土的主要阳离子(K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+})溶出/沉积存在明显的区别,其中亚砂土的主要阳离子均呈溶出状态,使可溶性物质溶失,亚砂土的渗透性得到提高,增加了地下水水质恶化的风险性;黄土中 Na^+、Mg^{2+} 表现为溶出,而 K^+、Ca^{2+} 则呈现沉积状态;灰水长期排放,易使物质在土壤中沉积,阻塞孔隙,降低土壤导水率,将对土壤的结构产生不良影响。造成黄土与亚砂土主要阳离子溶出/沉积的主要原因,是土-水系统中物质溶解/沉淀和阳离子交换作用综合作用的结果。

关键词:灰水;黄土;亚砂土;阳离子;溶出机制
中图分类号:S153.6 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7601(2010)01-0099-05

农业灌溉用水不足极大地限制了农业的发展。近年来在开发利用非优质水资源(微咸水、咸水、碱性水)进行灌溉方面,已取得不少经验,具有较好的开发利用前景[1]。非优质水灌溉虽然能够给农作物提供所需的水分,利于作物的生长,但长期的灌溉将改变土壤的结构,并影响土壤肥力[2,3]。目前,推广合理使用非优质水资源在水资源短缺地区是提高作物产量的重要途径之一。何凤鸣、吕凤山、郝志邦等分别对冲灰水灌溉农田进行了研究,分析了冲灰水用于农田灌溉的可行性,但冲灰水灌溉农田后对土壤化学组分的影响缺少深入研究[4~6]。本文利用西安灞桥电厂灰水进行浸泡实验,研究电厂灰水对周围土壤化学组分的影响,以期为农田生态环境保护和非优质水资源灌溉对地下水化学环境影响的防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

采取电厂周围0~1 m深度处黄土和亚砂土作为实验土样,样品去除杂质后自然风干,过筛。土壤中加入无 CO_2 水使液固比为5:1,搅拌混合均匀,平衡60 min后,用Lp115型pH计测得黄土pH为8.02,亚砂土pH值为7.74。

1.2 实验用水

在灞桥电厂排灰场分别在冲灰水入口、水灰场中段和冲灰水出口依次取水样3个(编号分别为HS-1、HS-2、HS-3)作为浸泡用水,灰水化学组分见表1。灰水中的 K^+、Na^+ 用TAS-990型原子吸收分光光度计测定,Cl^-、HCO_3^-、CO_3^{2-}、Ca^{2+}、Mg^{2+} 用常规的滴定法测定,SO_4^{2-} 用重量法进行测定,SiO_2 用721型分光光度计进行测定,在样品的测定过程中对每个样品做平行样。

1.3 浸泡实验

将上述排灰水分别与黄土和亚砂土以不同液固比(V_l/M_s=1:1,2:1,10:1,单位:ml/g)进行混合,充分搅拌均匀,静置60 min后过滤、测试,分析阳离子的溶出/沉积情况。

表1 灰水化学组分浓度(mg/L)

Table 1 The concentration of hydrochemical component

编号 Number	pH	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SiO_2
HS-1	9.25	45.19	33.76	8.12	99.65	5.70	6.88	48.10	3.85	18.08
HS-2	9.03	47.69	42.13	6.00	80.23	4.55	5.05	38.08	5.66	15.65
HS-3	8.96	49.64	48.87	4.59	67.45	3.66	4.26	36.12	6.35	11.36

收稿日期:2009-04-15
基金项目:国家自然科学基金资助项目(40772160)
作者简介:孙亚乔(1977—),女,浙江上虞人,博士,主要从事水文地球化学和生态环境研究。E-mail:sunyaqiao@126.com。

万方数据

2 结果与分析

2.1 灰水对土壤酸碱性的影响

当3种不同pH值的灰水分别对黄土和亚砂土进行浸泡后，所有浸出液的pH值均低于灰水。黄土浸出液的pH均值基本稳定，但普遍高于亚砂土浸出液的pH值；亚砂土浸出液pH值随着灰水pH值的增大，呈现出先增大后下降的变化趋势（见图1）。

与黄土和亚砂土pH的本底值相比，可以看出土壤对碱性具有很好的缓冲作用，当高碱性的水作用于土壤时，土壤在一定范围内能够降低浸出液的碱度，有利于作物的生长。从图1可以看出，不同碱性的灰水作用于土壤时，黄土浸出液的pH值变化幅度小于亚砂土的，说明黄土对碱度具有更好的缓冲作用。虽然灰水的pH值较高，但是浸泡土壤后的浸出液未超过pH=8.5这个碱化土壤的pH值临界值[7]。

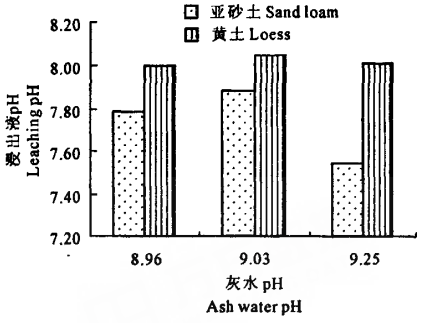

图1 浸出液pH均值随灰水pH值的变化

Fig.1 The change of pH in leaching with pH in ash water

2.2 灰水对土壤介质中主要阳离子溶出/沉积的影响

2.2.1 灰水对亚砂土中K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}溶出的影响 由于元素性质的差异，K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 4种元素对灰水的敏感性各不相同[8]，亚砂土浸出液K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}溶出量随灰水pH的值变化见图2。

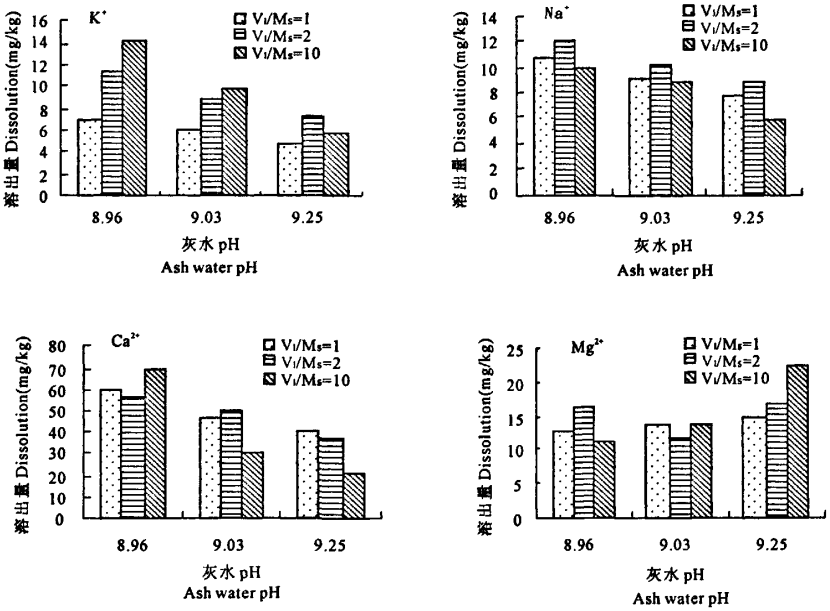

图2 亚砂土浸出液K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}溶出量随灰水pH值的变化

Fig.2 The change on dissolution of K^+, Na^+, Ca^{2+} and Mg^{2+} in sand loam leaching with pH in ash water

从图2可以看出，不同液固比（V_l/M_s）条件下，亚砂土与不同pH值的灰水混合时，K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 4种组分都有不同程度溶出，K^+、Na^+、Ca^{2+} 3种组分的溶出量随着pH值增加呈现下降趋势，而Mg^{2+}的溶出量随着pH值的增加呈上升趋势，与pH值对水化学组分的影响相比，液固比在1～10范围内对水化学组分的影响不甚明显。

亚砂土中4种组分溶出量的次序为Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+，在不同液固比条件下，Ca^{2+}的溶出量随pH值增大的降幅为最大，在pH值为8.96，液固比为10时达到最大溶出量为69.66 mg/kg，Ca^{2+}的最大溶出量是K^+最大溶出量的近5倍。Na^+、K^+最大溶出量分别为12.69 mg/kg、14.28 mg/kg。

万方数据

亚砂土在灰水的作用下大量可溶性物质溶出,不仅会增加亚砂土的渗透性,而且存在使地下水水质恶化的风险,形成劣质水灌溉—土壤可溶盐溶失—水质恶化—劣质水灌溉这一恶性循环,对农业的进一步发展构成威胁。

2.2.2　灰水对黄土中 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 溶出/沉积的影响　黄土浸出液中 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+} 溶出/沉积量变化与亚砂土浸出液存在明显差别。不同液固比条件下,黄土浸出液 Na^+、Mg^{2+} 溶出量和 K^+、Ca^{2+} 沉积量与灰水 pH 值关系见图 3 和图 4。

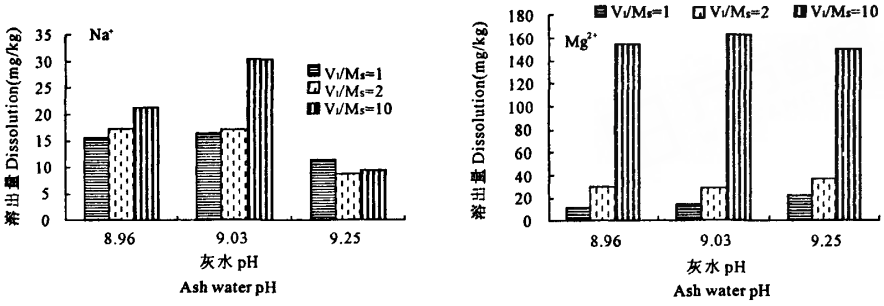

图 3　黄土浸出液 Na^+、Mg^{2+} 溶出量随灰水 pH 值的变化

Fig.3　The change on dissolution of Na^+ and Mg^{2+} in loess leaching with pH in ash water

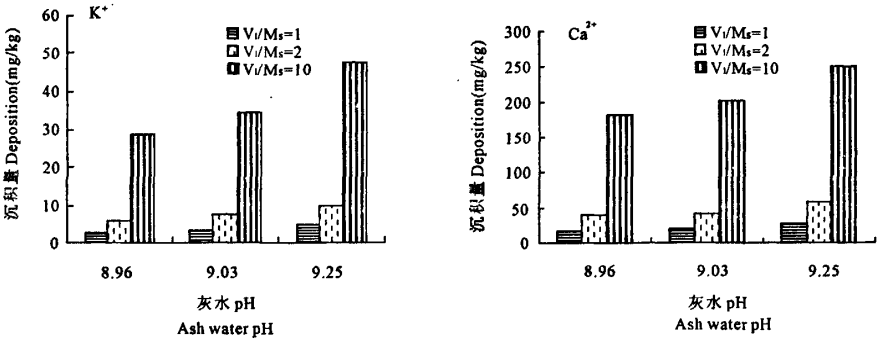

图 4　黄土浸出液 K^+、Ca^{2+} 沉积量随灰水 pH 值的变化

Fig.4　The change on deposition of K^+ and Ca^{2+} in loess leaching with pH in ash water

由图 3 可见,黄土与灰水混合时,Na^+、Mg^{2+} 有不同程度的溶出,且溶出量明显高于亚砂土,Na^+ 的最大溶出量为27.56 mg/kg,Mg^{2+} 的最大溶出量为 162.19 mg/kg。而 K^+、Ca^{2+} 在土壤中则形成不同程度的沉积(见图 4),沉积量随着液固比的增大而增加,Ca^{2+} 的沉积量远高于 K^+ 形成的沉积量,Ca^{2+} 的最大沉积量为 250.54 mg/kg,沉积量随着 pH 值的增大而增加,说明随着灰水 pH 值升高,K^+、Ca^{2+} 更易在土壤中沉积。

大量灰水的灌溉,使 K^+、Ca^{2+} 沉积在土壤中促进土壤板结的形成,降低土壤的渗透性,易形成次生盐渍化[9]。灰水与黄土作用后,黄土浸出液中 K^+、Ca^{2+} 的沉积量之和与 Na^+、Mg^{2+} 的溶出量之和进行比较分析:在液固比(V_l/M_s) = 1 时,K^+、Ca^{2+} 的沉积量之和低于 Na^+、Mg^{2+} 的溶出量之和;在液固比(V_l/M_s) > 1 时,K^+、Ca^{2+} 的沉积量之和高于 Na^+、Mg^{2+} 的溶出量之和。随着液固比增大,沉积量不断上升,说明灰水短期排放对黄土结构影响较小;而长期排放时,大量物质在土壤中沉积,易阻塞孔隙,降低土壤导水率,将对土壤的结构产生不良影响,使土壤性质恶化。

从图 3 和图 4 可以看出,随着液固比增大和 pH 值上升,Mg^{2+} 溶出量和 K^+、Ca^{2+} 沉积量随之增大,说明灰水与黄土相互作用时,黄土中含 Mg^{2+}、K^+、Ca^{2+} 矿物表现为溶解/沉淀作用为主。对 Na^+ 而言,在液固比(V_l/M_s)为 1 ~ 2 时和 pH 值为 8.96 ~ 9.03 时,黄土中含 Na^+ 矿物表现为溶解作用为主,在液固比(V_l/M_s)为 10 及 pH 值为9.25时,灰水与黄土相互作用时,对 Na^+ 浓度的影响不仅仅是含 Na^+ 矿物的溶解/沉淀作用,而且可能有阳离子交换作用参与其中。

万方数据

2.3 土壤中主要阳离子的溶出机制

灰水与不同土壤介质作用过程中，K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}的溶出/沉积可能是由水土系统中发生可溶盐溶解沉淀、离子交换吸附等水岩作用引起的[10,11]。

2.3.1 Na^+和K^+ 亚砂土和黄土分别与灰水混合过程后，浸出液的Na^+浓度普遍上升。短时间内浸出液Na^+浓度上升主要有两方面原因，其中之一是来自于易溶盐NaCl的溶解，还可能来源于阳离子交换作用，两种不同的Na^+来源反应式如下：

NaCl的溶解：$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (1)

阳离子交换作用：$Ca^{2+} + 2NaX \rightarrow CaX_2 + 2Na^+$ (2)

反应(1)和(2)都增加了溶液中Na^+浓度，使浸出液中$\gamma Na^+/\gamma Cl^-$当量比值（$\gamma Na^+/\gamma Cl^-$中Na^+、Cl^-分别为浸出液中浓度与灰水中浓度的差值）发生变化（见表2）。当$\gamma Na^+/\gamma Cl^- > 1$时，阳离子交换作用使$Ca^{2+}$被吸附，$Na^+$进入溶液；当$\gamma Na^+/\gamma Cl^- = 1$时，浸出液中$Na^+$源于NaCl的溶解；当$\gamma Na^+/\gamma Cl^- < 1$时，阳离子交换作用使$Na^+$被吸附，$Ca^{2+}$进入溶液。

表2 $\gamma Na^+/\gamma Cl^-$当量比值统计

Table 2 The numerical statement on equivalent proportion of $\gamma Na^+/\gamma Cl^-$

土壤类型 Soil type	$\gamma Na^+/\gamma Cl^-$	pH=9.25	pH=9.03	pH=8.96
亚砂土 Sand loam	>1	0	33%	33%
	<1	100%	67%	67%
黄土 Loess	>1	17%	17%	33%
	<1	83%	83%	67%

从表2可以看出，随着灰水pH值的减小，黄土和亚砂土浸出液中$\gamma Na^+/\gamma Cl^- > 1$的比值上升，而$\gamma Na^+/\gamma Cl^- < 1$的比值降低，说明低pH值的水溶液与土壤作用时，土壤中的Na^+更易离开固体进入溶液，使浸出液的Na^+浓度上升。高pH值灰水增加了Na^+在土壤中积累的趋势，土壤中Na^+的增加会引起土壤颗粒收缩、胶体分散，导致土壤孔隙的减少，影响土壤的渗透性[12]。

亚砂土浸出液中K^+浓度高于灰水，可能在亚砂土中存在少量KCl，KCl溶解使溶液中K^+浓度上升，见反应式(3)。由于黄土的粘土颗粒对K^+表现出强烈的化学吸附，使粘土颗粒上的负电荷达到饱和，因此黄土浸出液中的K^+浓度明显降低。

KCl的溶解：$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$ (3)

2.3.2 Ca^{2+}和Mg^{2+}

(1) 亚砂土

在亚砂土与灰水相互作用过程中，有多种反应可引起土壤中Ca^{2+}的溶出。其中石膏、方解石、白云石溶解和阳离子交换作用皆能引起溶液中Ca^{2+}浓度上升，其反应式如下：

石膏的溶解：$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$ (4)

方解石的溶解：$CaCO_3 + H_2O + CO_2(aq) \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$ (5)

白云石的溶解：$CaMg(CO_3)_2 + 2H_2O + 2CO_2(aq) \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^-$ (6)

阳离子交换作用：$CaX_2 + 2Na^+ \rightarrow 2NaX + Ca^{2+}$ (7)

亚砂土浸出液中SO_4^{2-}浓度高于灰水中SO_4^{2-}浓度，说明溶液中Ca^{2+}浓度上升反应(4)作出了一定贡献。pH=9.25灰水与亚砂土混合时，$\gamma Ca^{2+}/\gamma SO_4^{2-} < 1$，说明石膏溶解（公式5）形成的$Ca^{2+}$部分通过方解石沉淀或阳离子交换作用公式(2)离开溶液进入固体；pH=9.03和pH=8.96的灰水与亚砂土混合时，$\gamma Ca^{2+}/\gamma SO_4^{2-} > 1$，说明混合过程中不仅存在石膏的溶解，而且可能存在方解石、白云石的溶解作用（公式6、7），增加了溶液中的Ca^{2+}浓度。

白云石的溶解作用不仅使浸出液中Ca^{2+}浓度上升，而且浸出液中Mg^{2+}浓度也有所增加，pH值越高，土壤中的Mg^{2+}的溶出量越大，pH值越低，土壤中Mg^{2+}的溶出量越小。

(2) 黄土

黄土中硫酸盐的含量较少，通过测定可以看出仅少量石膏溶解形成Ca^{2+}，但黄土浸出液中Ca^{2+}浓度远低于灰水，说明有大量的Ca^{2+}离开溶液进入固体，并且随着pH值的升高逐渐增加。方解石的沉淀作用、$Na^+ - Ca^{2+}$交换和$Mg^{2+} - Ca^{2+}$交换作用使浸出液中Ca^{2+}浓度降低。

黄土浸出液中Mg^{2+}浓度明显高于灰水，由于仅极少石膏溶解，石膏溶解引起的去白云石化作用在此未起到作用，Mg^{2+}浓度上升主要表现为白云石的溶解作用和$Mg^{2+} - Ca^{2+}$交换作用（公式8）。

阳离子交换作用：$MgX - Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+} - CaX$ (8)

3 结论与讨论

1）亚砂土与灰水混合时，K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}4种组分都有不同程度溶出，4种组分溶出量的次序为$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$，亚砂土在灰水的作用下大量可溶性物质溶失，不仅会增加亚砂土的渗透性，

万方数据

而且存在使地下水水质恶化的风险,形成劣质水灌溉—土壤可溶盐溶失—水质恶化—劣质水灌溉这一恶性循环,对农业的进一步发展构成威胁。

2) 黄土与灰水混合时,Na^+、Mg^{2+}有不同程度的溶出,K^+、Ca^{2+}产生不同程度的沉积。长期排放灰水,使大量物质在土壤中沉积,易阻塞孔隙、降低土壤导水率,将对土壤的结构产生不良影响。

3) 可溶盐 NaCl、石膏、方解石、白云石的溶解作用和 $Na^+ - Ca^{2+}$离子交换作用使亚砂土中的 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+、K^+溶出;可溶盐 NaCl 溶解作用和 $Na^+ - Ca^{2+}$离子交换作用使黄土浸出液 Na^+上升,白云石的溶解作用和 $Mg^{2+} - Ca^{2+}$交换作用使浸出液 Mg^{2+}浓度明显上升。方解石的沉淀作用、$Na^+ - Ca^{2+}$和 $Mg^{2+} - Ca^{2+}$阳离子交换作用使 Ca^{2+}离开溶液进入固体,降低黄土浸出液中 Ca^{2+}的浓度。由于黄土的粘土颗粒对 K^+表现出强烈的化学吸附,降低黄土浸出液中的 K^+浓度。

4) 本文主要探讨了电厂灰水排放对周围土壤化学阳离子组分的影响,对阴离子组分如 SO_4^{2-}、Cl^-及重金属元素的影响作进一步的深入探讨,以更全面地了解冲灰水用于灌溉时对周边土壤的影响。

参 考 文 献:

[1] 陈梦熊,马凤山.中国地下水资源与环境[M].北京:地震出版社,2002.

[2] 李法虎,M.Benhur,R.Keren.劣质水灌溉对土壤盐碱化及作物产量的影响[J].农业工程学报,2003,19(1):63—66.

[3] 庞奖励,黄春长,孙根年.西安市污灌区土壤重金属含量及对西红柿影响研究[J].土壤与环境,2001,10(2):94—97.

[4] 何凤鸣,刘希波,董付林,等.电厂冲灰水浇地的研究[J].农业环境保护,1995,14(1):29—31.

[5] 郝志邦.冲灰水灌溉利用价值的分析研究[J].内蒙古电力技术,1996,(2):65—67.

[6] 吕凤山,吴云霞.冲灰水灌溉农田利用价值的分析[J].内蒙古农业科技,1998,(2):19—20.

[7] 陈效民,白　冰,黄德安.黄河三角洲海水灌溉对土壤盐碱化和导水率的影响[J].农业工程学报,2006,22(2):50—53.

[8] 刘　俐,周友亚,宋存义,等.模拟酸雨淋溶下红壤中盐基离子释放及缓冲机制研究[J].环境科学研究,2008,21(2):49—55.

[9] 肖振华,万洪富.灌溉水中对土壤水力性质和物理性质的影响[J].土壤学报,1998,35(3):359—366.

[10] 吴耀国,沈照理,钟佐燊,等.矿井水污染的地表水灌溉入渗过程中的水岩作用[J].煤田地质与勘探,2004,32(3):38—40.

[11] 李喜林,王来贵,韩　亮.废弃煤矿矿井水在煤岩体入渗过程中的水岩作用机理研究[J].水资源与水工程学报,2008,19(5):11—14.

[12] 王全九,徐益敏,王金栋,等.咸水与微咸水在农业灌溉中的应用[J].灌溉排水,2002,21(4):73—77.

The effect mechanism of discharge of the ash water from power plant on soil chemical component

SUN Ya-qiao, QIAN Hui, DUAN Lei

(*School of Environmental Science and Engineering, Chang' an University, Xi' an* 710054, *China*)

Abstract: A leaching experiment was conducted to investigate the effect mechanism of ash water from Baqiao power plant on the soil chemical component. The results show that the loess has better buffering than the sand loam. There are apparent different in dissolution/deposition of K^+, Na^+, Ca^{2+} and Mg^{2+} in loess and sand loam. The cation is dissolute from sand loam and the permeability of sand loam is increasing, so the pollution risk of groundwater is increasing. There are dissolution of Na^+, Mg^{2+} and deposition of K^+ and Ca^{2+} when the loess mixes with the alkaline water. The deposition will pond the pore, decrease the hydraulic conductivity, and affect the constitution of soil, if ash water is discharged for long time. The water - soils chemical action (dissolution/deposition, cation exchanging) is the main reason of the cation dissolution and deposition in loess and sand loam.

Keywords: ash water; loess; sand loam; cation; dissolution mechanism

万方数据